



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 659**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03727421 .4**
96 Fecha de presentación : **02.05.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1506242**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

54 Título: **Preparaciones acuosas de poliuretano.**

30 Prioridad: **13.05.2002 DE 102 21 220**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Treiber, Reinhard;**
Häberle, Karl;
Hörner, Klaus, Dieter;
Bingemann, Rudolf y
Hofer, Bruno

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 310 659 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).

ES 2 310 659 T3

DESCRIPCIÓN

Preparaciones acuosas de poliuretano.

5 Las dispersiones de poliuretano, que son empleadas para el recubrimiento de sustratos tales como, por ejemplo, la madera, los metales, los materiales sintéticos, los artículos textiles o el cuero, proporcionan, por regla general, películas polímeras de brillo elevado.

10 En algunas aplicaciones, por ejemplo en el caso del recubrimiento de cueros para el automóvil y de cueros para el tapizado, se requieren, sin embargo, recubrimientos con un grado de brillo tan bajo como se posible. Este bajo grado de brillo tampoco debe modificarse por rozamiento, como el que se produce durante el uso; es decir que el recubrimiento debe ser sometido a un repulido en la menor medida posible. Por otra parte, el recubrimiento no debe provocar ningún tipo de modificación de la tonalidad de color del sustrato; de este modo no debe agrisarse por ejemplo un cuero coloreado de negro debido al recubrimiento. La publicación EP 1072652 A2 describe dispersiones de poliuretano como agentes de recubrimiento con un diámetro medio de las partículas comprendido entre 20 y 1.000 nm para el recubrimiento de objetos de metal, de vidrio y de material sintético. No se ha divulgado el recubrimiento de cuero y tampoco se produciría un cuero mateado. La publicación DE-A1 4 016 713 describe mezclas de dispersiones de polímeros, que forman película por debajo de 70°C, con dispersiones de poliuretano-poliurea, que no forman película por debajo de 70°C, para la obtención de un recubrimiento mateado. El inconveniente de estas mezclas reside en que tienen que prepararse dos dispersiones diferentes para su obtención, lo cual significa un mayor coste de síntesis.

25 La publicación DE-A1 4 017 525 describe preparaciones acuosas de poliuretano, que contienen un poliuretano, que se obtiene a partir de, al menos, un diisocianato, que no presenta grupos laterales de ningún tipo y de, al menos, un diisocianato, que presenta, al menos, un grupo lateral. Sin embargo, los recubrimientos, que se obtienen con estas dispersiones, ya no cumplen las exigencias actuales en lo que se refiere a la posibilidad de llevar a cabo un repulido. Por otra parte las dispersiones, obtenidas de este modo, presentan problemas de estabilidad.

30 Así pues, la tarea de la invención consistía en proporcionar dispersiones de poliuretano, que cumpliesen las exigencias siguientes:

- los recubrimientos obtenidos a partir de las mismas deberían presentar un grado de brillo lo más bajo posible,
- 35 • el grado de brillo no debe modificarse esencialmente como consecuencia del rozamiento (ausencia de aptitud al repulido),
- la tonalidad del color del sustrato no debe modificarse esencialmente debido al recubrimiento,
- 40 • las propiedades citadas deben ser obtenidas mediante el empleo de una sola dispersión de poliuretano,
- los cueros, tratados con las dispersiones de poliuretano, deben presentar buenas propiedades mecánicas.

45 La tarea se resolvió mediante preparaciones acuosas de poliuretano, que contienen entre un 10 y un 60% en peso de, al menos, un poliuretano A, que está constituido por

- a) al menos un isocianato orgánico, que no presenta grupos alquilo laterales [monómero I],
- 50 b) en caso dado por, al menos, un isocianato orgánico que presenta, al menos, un grupo alquilo lateral [monómero II],
- c) por, al menos, un alcohol, divalente como mínimo, con un peso molecular promedio en número comprendido entre 400 y 6.000 [monómero III],
- 55 d) por, al menos un alcohol, divalente como mínimo, con un peso molecular promedio en número comprendido entre 62 y 399 [monómero IV],
- e) por, al menos un ácido carboxílico, que presente, al menos, un grupo hidroxilo [monómero V],
- 60 f) por ninguna, por una o por varias poliaminas que presenten, al menos, dos grupos >N-H [monómero VI],
- g) por ninguno, por uno o por varios compuestos que presenten, al menos, un grupo alcohólico OH y que presenten, al menos, un grupo >N-H [monómero VII] y
- 65 h) por ninguno, por uno o por varios poliéteralcoholes monovalentes [monómero VIII]

ES 2 310 659 T3

con la condición de que las cantidades de los monómeros I hasta VIII, incorporados, se dimensionen de tal manera, que la proporción equivalente $(-\text{OH} + >\text{N}-\text{H})/\text{NCO}$ tome para los monómeros incorporados,

monómeros III/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,1 y 0,75,

monómeros IV/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,2 y 0,8,

monómeros V/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,05 y 0,5,

monómeros VI/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,4,

monómeros VII/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,4,

monómeros VIII/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,2 y

para la suma de los monómeros III hasta VIII/monómeros (I + II) valores comprendidos entre 0,80 y 1,25, conteniendo la cantidad total, formada por los monómeros I y por los monómeros II, entre un 50 y un 100% en moles de monómeros I y estando presentes en forma iónica en la preparación acuosa, por kilogramo del poliuretano A, entre 50 y 2.000 mmoles de grupos carboxi de los monómeros V incorporados, y presentando las partículas de poliuretano, distribuidas en estado dispersado, un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 15 μm .

Por otra parte, la invención se refiere al procedimiento para la obtención de estas preparaciones como agentes de recubrimiento, de manera especial como recubrimientos que presentan un bajo grado de brillo así como una baja aptitud al repulido.

Como monómeros I, cuya estructura orgánica de base no presenta grupos alquilo laterales, entran en consideración los monoisocianatos, los diisocianatos o los poliisocianatos o mezclas de los mismos, siendo preferentes los diisocianatos alifáticos constituidos por el hexametildiiisocianato y por el 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano.

Como monómeros II, cuya estructura orgánica de base presenta, al menos, un grupo alquilo lateral, entran en consideración los monoisocianatos, los diisocianatos o los poliisocianatos o mezclas de los mismos, siendo preferentes los isocianatos tales como el trimetilhexanodiiisocianato, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), el 2,4-diiisocianatotolueno, el 2,6-diiisocianatotolueno, el tetrametilxililendiisocianato, así como los poliisocianatos derivados de los mismos, que presenten grupos de carbodiimida, de alofanato, de isocianurato, de uretano o de biuret. Son preferentes los diisocianatos, entre los cuales son especialmente preferentes los diisocianatos alifáticos, de manera especial el 1-isocianato 3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y son especialmente preferente los trimetilhexanodiiisocianatos. De manera preferente, los grupos alquilo laterales de los monómeros II contienen entre 1 y 3 átomos de carbono, de manera especialmente preferente contienen 1 átomo de carbono por cada grupo alquilo lateral.

Cuando se utilicen de manera concomitante monoisocianatos en los monómeros I o II, su proporción se dimensionará de manera preferente de tal manera que suponga respectivamente como máximo un 10% en moles de grupos isocianato con respecto a la cantidad total de los grupos isocianato contenidos en los monómeros I o bien II. De manera ventajosa, tanto los monómeros así como, también, los monómeros II presentan una funcionalidad NCO media con un valor de 2. Son especialmente ventajosas las mezclas de monómeros I y/o II, que estén constituidas de manera exclusiva por diisocianatos. De igual modo, la cantidad total formada por los monómeros I y II contiene, de manera preferente, entre un 50 y un 100, de manera especialmente preferente entre un 70 y un 100, de manera muy especialmente preferente por encima de un 90 hasta el 100 inclusive, de manera especial entre un 95 y un 100 y, de manera extraordinariamente preferente, un 100% en moles de los monómeros I.

Los monómeros III adecuados son, de manera especial, poliésterpolioles y poliéterpolioles divalentes o polivalentes, siendo preferentes los divalentes. Como poliésterpolioles entran en consideración, ante todo, los productos de reacción, en sí conocidos, de alcoholes polivalentes con ácidos carboxílicos polibásicos, empleándose en exceso los componentes alcohólicos. Los ácidos carboxílicos polibásicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática, heterocíclica o etilénicamente insaturada pudiendo portar así mismo, en caso dado, átomos de halógeno como substituyentes. Así mismo, en lugar de los ácidos carboxílicos polibásicos pueden esterificarse sus anhídridos. Como ejemplos de ácidos carboxílicos polibásicos de partida, adecuados, deben citarse: el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido trimelítico, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el anhídrido del ácido tetracloroftálico, el anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido del ácido glutárico, el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico o el ácido fumárico. Como alcoholes polivalentes, que son empleados en exceso, deben citarse:

El etanodiol-(1,2), el propanodiol-(1,2), el propanodiol-(1,3), el butanodiol-(1,2), el butanodiol-(1,3), el butanodiol-(1,4), el butenodiol-(1,4), el butinodiol-(1,4), el pentanodiol-(1,5) y sus isómeros de posición, el hexanodiol-(1,6), el octanodiol-(1,8), el 1,4-bishidroximetilciclohexano, el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, el 2-metil-1,3-propanodiol, la glicerina, el trimetilolpropano, el trimetiloletano, el hexanotriol-(1,2,6), el butanotriol-(1,2,4), el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el polietilenglicol con un peso molecular comprendido entre 378 y 900, de manera preferente comprendido entre 378 y 678, el poli-1,2-propilenglicol o el poli-1,3-propanodiol con un peso molecular comprendido entre 134 y 1.178, de manera preferente comprendido entre 134 y 888, el poli-THF con un peso mole-

ES 2 310 659 T3

cular comprendido entre 162 y 2.000, de manera preferente comprendido entre 378 y 1.458, de forma especialmente preferente comprendido entre 378 y 678.

5 Son preferentes los poliésterpolioles constituidos por dioles y por ácidos dicarboxílicos. De igual modo, son adecuados como poliésterpolioles los productos de adición de lactonas o bien de mezclas de lactonas sobre alcoholes divalentes, que son empleados como moléculas de partida. Ejemplos de lactonas preferentes son la ϵ -caprolactona, la β -propiolactona, la γ -butirolactona o la metil- ϵ -caprolactona.

10 Las moléculas de partida adecuadas son, de manera especial, los alcoholes divalentes, de bajo peso molecular, que han sido citados ya como componentes constituyentes para los poliésterpolioles.

15 Evidentemente son adecuados, también, como monómeros III, los poliéteres constituidos por los ácidos hidroxicarboxílicos. Por otra parte, son adecuados como monómeros los poliésteres constituidos por policarbonatos, como los que pueden ser obtenidos en exceso, por ejemplo, a partir de fosgeno o de carbonato de difenilo y de los alcoholes divalentes, de bajo peso molecular, citados como componentes constituyentes de los poliésterpolioles.

20 Como monómeros III, adecuados como poliéterpolioles, entran en consideración, de manera preferente, los poliéterdioles, como los que pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante enlace, catalizado con trifluoruro de boro, del óxido de etileno, del óxido de propileno, del óxido de butileno, del tetrahidrofurano, del óxido de estireno o de la epíclorhidrina consigo mismos o entre sí o mediante la adición de estos compuestos, individualmente o en mezcla, sobre componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos tales como el agua, los alcoholes polivalentes o las aminas tales como el etanodiol-(1,2), el propanodiol-(1,3), el 1,2-bis-(4-hidroxifenil)propano o el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano o la anilina. Por otra parte los monómeros III, que son empleados de manera preferente, son los poliéter-1,3-dioles, por ejemplo el trimetilolpropano alcoxilado en un grupo OH, cuya cadena de óxido de alquileo está cerrada con un resto alquilo, que contiene desde 1 hasta 18 átomos de carbono.

Los monómeros IV pueden ser alcoholes divalentes o polivalentes, entre los cuales son preferentes los divalentes.

30 Como monómeros IV entran en consideración, entre otros, los polioles de bajo peso molecular, que han sido citados como componentes constituyentes para los poliésterpolioles III, así como los alcoholes polivalentes tales como el trimetilolbutano, el trimetilolpropano, el trimetiloletano, el neopentilglicol, el éster de neopentilglicol del ácido hidroxipivalico, la pentaeritrita, el 2-etil-1,3-propanodiol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el 2-etil-1,3-hexanodiol, la glicerina, el ditrimetilpropano, la dipentaeritrita, la hidroquinona, el bisfenol A, el bisfenol F, el bisfenol B, el bisfenol, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, el 1,1-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol y el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodiol, el 1,3-ciclohexanodiol o el 1,4-ciclohexanodiol o los alcoholes sacáricos tales como la sorbita, la manita, el diglicerol, la treita, la eritrita, la adonita (la ribita), la arabita (la lixita), la xilita, la dulcita (la galactita), la maltita o la isomaltita. De manera preferente, se incorporarán en el poliuretano A los $1,\omega$ -dihidroxialcanos lineales, de manera especialmente preferente el butanodiol-(1,4) y el hexanodiol-(1,6). De manera especialmente preferente, tanto los monómeros III así como, también, los monómeros IV están constituidos de manera exclusiva por alcoholes divalentes. De manera ventajosa se dimensionarán las cantidades de los monómeros III y IV, que están incorporados al menos en un poliuretano A, de tal manera, que la proporción molar entre sus grupos OH alcohólicos (IV : III) se encuentre entre 1 y 8, de manera preferente entre 2 y 6.

45 Los ácidos carboxílicos, que presentan al menos un grupo hidroxilo (-OH) [monómero V] son aquellos compuestos que presenten al menos una, de manera preferente entre una y tres, de manera especialmente preferente entre una y dos y de manera muy especialmente preferente una función carboxi (-COOH) o sus formas aniónicas, con las que puedan asociarse uno o varios contraiones de cualquier tipo, por ejemplo Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} o Ba^{2+} . De igual modo, como contraión pueden estar asociados los iones amonio derivados del amoníaco o de las aminas, de manera especial de las aminas terciarias, o los iones de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, el amonio, el metilamonio, el dimetilamonio, el trimetilamonio, el etilamonio, el dietilamonio, el trietilamonio, el tributilamonio, el di-*iso*-propil-etil-amonio, el bencildimetilamonio, el monoetanolamonio, el dietanolamonio, el trietanolamonio, el hidroxietil-dimetilamonio, el hidroxietil-dietilamonio, el monopropanolamonio, el dipropanolamonio, el tripropanolamonio, el piperidinio, el piperazinio, el N,N'-dimetilpiperazinio, el morfolinio, el piridinio, el tetrametilamonio, el trietilmetilamonio, el 2-hidroxietil-trimetilamonio, el bis-(2-hidroxietil)-dimetilamonio, el tris-(2-hidroxietil)-metilamonio.

60 A título de contraión es preferente el amonio. Cuando estén presentes varios contraiones diferentes, la proporción de los iones amonio en los mismos estará comprendida entre un 50 y un 100% en moles, de manera especialmente preferente entre un 75 y un 100% en moles, de manera muy especialmente preferente entre un 90 y un 100 y, de manera especial, será del 100% en moles.

Los ácidos carboxílicos, que presentan, al menos, un grupo hidroxilo, pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, ramificados o no ramificados y, en caso dado, pueden estar substituidos.

65 Los monómeros V, que son especialmente preferentes, presentan entre 2 y 6 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferente presentan entre 3 y 5 y, de manera especial, entre 4 y 5.

ES 2 310 659 T3

Ejemplos de monómeros V son el ácido hidroxiaacético, el ácido tartárico, el ácido láctico, el ácido 3-hidroxipropiónico, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido dimetilolbutírico, el ácido trimetilolacético, el ácido hidroxipiválico o los ácidos sacáricos tales como el ácido glucónico, el ácido glucárico, el ácido glucurónico, el ácido galacturónico o el ácido múcico (el ácido galactárico), son preferentes el ácido láctico, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido dimetilolbutírico, el ácido trimetilolacético, el ácido hidroxipiválico y el ácido glucurónico, son especialmente preferentes el ácido láctico y el ácido dimetilolpropiónico y es muy especialmente preferente el ácido dimetilolpropiónico.

Los monómeros V pueden ser empleados, también, en forma de mezcla.

De manera preferente, las preparaciones de poliuretano, de conformidad con la invención, contienen poliuretanos A, en los cuales están ionizados entre 70 y 1.000 y, de manera especialmente preferente, entre 100 y 700 mmoles de los ácidos carboxílicos de los monómeros V incorporados, en la preparación acuosa por kilogramo de poliuretano A, es decir que se presentan en la forma aniónica.

Los monómeros VI presentan, de manera preferente, un peso molecular comprendido entre 32 y 500, de manera preferente comprendido entre 60 y 300. Se trata de manera exclusiva de poliaminas, que no presentan grupos amino terciarios. Ejemplos de los monómeros VI adecuados son las diaminas tales como el 1,2-diaminoetano, el 1,6-diaminohexano, la piperazina, la 2,5-dimetilpiperazina, el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), el 4,4'-di(aminociclohexil)-metano, el 1,4-diaminociclohexano, el 1,2-diaminopropano y el 1,3-diaminopropano, la hidrazina, el hidrato de hidrazina, las triaminas tal como la dietilentriamina o las tetraminas tal como el N,N'-bis-(3-aminopropil) 1,4-diaminobutano. Sin embargo, entran en consideración, así mismo, a título de monómeros VI las cetaminas, como las que han sido descritas en la publicación DE-B 27 25 589, las cetazinas, como las que han sido descritas en la publicación DE-B 28 11 148 y la publicación US-A 42 69 748, las sales de amina como las que han sido descritas en la publicación US-A 42 92 226 o las oxazolidinas, como las que han sido descritas en la publicación DE-B 27 32 131 y en la publicación US-A 41 92 937. En este caso se trata de poliaminas enmascaradas, a partir de las cuales se liberan, de manera intermedia, las poliaminas correspondientes, en presencia de agua.

De manera preferente, se emplearán, a título de monómeros VI, la etilendiamina, el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA) y el 4,4'-di(aminociclohexil)-metano, de manera especialmente preferente se empleará el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA).

La proporción equivalente (-OH + >N-H)/NCO está comprendida, de conformidad con la invención, para los monómeros empleados VI(I + II), entre 0 y 0,4, de manera preferente, está comprendida entre 0 y 0,2 y, de forma especialmente preferente, está comprendida entre 0,02 y 0,2.

De manera especial, entran en consideración a título de monómeros VII los aminoalcoholes tales como la etanolamina, la isopropanolamina, la metiletanolamina así como el aminoetoxietanol.

Los monómeros VIII presentan, de manera preferente, un peso molecular, promedio en número, comprendido entre 500 y 10.000, de manera especialmente preferente comprendido entre 1.000 y 5.000. Éstos pueden ser obtenidos, de manera usual, mediante la alcoxilación de moléculas de partida monovalentes de bajo peso molecular tales como el metanol, el etanol o el n-butanol, empleándose como agente de alcoxilación, de manera preferente, el óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno con otros óxidos de alquileo, especialmente el óxido de propileno. En el caso de una alcoxilación con mezclas de óxidos de alquileo éstos contendrán, de manera ventajosa, al menos un 40, de manera especialmente ventajosa, al menos, un 65% en moles de óxido de etileno. La proporción en peso de los monómeros VIII, con proporción a la cantidad total de los monómeros incorporados, no debe sobrepasar, de manera conveniente, el 10% en peso.

Otros ejemplos de los monómeros I hasta VIII, que son adecuados para la formación de los poliuretanos A, han sido descritos, por ejemplo, en la publicación High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, tomo 1, 1962, página 32 hasta 42, página 44 hasta 54 y tomo II, 1964, página 5 hasta 6 y página 198 hasta 199. De manera preferente, los poliuretanos A contienen incorporados únicamente aquellos monómeros I hasta VIII, que presenten dos grupos isocianato o dos grupos reactivos con los grupos isocianato. De manera ventajosa, se incorporarán los monómeros I hasta VIII en el poliuretano A, al menos único, en cantidades tales, que el número total de grupos isocianato corresponda aproximadamente al número total equivalente de grupos hidroxilo y de grupos amino, que son reactivos con los grupos isocianato. De manera preferente, la proporción equivalente está comprendida entre 0,9 y 1,11 y, de manera especialmente preferente, está comprendida entre 0,95 y 1,05.

La obtención de las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, se lleva a cabo, de manera conveniente, de tal manera que los monómeros I hasta V así como, en caso dado, los monómeros VII y VIII se hacen reaccionar en fusión o en presencia de un disolvente inerte, miscible con el agua, tal como la acetona, el tetrahidrofurano, la butanona, la dietilcetona, los carbonatos cíclicos o de cadena abierta o la N-metilpirrolidona, a temperaturas comprendidas entre 20 y 160, de manera preferente comprendidas entre 50 y 100°C, estando comprendido el tiempo necesario para la reacción, usualmente, entre 2 y 10 horas. La reacción puede ser acelerada mediante el empleo concomitante de sustancias catalíticamente activas, conocidas en sí mismas, tales como el dilaurato de dibutilestaño, el octoato de estaño(II) o el 1,4-diazobis(2,2,2)-octano, normalmente en cantidades comprendidas entre 10 y 100 ppm, referido a la mezcla de la reacción exenta de disolventes. A continuación se diluye, en caso dado,

ES 2 310 659 T3

con un disolvente miscible con agua, se ionizan, en caso dado, los grupos ionógenos de los monómeros V mediante neutralización, se añade agua y, en caso dado, se introducen, bajo agitación, los monómeros VI. De manera usual, se eliminan por destilación, a continuación, los disolventes orgánicos, que han sido empleados de manera concomitante en caso dado, motivo por el cual son preferentes aquellos disolventes, cuyo punto de ebullición se encuentre por debajo
5 del punto de ebullición del agua. Cuando se incorporen, de manera concomitante, los monómeros VI en el poliuretano A, se llevará a cabo su adición a la mezcla de la reacción acuosa, que contiene el poliuretano, que está constituido por los monómeros restantes, de manera preferente mediante introducción bajo agitación a temperaturas comprendidas entre 20 y 50°C. En caso dado, pueden aportarse los monómeros VI también como paso previo a la dispersión con agua.

10 La cantidad de agua aportada se dimensionará, de manera usual, de tal manera que las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, presenten un contenido en materia sólida comprendido entre el 10 y el 80% en peso. Los poliuretanos, que están contenidos en las preparaciones, presentan, independientemente de los representantes, que no son solubles en la N,N-dimetilformamida (DMF), un valor K en DMF que está comprendido,
15 por regla general, entre 20 y 80. El valor K es un índice de viscosidad relativa, que se determina en analogía con la norma DIN 53 726 a 23°C.

20 Éste contiene la velocidad de flujo de una solución del poliuretano al 1% en peso en DMF, con proporción a la velocidad de flujo de la DMF pura y caracteriza el peso molecular medio del poliuretano.

25 En la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano se lleva a cabo la reacción de adición, es decir la conversión de los monómeros individuales entre sí, frecuentemente bajo el empleo de catalizadores. En este caso, se han acreditado de una manera especialmente buena los compuestos orgánicos del estaño tales como, por ejemplo, el dilaurato de dibutilestaño o el octanoato de estaño-(II). Sin embargo, se sabe que tales compuestos orgánicos del estaño, presentan, entre otras cosas, una elevada toxicidad y que se enriquecen de una manera indeseada en el medio ambiente debido a su mala degradabilidad. Los compuestos de diorganilo del estaño, que son empleados de manera usual, ciertamente son menos peligrosos que los compuestos de triorganilo del estaño citados, sin embargo los preparados de compuestos de diorganilo del estaño, adquiribles en el comercio, contienen siempre también ciertas proporciones de compuestos de triorganilo del estaño como consecuencia de su obtención especial. Así mismo, se emplean también como catalizadores, de manera alternativa, otros compuestos organometálicos, es decir aquellos con, al menos, un enlace covalente metal-carbono, por ejemplo los organilos de bismuto.

De conformidad con la invención se desiste, de manera preferente, a la catálisis de tales organilos metálicos.

35 La poliadición de los monómeros, que han sido citados precedentemente, para la obtención de la preparación de poliuretano, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo, de manera especialmente preferente, en presencia de sales de cesio, como se ha descrito en la solicitud de patente alemana anterior con el número de expediente 10161156.0 de fecha 12.12.2001. Las sales de cesio preferentes en este caso son compuestos, en los que se empleen los aniones siguientes: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, significando n números comprendidos entre 1 y 20.

40 Son especialmente preferentes en este caso los carboxilatos de cesio, en los cuales el anión corresponda a las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ estando comprendido n entre 1 y 20. Las sales de cesio, que son muy especialmente preferentes, presentan como aniones monocarboxilatos de la fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, significando n números comprendidos entre 1 y 20. En este caso deben citarse de manera especial el formiato, el acetato, el propionato, el hexanoato y el 2-etilhexanoato.

45 Las sales de cesio se emplean en cantidades comprendidas entre 0,01 y 10 mmoles de sal de cesio por kg de carga exenta de disolvente. De manera preferente, se emplean en cantidades comprendidas entre 0,05 y 2 mmoles de sal de cesio por kg de carga exenta de disolvente.

50 Las sales de cesio pueden aportarse a la carga en forma sólida, pero se aportan de manera preferente en forma disuelta. Como disolventes son adecuados los disolventes apróticos, polares, o incluso los disolventes próticos. Además del agua son especialmente preferentes también los alcoholes; son muy especialmente preferentes los polioles, como los que se utilizan también en otro caso como constituyentes para los poliuretanos, tales como por ejemplo los etanodiolos, los propanodiolos y los butanodiolos. El empleo de las sales de cesio permite conducir la poliadición bajo condiciones usuales.

55 A continuación de la conversión para la formación del polímero, se lleva a cabo, de manera preferente, una neutralización hasta el grado de neutralización que ha sido indicado precedentemente, en analogía con el procedimiento, que ha sido descrito en la solicitud de patente alemana anterior con el número de expediente 10127208,1 con fecha 5.6.2001. El amoníaco es especialmente adecuado para esta finalidad.

60 El contenido en COO⁻ NH₄⁺, tras la neutralización, debería encontrarse en este caso, por ejemplo, entre 50 y 2.000 mmoles, de manera preferente entre 100 y 600 mmoles/kg, de manera especialmente preferente entre 200 y 500 y, de manera muy especialmente preferente, entre 250 y 500 mmoles/kg.

ES 2 310 659 T3

Tras la neutralización se lleva a cabo a continuación una dispersión con agua y, en caso dado, se elimina el disolvente por destilación. Mediante la adición de agua y la eliminación subsiguiente del disolvente por destilación puede ajustarse, de manera especial, la concentración deseada en materia sólida.

5 Mediante la elección especial de las materias primas y mediante su proporción cuantitativa, las preparaciones de poliuretano, de conformidad con la invención, contienen partículas insolubles en la matriz de poliuretano, cuyo diámetro medio se encuentra comprendido entre 2 y 15, de manera muy especialmente preferente entre 3 y 10 y, de manera especial, entre 3 y 7 μm .

10 Las dispersiones acuosas de poliuretano, que contienen partículas con mayores diámetros de las partículas, no son estables y presentan sobre el cuero un tacto rugoso; los diámetros menores de las partículas no presentan un efecto mateador.

15 Las dispersiones de poliuretano pueden contener productos auxiliares y aditivos usuales en el comercio, tales como agentes propulsores, desespumantes, emulsionantes, agentes espesantes, reticulantes y agentes tixotrópicos, tintes, tales como colorantes y pigmentos.

Las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, son adecuadas, de manera ventajosa, como agentes aglutinantes para masas destinadas a recubrimientos, cuando sean deseables recubrimientos con un brillo superficial reducido por motivos industriales o estéticos. Los substratos adecuados son los artículos textiles, el cuero, el metal, el material sintético, el vidrio, la madera, el papel o el cartón, siendo los substratos preferentes los artículos textiles y el cuero, siendo especialmente preferente el cuero. De manera llamativa, los recubrimientos que pueden ser obtenidos mediante el empleo de las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, como agentes aglutinantes, presentan, además de un brillo reducido, una elevada resistencia al desgaste por rozamiento, una elevada estabilidad frente al agua, una elevada elasticidad, una baja aptitud al repulido, una elevada intensidad de color y un agradable tacto caliente, suave ("untuoso"). Las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, son adecuadas, de una manera especialmente ventajosa, por lo tanto como agentes aglutinantes para recubrimientos obturadores sobre el cuero, que pueden haber sido tratados previamente con agentes de fondo usuales en el comercio, de manera especial cueros para el automóvil y cueros para el tapizado. Las preparaciones acuosas, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas en este caso por sí solas o en mezcla con otros agentes aglutinantes así como con otros agentes auxiliares usuales. Mediante la mezcla con otros agentes aglutinantes, por ejemplo con otras dispersiones de poliuretano, puede ajustarse el grado de brillo hasta un nivel deseado. Éstas pueden aplicarse sobre los objetos mediante atomización, por inyección, por regado, mediante aplicación con rasqueta, por impregnación o en forma de una película y pueden secarse, a continuación. De manera conveniente, se aplicarán las preparaciones acuosas, de conformidad con la invención, con un contenido en materia sólida comprendido entre un 10 y un 75, de manera preferente comprendido entre un 20 y un 65% en peso y con una viscosidad comprendida entre 10 y 1.500 m-Pas (medida a una temperatura de 20°C y con una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹).

40 De igual modo, es posible el empleo de las preparaciones acuosas de poliuretano, de conformidad con la invención, como agentes aglutinantes en recubrimientos de fondo.

Los recubrimientos, que pueden ser obtenidos con las preparaciones de poliuretano, de conformidad con la invención, se caracterizan por una baja aptitud al repulido y por un tacto agradable, caliente, suave ("untuoso").

45 Las indicaciones dadas en ppm y en porcentaje, empleadas en esta descripción, se refieren, en tanto en cuanto no se diga otra cosa, a los porcentajes en peso y a las ppm en peso.

50 Ejemplos

Ejemplo comparativo

55 Se hizo reaccionar durante 3 horas, a 70°C, una mezcla formada por 394 kg de un poliésterdiol constituido por ácido adípico, neopentilglicol y hexanodiol-(1,6) (índice de hidroxilo 56 según la norma DIN 53 240), 90 kg de butanodiol-(1,4), 0,1 kg de dilaurato de dibutilestano, 72,5 kg de 1-isocianato-3,3,3-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 258,2 kg de 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano. A continuación se diluyó con 1.000 kg de acetona y se enfrió hasta 50°C. A continuación, se introdujeron bajo agitación, a 50°C, 48 kg de una solución acuosa al 40% en peso de la sal de Na del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y 1.250 kg de agua. Tras la eliminación por destilación de la acetona se obtuvo una preparación acuosa de poliuretano al 40% en peso aproximadamente.

La dispersión mostró, tras almacenamiento durante cuatro semanas, un sedimento grueso, que ya no pudo distribuirse de manera homogénea mediante la aplicación de sacudidas o por agitación.

65 1. Obtención de una preparación de poliuretano de conformidad con la invención ZI

Se llevaron a 80°C, bajo agitación, en un matraz con agitador con refrigerador RiSckfZuss y termómetro, 400 g (0,20 moles) de politetrahidrofurano con un índice de OH de 56, 40,2 g (0,30 moles) de ácido dimetilolpropiónico y

ES 2 310 659 T3

100 g de butanona. Se añadieron a la carga anterior, de un solo golpe, 168 g (1,00 moles) de hexametildiisocianato (HDI). Al cabo de 15 minutos se añadieron a la carga 47,2 g (0,40 moles) de hexanodiol-1,6, calentado a 45°C. Al cabo de 15 minutos se aportaron 70 g de acetona y se agitó a 80°C durante otros 200 minutos. En este caso se redujo la viscosidad creciente mediante la adición sucesiva, en primer lugar, de 200 g en total de butanona, a continuación de 200 g en total de acetona. Al cabo de 210 minutos, desde la adición del hexanodiol, se diluyó con otros 500 g de acetona y se enfrió a 30°C. El contenido en NCO de la solución diluida se determinó con un valor del 0,49% en peso (calculado: 0,49% en peso). A continuación se añadieron 17,0 g (0,1 moles) de isoforonadiamina (IPDA) y se agitó durante 60 minutos a 30°C. Tras la adición de una solución de 18 g de amoníaco acuoso al 25%, en 80 g de agua, se llevó a cabo una dispersión mediante la adición de 1.300 g de agua y se eliminaron en vacío, por destilación, la acetona y la butanona.

Se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido en materia sólida del 33% en peso.

Así mismo, la dispersión mostró por almacenamiento durante cuatro semanas, únicamente un pequeño sedimento, que pudo distribuirse fácilmente de nuevo, de manera homogénea, mediante la aplicación de sacudidas o de agitación.

Una película delgada, que se había extendido sobre un portaobjetos, mostró bajo el microscopio óptico, partículas cuyo diámetro medio se midió con un valor de 6 μm aproximadamente.

2. Aplicación de los PUD de conformidad con la invención como agentes aglutinantes para recubrimientos

a) se aplicó una capa de fondo sobre cuero "crust" para automóviles con una capa de fondo, usual en el comercio, constituida por 250 g de agua, 150 g de Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g de Luron® Mattierung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g de Lepton® Filler CEN (BASFAG, Ludwigshafen), 50 g de Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g de Corialgrund® DN (BASFAG, Ludwigshafen), 250 g de Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen) y 50 g de Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) (cantidad aplicada: 1 cruz mediante aplicación por pulverización), se secó, se llevó a cabo un gofrado a 80°C con 200 bares durante 1,5 segundos y se batanó en seco durante 3 horas.

Como color de cobertura se aplicó, mediante aplicación por inyección, una mezcla constituida por 300 g de agua, 150 g de Lepton® Schwarz N (BASFAG, Ludwigshafen), 100 g de Luron Mattierung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g de Lepton® Filler CEN (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g de Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g de Corialgrund® DN (BASF AG, Ludwigshafen), 250 g de Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g de Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) y 30 g de Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) (cantidad aplicada: 1 cruz).

A continuación se aplicó, mediante aplicación por pulverización, una mezcla constituida por 380 g de agua, 10 g de Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 40 g de Lepton® Wachs WA (BASF AG, Ludwigshafen), 60 g de Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) y 500 g de Z1 (BASF AG, Ludwigshafen), en la que se había ajustado la viscosidad con Lepton® Paste VL (BASF AG, Ludwigshafen) a un tiempo de descarga de 25 segundos en la copa DIN de 4 mm a 23°C según la norma DIN 53211 (cantidad aplicada: 2 cruces, secado intermedio y secado final a 80°C en el canal de secado).

Solidez al rozamiento según IUF 450 (DIN EN ISO 11640), cuero húmedo: ausencia de deterioro al cabo de 500 procesos.

Solidez al rozamiento según IFU 450, cuero seco: ausencia de deterioro al cabo de 2.000 procesos.

Resistencia al hinchamiento, vellón seco según IUF 450: ausencia de deterioro al cabo de 2.000 procesos.

Solidez al rozamiento con gasolina según IUF 450: ausencia de deterioro y ausencia de decoloración al cabo de 10 rozamientos.

Resistencia al plegado de larga duración según IUP20 (DIN EN 13334):

cuero seco: ausencia de deterioro al cabo de 100.000 procesos,

cuero húmedo: ausencia de deterioro al cabo de 20.000 procesos,

a -10°C: ausencia de deterioro al cabo de 30.000 procesos.

Ensayo Taber CS 10 (carga de 1.000 g) (DIN 53109): ausencia de deterioro al cabo de 1.000 vueltas.

Tras evaluación a simple vista no pudo observarse una aptitud al repulido de ningún tipo al cabo de 2.000 rozamientos en seco.

ES 2 310 659 T3

- b) Se aplicó una capa de fondo sobre cuero “crust” para el automóvil con una capa de fondo, usual en el comercio, constituida por 350 g de agua, 120 g de Lepton® Schwarz N, 200 g de Lepton® Filler CEN, 250 g de Corialgrund® BAN, y 150 g de Astacin® Finish SUSI TF (cantidad aplicada: 20 g de masa seca/m²).

5 A continuación se aplicó una mezcla formada por 157 g de agua, 3 g de Lepton® Wachs WA, 18 g de Astacin® Härter CN y 122 g de Z1 (2 g húmedo/DIN A4), a 80°C durante 5 minutos en el armario con circulación de aire, se aplicó de nuevo la misma cantidad de la mezcla y se secó otra vez.

Se obtuvo un cuero recubierto con las siguientes propiedades:

10

Grado de brillo 20°: 0,1 60°: 0,5 85°: 0,4

medido con un dispositivo para la medición del brillo REFO 3D de la firma Lange según las instrucciones de uso.

15

Para la evaluación de la aptitud al repulido se midió el grado de brillo de la huella de rozamiento según IUF 450 al cabo de 2.000 procesos sobre el cuero secado.

20

Grado de brillo al cabo de 2.000 rozamientos: 60°: 0,5 85°: 0,6.

Tal como puede observarse, la preparación de poliuretano, de conformidad con la invención, no solamente era adecuada en lo que se refiere a las propiedades mecánicas, sino que también era adecuada de manera excelente para el recubrimiento del cuero en lo que se refiere a la aptitud al repulido.

25

Se pudieron obtener acabados que no podían ser repulidos, extremadamente fuertes con un negro intenso excelente.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 310 659 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Preparaciones acuosas de poliuretano, que contienen entre un 10 y un 60% en peso de, al menos, un poliuretano A, que está constituido por

- a) al menos un isocianato orgánico, que no presenta grupos alquilo laterales [monómero I],
- 10 b) en caso dado por, al menos, un isocianato orgánico que presenta, al menos, un grupo alquilo lateral [monómero II],
- c) por, al menos, un alcohol, divalente como mínimo, con un peso molecular promedio en número comprendido entre 400 y 6.000 [monómero III],
- 15 d) por, al menos un alcohol, divalente como mínimo, con un peso molecular promedio en número comprendido entre 62 y 399 [monómero IV],
- e) por, al menos un ácido carboxílico, que presente, al menos, un grupo hidroxilo [monómero V],
- 20 f) por ninguna, por una o por varias poliaminas que presenten, al menos, dos grupos >N-H [monómero VI],
- g) por ninguno, por uno o por varios compuestos que presenten, al menos, un grupo alcohólico OH y que presenten, al menos, un grupo >N-H [monómero VII] y
- 25 h) por ninguno, por uno o por varios poliéteralcoholes monovalentes [monómero VIII]

con la condición de que las cantidades de los monómeros I hasta VIII, incorporados, se dimensionen de tal manera, que la proporción equivalente (-OH + >N-H)/NCO tome para los monómeros incorporados,

30 monómeros III/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,1 y 0,75,

monómeros IV/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,2 y 0,8,

35 monómeros V/monómeros I + II valores comprendidos entre 0,05 y 0,5,

monómeros VI/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,4,

40 monómeros VII/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,4,

monómeros VIII/monómeros I + II valores comprendidos entre 0 y 0,2 y

para la suma de los monómeros III hasta VIII/monómeros (I + II) valores comprendidos entre 0,80 y 1,25, conteniendo la cantidad total, formada por los monómeros I y por los monómeros II, entre un 50 y un 100% en moles de monómeros I y estando presentes en forma iónica en la preparación acuosa, por kilogramo del poliuretano A, entre 50 y 2.000 mmoles de grupos carboxi de los monómeros V incorporados, y presentando las partículas de poliuretano, distribuidas en estado dispersado, un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 15 μm .

50 2. Preparaciones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el monómero I se elige entre el hexametildiisocianato (HDI) y el 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano.

3. Preparaciones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas** porque la cantidad total de monómeros I y II contiene por encima de un 90 hasta un 100% en moles inclusive de monómeros I.

55 4. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque el monómero V se elige entre el ácido láctico, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido dimetilolbutírico, el ácido trimetilolacético, el ácido hidroxipiválico y el ácido glucurónico.

60 5. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque el monómero V se elige entre el ácido láctico y el ácido dimetilolpropiónico.

6. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque el monómero V es el ácido dimetilolpropiónico.

65 7. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque el monómero VI se elige entre la etilendiamina, el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y el 4,4'-di(amino-ciclohexil)-metano.

ES 2 310 659 T3

8. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque el monómero VI es el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

5 9. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque la proporción equivalente >N-H/NCO para los monómeros VI/monómeros (I + II) está comprendida entre 0,02 y 0,4.

10. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque como contraión de los grupos carboxi de los monómeros V, incorporados, está presente el amonio NH_4^+ .

10 11. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque la conversión de los monómeros se lleva a cabo en ausencia de organilos metálicos.

15 12. Preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes, que pueden ser obtenidas mediante la reacción de los monómeros en presencia de una sal de cesio.

13. Empleo de las preparaciones acuosas de poliuretano según una de las reivindicaciones precedentes para el recubrimiento de artículos textiles, de cuero, de metal, de material sintético, de vidrio, de madera, de papel o de cartón.

20 14. Artículos textiles, cuero, metal, material sintético, vidrio, madera, papel o cartón, recubiertos con una preparación acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 12.

25

30

35

40

45

50

55

60

65