



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 697-Sp.

419899

Int. Cl. ² : 832B / D06N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DE SUSTRATOS TEXTILES

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de sustratos textiles con capas de cobertura y de adhesión de elastómeros de poliuretano-úrea alifáticos, esencialmente lineales, segmentados, a base de poliuretano,

5. que se han disuelto en disolventes poco polares de volatilidad

419899

- 2 -



relativamente fácil, fisiológicamente compatibles. Los productos se pueden emplear, por ejemplo, como cuero sintético.

Ya se conoce, desde hace tiempo, el recubrir textiles, tales como tejidos, tricotados y vellones con soluciones de poliéster-uretanos según el procedimiento directo o de inversión. Los materiales, así obtenidos, se emplean para la fabricación de prendas de vestir, tapicería, bolsos, zapatos, lonas para tiendas, toldos y muchos otros artículos.

Al más antiguo estado de la técnica pertenece en el recubrimiento de los textiles el empleo de los así llamados poliéster-uretanos de 2 componentes. Las soluciones de los productos de reacción de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, esencialmente lineales, por ejemplo, dihidroxipoliésteres y diisocianatos aromáticos en éster acético u otros disolventes inertes a los grupos NCO, se aplican después de agregar isocianatos polifuncionales como reticuladores y compuestos que aceleran la reacción de adición de NCO, por ejemplo, mediante un dispositivo de aplicación por rasqueta, sobre sustratos textiles. Por calentamiento se evapora el disolvente y se provoca la reacción de reticulación en la película de poliéster-uretano. La solución de poliéster-uretano mezclada con el reticulador y el acelerador tiene sin embargo una estabilidad al almacenamiento muy limitada (tiempo de procesamiento); se ha de elaborar, por lo general, en el transcurso de como máximo un día.

Al estado de la técnica pertenecen también los así llamados poliuretanos de un componente. Estos se obtienen por reacción de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular por ejemplo, dihidroxipoliésteres o dihidroxipoliésteres, en mezcla con glicoles, tales como etilenglicol o butandiol-1,4,

419899

- 3 -



- con diisocianatos aromáticos, preferentemente 4,4'-difenilmeta
ndiisocianato. Estos poliuretanos esencialmente lineales, ob-
tenibles en fusión o en solución, solamente se pueden elaborar
a partir de dimetilformamida u otros compuestos altamente pola-
res debido a su difícil solubilidad, por ejemplo, dimetilaceta-
5. mida ó N-metilpirrolidona. Las soluciones de los poliéster-
uretanos de un componente poseen un tiempo de procesamiento
prácticamente ilimitado, pues el proceso formador de la pelícu-
la se compone solamente del proceso físico de la evaporación
10. del disolvente; contrario a los poliéster-uretanos de 2 compo-
nentes no va acompañado de ninguna reacción química. Una des-
ventaja decisiva de los poliuretanos de un componente hasta aho-
ra conocidos es, sin embargo, la molesta necesidad de emplear
disolventes perjudiciales para la salud, contaminadores del am-
15. biente y costosos.

- Los elastómeros de poliuretano empleados según el
actual estado de la técnica para fines de recubrimiento a base
de dihidroxi-poliésteres originan una disociación más o menos
pronunciada de los recubrimientos textiles o bien cueros sinté-
20. ticos bajo condiciones hidrolíticas. Los productos son, por
lo tanto, muy sensibles a la humedad del aire, almacenamiento
en agua y a los efectos de los agentes ácidos o alcalinos a
temperatura normal o más elevada. Empleando en su lugar poli-
ésteres, tales como dihidroxi-politetrametilenéter, como elemen-
25. tos de constitución de los segmentos blandos en los elastóme-
ros de poliuretano, se obtienen polímeros que son sensibles a
la luz y al oxígeno, ante todo cuando se presentan en capas
delgadas. Solamente mediante el empleo de aditivos relativa-
mente costosos de agentes protectores contra la luz y antioxi-
30. dantes se pueden inhibir estos defectos de los poliéster-poliu-

419899

- 4 -



retanos a una medida prácticamente soportable.

- Además de su sensibilidad hidrolítica y el reducido tiempo de procesamiento, los poliuretanos de dos componentes conocidos tienen además la desventaja de una reducida estabilidad a la luz: debido al contenido en grupos aromáticos (provenientes del componente diisocianato) amarillean los recubrimientos bajo la luz y son disociados, lo que se expresa en unos valores de resistencia mecánica más reducidos.
- 5.

- También los poliuretanos de un componente constituidos a base de diisocianatos aromáticos, tienen reducida estabilidad a la luz y una solidez a la luz relativamente reducida.
- 10.

- Pertenecen al nuevo estado de la técnica los poliuretano-úreas de un componente que se obtienen en solución de compuestos polihidroxílicos, por ejemplo, dihidroxipoliésteres, diisocianatos alifáticos, especialmente cicloalifáticos y diaminas alifáticas, preferentemente cicloalifáticas como prolongadores de cadena.
- 15.

- Una característica especial de estos productos es, además de la solidez a la luz, su solubilidad en mezclas de hidrocarburos aromáticos y alcoholes, así llamados "soft solvents" por ejemplo, tolueno/isopropanol. Se pueden evitar en este caso por lo tanto los disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida.
- 20.

- Los poliéster-uretan-úreas de un componente, que se obtienen empleando diisocianatos alifáticos, siguen sin embargo sufriendo invariablemente la sensibilidad a la hidrólisis de los segmentos blandos de poliéster. Si bien son sólidos a luz, es decir, que no amarillean bajo exposición a la luz, sus propiedades mecánicas bajan sin embargo con el tiempo.
- 25.
- 30.

419899

- 5 -



si bien en general en menor escala que en los poliéster-ureta-
nos de un componente "aromáticos".

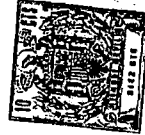
- Los recubrimientos obtenidos de poliéster-uretano-
úreas de un componente "alifáticos", además, no son estables a
5. Los alcoholes de alto porcentaje, tales como etanol o isopropa-
nol. Bajo los efectos de estos disolventes los recubrimientos
se esponjan y se vuelven pegajosos.

- Otra propiedad típicamente defectuosa de las poli-
uretanúreas conocidas a base de diisocianatos (ciclo)alifáticos
10. y prolongadores de cadena es su bajo margen de plastificación
y el punto de fusión relativamente bajo. La plastificación de
tales poliuretanúreas comienza muy por debajo de los 200°, en
parte ya hasta por debajo de los 150°C, el punto de fusión
(banco de Kofler) se encuentre - también en los poliuretanos
15. graduados "duros" (contenido de NCO en el prepolímero aproxima-
damente un 5 % en peso o más) - en la mayoría de los casos en-
tre 180 y 210°C. El bajo margen de plastificación empeora en
los revestimientos su solidez a la abrasión bajo calor y la so-
lidez al planchado, o bien su comportamiento en prensas calien-
tes en las cuales se elabora el cuero sintético.
- 20.

- Por la patente francesa 1.559.394 se conoce el em-
pleo de dihidroxipolicarbonatos del tipo del hexandiol-1,6-di-
hidroxipolicarbonato (sólo o en mezcla con los dihidroxipolié-
teres usuales) para la obtención de elastómeros de poliureta-
nos con estabilidad a la hidrólisis más elevada. En la mencio-
nada patente se describe la obtención de elastómeros de poliur-
etano con una proporción NCO/OH > 1 según el procedimiento
de colada de reacción, que se emplea por ejemplo, para la fa-
bricación de ruedas dentadas y artículos similares.
- 25.

30. Además, se mencionan también las poliuretan-úreas

419899



que se han obtenido de NCO-prepolímeros a base de policarbonatos bajo prolongación de cadena con dihidrazinas en proporción molar de 1:1 en disolventes que contienen dimetilformamida y el hilar de estas soluciones hilos elásticos.

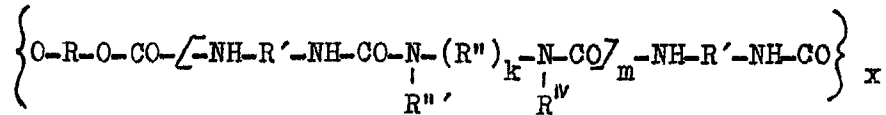
5. Los poliuretanos obtenidos según la patente francesa 1.559.394 de poliésteres y/o policarbonatos, glicoles y 4,4-difenilmetano-diisocianato en una proporción NCO/OH de > 1 son por su constitución insolubles en disolventes orgánicos y debido a su contenido en diisocianatos aromáticos los productos no son sólidos a la luz. Las poliuretano-úreas obtenidas según la misma patente por prolongación de cadena de NCO-prepolímeros con dihidrazidas exigen la costosa dimetil-formamida como disolvente y, debido al empleo de diisocianatos aromáticos, tampoco son sólidos a la luz.
10. Con la presente invención se evitan las desventajas arriba mencionadas de los poliuretanos conocidos por el actual estado de la técnica para la obtención de recubrimientos textiles y cuero sintético, y emplear para esta finalidad materiales que tengan la ventaja de una alta estabilidad a la hidrólisis, solidez a la luz y estabilidad a la luz, un tiempo de procesamiento ilimitado, así como disolventes más baratos y fisiológicamente compatibles, además que posean una reducida abrasión, alta resistencia a la rotura por pandeo, estabilidad al calor y flexibilidad en frío y que no sean atacados por los alcoholes.
15. Objeto de la presente invención es un procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles según el procedimiento de inversión con capas de adhesión y de cobertura a partir de soluciones de elastómeros de poliuretano alifáticos, segmentados, caracterizado porque las capas de adhesión y de
- 20.
- 25.
- 30.

419899

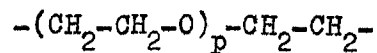
- 7 -



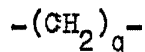
cobertura se componen de elastómeros de poliuretánrea de fórmula



5. en la que R significa el grupo $(\text{-A-O-CO-O})_n\text{-A-}$, valiendo para las capas de adhesión que A signifique bien en un 40 a 100% en peso, especialmente un 60 a 100% en peso, o bien en un 0 a 40% en peso, preferentemente un 0 a 10% en peso,

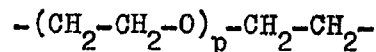


10. y en un 0 - 60% en peso, preferentemente un 0 - 40% en peso, o bien en un 60 - 100% en peso, preferentemente un 90 - 100% en peso,

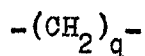


y en las capas de cobertura A signifique en un 0 - 40% en peso, preferentemente un 0 - 10% en peso la agrupación

15.



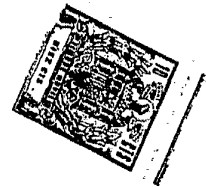
y en un 60 - 100% en peso, preferentemente 90 - 100% en peso el grupo



donde P = 2 - 7, especialmente 2 ó 3

419899

- 8 -



$p = 6 \text{ ó } 7$, $n = 2 - 40$, R' y R'' significan restos bivalentes, C_4-C_{18} alifáticos y/o C_5-C_{20} -cicloalifáticos, donde

$$R' \neq R'' \text{ ó } R' = R''$$

y R''' así como R^{IV} significan H ó restos C_1-C_6 alifáticos, $k =$
5. $= 0 \text{ ó } 1$, $m = 0 - 4$ y $x = 5 - 200$.

- Según el proceso de la invención se obtienen los textiles recubiertos, o bien el cuero sintético. Los textiles recubiertos según la presente invención con capas de adhesión y de cobertura de elastómeros de poliuretánúrea alifáticos,
10. segmentados, se destacan por una extraordinaria estabilidad a la hidrólisis, solidez a la luz y estabilidad a la luz. Los recubrimientos son también extraordinariamente resistentes a los alcoholes de alto porcentaje. Las soluciones de recubrimiento tienen un tiempo de procesamiento prácticamente ilimitado y contienen disolventes económicos y fisiológicamente compatibles.
- 15.

- La elevada estabilidad a la hidrólisis y la estabilidad a los alcoholes de alto porcentaje se debe a los policarbonatos especiales en los elastómeros de poliuretánúrea, la solidez a la luz de los segmentos duros de diisocianatos alifáticos y diaminas alifáticas. Es sorprendente, ante todo, la elevada estabilidad a la luz de los elastómeros que se pueden obtener por la combinación de segmentos blandos de policarbonato y los mencionados segmentos duros alifáticos.
- 20.

- Para los artículos de recubrimientos de textiles, que se han de elaborar a vestimentas y bolsería, ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de capas adhesivas a base de copolicarbonatos de hexandiol, tri- y tetraetilenglico-
- 25.

419899

- 9 -



les debido al tacto agradable y suave que se puede lograr en los recubrimientos, así como la gran adhesión y estabilidad a la abrasión.

Para la obtención de artículos de tapicería es sin embargo recomendable emplear capas de adhesivo que estén constituidas, como las capas de cobertura, a base de hexandiol-policarbonato. El empleo de tales capas de adhesivo conduce a recubrimientos con un tacto especialmente lleno, extraordinaria resistencia a los golpes y arañazos, alta resistencia a la abrasión, buena imagen del grano y con ello a un aspecto superficial excelente.

Los elastómeros de poliuretano alifáticos, segmentados, que según la presente invención se emplean como capas adhesivas bien capas de cobertura contienen segmentos blandos a base de policarbonatos que están constituidos de hexandiol-1,6 y heptandiol-1,7, así como de trietilenglicol, tetraetilenglicol, penta-, hexa-, hepta- y octaetilenglicol o bien de mezclas de estos glicoles.

Policarbonatos preferentes para la capa de adhesión son aquellos con un 40 - 100% en peso, especialmente un 60 - 100% en peso de tetraetilenglicol y un 0 - 60% en peso, especialmente un 0 - 40% en peso de hexandiol-1,6; policarbonatos preferentes para la capa de cobertura son aquéllos con un 0 - 40% en peso, especialmente un 0 - 10% en peso de tetraetilenglicol y un 60 - 100% en peso, preferentemente un 90 - 100% en peso de hexandiol. Para determinadas finalidades de aplicación puede ser sin embargo preferible, como más arriba se ha mencionado, emplear para la capa de adhesión un poliuretano de la misma composición como para la capa de cobertura.

La síntesis de los policarbonatos se efectúa según



419899 - 10 -

- procedimientos en sí conocidos. Los glicoles se condensan bien con diarilcarbonatos, por ejemplo, con difenilcarbonato, bajo disociación de fenol, o con fosgeno bajo disociación de ácido clorhídrico (véase por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente alemana 1.915.908). En la obtención de los elastómeros a emplear según la presente invención se pueden emplear los diisocianatos de bajo peso molecular alifáticos, o bien cicloalifáticos en sí conocidos en la química de los poliuretanos por ejemplo:
5. 1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, 1,3-ciclohexano- y 1,4-ciclohexanodiisocianato y sus mezclas de isómeros, así como Lisin-C₁-C₆-alquiléster-diisocianatos.
 10. Diisocianatos preferentes para los elastómeros de poliuretano empleados como capa de adhesión son el 1,6-hexanodiisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano o las mezclas de estos compuestos, por ejemplo en la proporción 1:1. Un diisocianato preferente para el elastómero de cobertura es el 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. Como agente prolongador de cadena en la obtención de los elastómeros de poliuretanos alifáticos, segmentados, a emplear según la presente invención, se pueden utilizar tanto las diaminas alifáticas primarias como también secundarias.
 15. Ejemplos de tales diaminas son piperazina, hexametilendiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, N-metilbis-(3-aminopropil)-amina, 1,4- (ó 1,3-) diaminociclohexano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano.
 20. Diaminas preferentes son aquéllas que contienen an
 - 25.
 - 30.

419899



- llos ciclohexánicos. También son adecuadas como prolongadores de cadena la hidrazina, hidrato de hidrazina y N,N'-dimetilhidrazina así como las bishidrazidas, tales como β -semicarbazido-propionhidrazida y 3-semicarbazido-propil-carbazidato, adipindihidrazida y glutardihidrazida, especialmente, sin embargo
5. semicarbazido-3-semicarbazidometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

- Agentes prolongadores de cadena preferentes para el elastómero de poliuretano empleado como capa de adhesión son el hidrato de hidrazina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano o bien
10. sus mezclas, dándose especial preferencia a las mezclas en proporción en peso de 1:4. Como agentes prolongadores de cadena en el elastómero de capa de cobertura sirve preferentemente el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano.

- Para obtener productos con las propiedades hidrolíticas y mecánicas deseadas, o bien con el comportamiento deseado según la presente invención contra los disolventes, es necesario que los diisocianatos empleados en la formación de polímeros y/o los agentes prolongadores de cadena contengan como
15. mínimo 20 moles-%, preferentemente más de 40 moles-% de partes cicloalifáticas.
- 20.

- Elastómeros de policarbonatouretanúrea para la obtención de capas de adhesión son, por lo tanto, aquéllos de hexandiol/tetraetilenglicol-policarbonato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, hexandiisocianato, 4,4'-
25. diaminodiciclohexilmetano e hidrato de hidrazina. Elastómeros de policarbonatouretanúrea para la obtención de las capas de cobertura están constituidos de hexandiolpolicarbonato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 4,4'-diaminodiciclohexilmetano. Estos últimos productos se pueden emplear también, como más arriba se ha mencionado, para algunos
- 30.

419899

- 12 -



campos de aplicación como capa de adhesión.

- Como disolventes para los elastómeros de poliureta no alifáticos, segmentados, sirven las mezclas de hidrocarburos aromáticos, ésteres, alcoholes y cetonas, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, éster acético, metil- ó bien etilglicol acetato, butilacetato, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec.butanol, terc.butanol, alcoholes amílicos, ciclohexanol, alcohol diacetónico, metilglicoléter, etilglicoléter, butilglicoléter, acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona. Mezclas preferentes son aquéllas de tolueno, metilglicilacetato e isopropanol o tolueno, etanol y metilglicoléter o xileno, etilglicoléter e isopropanol. Las soluciones contienen preferentemente 25 - 35% en materia sólida de poliuretano, con especial preferencia un 28 - 32%.
- Los elastómeros de poliuretano-úrea, a emplear según la presente invención, se obtienen preferentemente de la manera siguiente:
- De los macrodioles de policarbonato y de los diisocianatos se forma primeramente, en forma conocida, un prepolímero con grupos NCO en posición final. La reacción se efectúa por regla general a 50 a 150°C, preferentemente en fusión o también en un disolvente orgánico inerte anhidro, por ejemplo, en cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos o mezclas de estos disolventes.
- La formación del prepolímero de NCO se efectúa por lo general con una relación de reacción OH/NCH de 1:1,5 a 1:5, preferentemente a 1:1,5 a 1:3,5 dependiendo la proporción del peso molecular del macrodiol de policarbonato y de las propiedades deseadas en los productos finales. Con proporciones molares inferiores a 1:2 contiene la mezcla terminada de reaccio-

419899



nar aún diisocianato monómero libre. La expresión "prepolímero" comprende a continuación también esta clase de mezclas.

Por lo general se buscará una proporción de manera que el contenido en NCO del prepolímero libre de disolvente se encuentre

5. entre 1,0 y 10,0% en peso de NCO.

El prepolímero que lleva grupos NCO se sigue reaccionando a los elastómeros de poliuretánúrea según la presente invención. La reacción con la diamina, hidrazina o dihidrazida se efectúa por lo general bajo enfriamiento a -20°C a +

10. 40°C , preferentemente a 0 a 30°C .

Después se agrega el prolongador de cadena - preferentemente disuelto en alcohol - al prepolímero disuelto en el disolvente inerte (o en la mezcla. Naturalmente también es posible proceder a la inversa, es decir, agregar la solución del prepolímero a la solución de la diamina, hidrazina o dihidrazida. La reacción de prolongación de cadena misma se desarrolla en todos los casos en fase homogénea, ya que al mezclar el prepolímero y el prolongador de cadena disuelto se forman verdaderas soluciones.

15. En la reacción se deberá evitar en lo posible un exceso en grupos básicos. Las diaminas, hidrazinas o bishidrazidas se hacen reaccionar con los prepolímeros de NCO preferentemente en una proporción de 0,8:1 a 1:1. En la forma usual se pueden emplear al mismo tiempo pequeñas proporciones de monoamina para interrumpir la cadena en la reacción de poliadi-

20. ción.

25.

Las soluciones de cobertura y de adhesión pueden contener además materiales de carga, pigmentos y otros agentes auxiliares, por ejemplo, polisiloxanos, resinas de úrea y también poliisocianatos, cuando en lugar de alcoholes primarios o

30.

419899

- 14 -



secundarios en la mezcla de disolvente (además de aromatos y ésteres) en emplea por ejemplo, t-butanol.

- La obtención de los recubrimientos textiles y del cuero sintético se efectúa con los medios auxiliares industria
5. les y máquinas de recubrimientos conocidos. Sobre papeles separadores usuales en el mercado se aplica por espátula, por ejemplo, la solución de capa de cobertura al 30% en aplicación húmeda en una cantidad de unos 60 - 150 g/m². Después se evaporan los disolventes en el canal secador de la máquina recu-
10. bridora a 40 - 150°C, preferentemente a 60 - 120°C; la velocidad de paso se encontrará entre 3 y 20 m/min, preferentemente 6 y 15 m/min. A continuación se aplica, en forma análoga, por rasqueta la solución de adhesión, se coloca encima la base textil, por ejemplo el tejido, tricotado o vellón con pesos por
15. metro cuadrado de 150 - 300 g, el disolvente se evapora en el canal secador, se retira el papel separador y el artículo recubierto se enrolla independientemente del papel separador. Las bandas recubiertas se pueden dotar a continuación de un acabado según procedimientos conocidos. Para esta finalidad se pueden
20. emplear, entre otras, las soluciones de cobertura anteriormente descritas con un aditivo de polidimetilsiloxanos, resinas de urea y/o melamina reticulables y el catalizador necesario para la reticulación, en caso dado después de diluir con ulterior disolvente.

25. EJEMPLOS DE EJECUCION

Ejemplo 1

- En una máquina de recubrir se aplica mediante rasqueta de cilindros sobre un papel separador la solución de capa de cobertura D1; la cantidad de aplicación asciende a 120 g de solución por m². Después del primer paso a través del canal
- 30.

419899

- 15 -



- secador que a la entrada muestra una temperatura de 70°C y a la salida de 120°C, se aplica por rasqueta después del retroceso de la banda la solución de capa de adhesión H1 en una cantidad de 120 g/m² en forma análoga por rasqueta, se coloca la
5. banda textil, una mercancía de duvetina de algodón esperizada de 240 g/m² y en un segundo paso a través del canal secador se evapora la mezcla de disolvente de la capa de adhesión. Al abandonar el canal secador se enrollan, independientemente entre sí, el papel separador y la banda de tejido recubierto.
10. La solución de capa de cobertura D1 es una solución al 30% de un elastómero segmentado de policarbonatoureteranúrea en tolueno/metilglicolacetato/isopropanol (proporción de mezcla 3:1:4) constituyéndose el elastómero según el procedimiento de prepolimerización arriba descrito de 73 partes en peso
15. de hexandiol-policarbonato del peso molecular 2000, 18 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 9 partes en peso de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano.
20. La solución de capa de adhesión H1 es una solución al 30% de un elastómero segmentado de policarbonatoureteranúrea en tolueno/etanol/metilglicol (proporción de mezcla 2,5:2,5:1) que se constituyó en un procedimiento de prepolimerización de
25. 71 partes en peso de un copolicarbonato de hexandiol/tetraetilenglicol con un peso molecular de unos 1400, 10 partes en peso de hexandiisocianato, 13 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano, 1 parte en peso de hidrato de hidrazina y 5 partes en peso de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano. Para su coloreamiento se pueden introducir y agitar un 5% aproximadamente de una pasta de pigmento al 50% usual.
30. Para enjuiciar las propiedades de calidad del recubrimiento textil obtenido por la solución de cobertura D1 y la

419899



solución de adhesión HI sirven las propiedades mencionadas en la tabla a continuación de películas que se obtuvieron de la solución de capa de cobertura DI sin pigmentar o bien de la solución de capa de adhesión HI. El progreso técnico de los recubrimientos según la presente invención en comparación con los recubrimientos obtenidos según el actual estado de la técnica en los ejemplos comparativos I - III se demuestra especialmente por las magnitudes de calidad de la solidez a la luz estabilidad a la luz y estabilidad a la hidrólisis. La estabilidad a la luz y a la hidrólisis se expresa por la disminución de la resistencia (en % del valor Cero) de las películas sin pigmentar.

5.	excelente	disminución	0 - 3 %
	muy bueno	"	4 - 20 %
10.	bueno	"	21 - 35 %
	satisfactorio	"	36 - 50 %
	suficiente	"	51 - 65 %
15.	reducido	"	65 %

	Capa de cobertura DI	Capa de adhesión HI
Microdureza Shore A	88	75
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	520 kp/cm ²	170 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	420%	750%
Solidez a la luz (DIN 54004)	7 - 8	7 - 8
Estabilidad a la luz		
a) 66 h Fade-o-meter	muy buena	muy buena
b) 400 h ensayo Xenon	excelente	muy buena

419899 - 17 -



	Capa de cobertura DI	Capa de adhesión EI
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	excelente	excelente
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
Estabilidad al alcohol	buena	buena

5. Los textiles recubiertos obtenidos con ayuda de DI o bien EI tienen un tacto agradable y suave y excelentes propiedades mecánicas. No se disuelven ni se esponjan por alcoholes concentrados y disolventes aromáticos. Los productos son especialmente buenos para su ulterior elaboración a vestimenta y bolsería.

Ejemplo 2

10. La solución de capa de cobertura D2 es una solución al 30% de un elastómero segmentado de policarbonatoure tánrea en xileno/etilenglicol/isopropanol (proporción de mezcla 3:2:2). El elastómero está constituido como en la solución de capa de cobertura DI.

15. La solución de capa de adhesión H2 es una solución al 35% de un elastómero segmentado de policarbonatoure tánrea en tolueno/etanol (proporción de mezcla 3:3,5) que está constituido de 73,5 partes en peso de un copolicarbonato de hexandi ol/tetraetilenglicol (peso molecular unos 1400), 8,5 partes en peso de hexandiisocianato, 12 partes en peso de l-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,5 partes en

20.

419899

- 18 -



5. peso de hidrato de hidrazina y 4,5 partes en peso de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano. La solución se puede pigmentar como en el ejemplo 1. Análogo al ejemplo 1 se obtiene con la solución de capa de cobertura D2 y la solución de capa de adhesión H2 según el procedimiento de inversión un recubrimiento textil de alta calidad con propiedades similares a los productos del ejemplo 1.

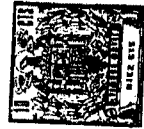
	Capa de cobertura D2	Capa de adhesión H2
Microdureza Shore A	88	69
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	520 kp/cm ²	160 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	420%	760%
Solidez a la luz (DIN 54004)	7 - 8	7 - 8
Estabilidad a la luz		
a) 66 h Fade-o-meter	muy buena	muy buena
b) 400 h ensayo Xeno	excelente	excelente
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	excelente	muy buena
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
Estabilidad al alcohol	buena	buena

Ejemplo 3

10. La solución de capa de cobertura D3 es idéntica a la solución de capa de cobertura D1 del ejemplo 1.
- La solución de capa de adhesión H3 es una solución al 35% de un elastómero segmentado de policarbonatouretanúrea

419899

- 19 -



- en tolueno/isopropanol/metilglicol (proporción de mezcla 5:5:2) que está constituido de 23 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,5 partes en peso de hidrato de hidrazina y 5,5 partes en peso de 4,4'-diaminodici-clohexilmetano. Después de pigmentar ambas soluciones se pre-
 5. paran por el procedimiento de inversión artículos de recubri-miento de alta calidad.

	Capa de cober- tura D3	Capa de adhe- sión H3
Microdureza Shore A	88	75
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	520 kp/cm ²	300 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	420%	460%
Solidez a la luz (DIN 54004)	7 - 8	7 - 8
Estabilidad a la luz a) 66 h Fade-o-meter b) 400 h ensayo Xeno	muy buena excelente	muy buena muy buena
Estabilidad a la hidrólisis 7 días, 70°C, 95% humedad relativa	excelente	muy buena
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	buena
Estabilidad al alcohol	buena	buena

Ejemplo 4

10.

La solución de capa de cobertura D4 es idéntica a la solución de capa de cobertura D2. La capa de adhesión H4 es una solución al 30% de un elastómero segmentado de policarbonatoureanúrea en tolueno/etilenglicol/isopropanol (propor-

419899

- 20 -



ción de mezcla 3:2:2) que está constituida como el elastómero de la solución de la capa de cobertura D1.

- Después de pigmentar las dos soluciones se preparan análogo al ejemplo 1 según el procedimiento de inversión
5. artículos de recubrimiento de alta calidad con tacto lleno y una resistencia mecánica extraordinaria, que es especialmente adecuado para productos de la industria de tapicería, por ejemplo, para muebles y asientos de automóviles.

	Capa de cobertura D4	Capa de adhesión H4
Microdureza Shore A	88	88
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	520 kp/cm ²	520 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	420%	420%
Solidez a la luz (DIN 54004)	7 - 8	7 - 8
Estabilidad a la luz		
a) 66 h Fade-o-meter	muy buena	muy buena
b) 400 h ensayo Xeno	excelente	excelente
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	excelente	excelente
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
Estabilidad al alcohol	buena	buena

10.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Ejemplo comparativo I

La solución de capa de cobertura V/DI es una solu-

419899



5. ción al 25% de un elastómero segmentado de poliésteruretano en dimetilformamida/metiletilcetona (3:2) que está constituido de 70 partes en peso de un poliéster de butandiol/ácido adípico (proporción molar unos 2200), 5,5 partes en peso de butandiol y 25 partes en peso de 4,4'-difenilmetano-diisocianato.

10. La solución de capa de adhesión V/HI es una solución al 25% de un elastómero segmentado de poliésteruretano en dimetilformamida/metiletilcetona (1:1) que está constituido de 68 partes en peso de un copoliéster de hexandiol, neopentiglicol y ácido adípico (peso molecular unos 1700), 5,5 partes en peso de butandiol y 26 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiiisocianato.

15. Después de pigmentar ambas soluciones se prepara según el ejemplo 1 por el procedimiento de inversión un artículo de recubrimiento que en comparación con los artículos según la presente invención se caracteriza por una menor solidez a la luz, así como menor estabilidad a la luz y a la hidrólisis.

	Capa de cobertura V/DI	Capa de adhesión V/HI
Microdureza Shore A	86	75
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	500 kp/cm ²	400 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	600%	550%
Solidez a la luz (DIN 54004)	3 - 4	4
Estabilidad a la luz		
a) 66 h Fade-o-meter	suficiente	suficiente
b) 400 h ensayo Xenon	suficiente	suficiente



	Capa de cobertura V/DI	Capa de adhesión V/HI
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	buena
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	buena	buena
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	satisfactoria	reducida
Estabilidad al alcohol	buena	buena

Ejemplo comparativo II

La solución de capa de cobertura V/DII y la solución de capa de adhesión V/HII son idénticas a la solución de capa de cobertura V/DI.

5.

Después de pigmentar las dos soluciones se prepara análogo al ejemplo 1 por el procedimiento de inversión un artículo de recubrimiento que en comparación con los artículos según la presente invención se caracteriza por menor solidez a la luz así como menor estabilidad a la luz y la hidrólisis.

10.

	Capa de cobertura V/DII	Capa de adhesión V/HII
Microdureza Shore A	86	86
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	500 kp/cm ²	500 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	600%	600%
Solidez a la luz (DIN 54004)	3 - 4	3 - 4
Estabilidad a la luz		

419899 - 23 -



	Capa de cobertura V/DII	Capa de adhesión V/HII
a) 66 h Fade-o-meter	suficiente	suficiente
b) 400 h ensayo Xeno	suficiente	suficiente
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	muy buena
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	buena	buena
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	satisfactoria	satisfactoria
Estabilidad al alcohol	buena	buena

Ejemplo comparativo III

5. La solución de capa de cobertura V/DIII es una solución al 30% de un elastómero segmentado de poliésteruretánrea en tolueno/isopropanol (1:1) que está constituido de 71,5 partes en peso de un copoliéster de hexandiol/neopentilglicol y ácido adípico (peso molecular unos 1700), 20 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 8,5 partes en peso de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

10. Como solución de capa de adhesión V/HIII se emplea una solución al 30% de un poliésteruretano en éster acético que está constituido de 50 partes en peso de un poliéster de etilenglicol y ácido adípico (peso molecular unos 2000) y 50 partes en peso de un poliéster de dietilenglicol y ácido adípico (peso molecular unos 2000) y 7,8 partes en peso de 2,4-toluidiisocianato.

15. A esta solución de capa de adhesión se le agregan por 100 g de solución 5 partes en peso de una solución al 75%

419899

- 24 -



- de un poliisocianato en éster acético (índice NCO 10,5) obtenido de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de 2,4-toluilendiisocianato, y 5 partes en peso de una solución al 10% de catalizador en cloruro etilénico/éster acético (1:1) que contiene un producto de reacción de N-metildietanolamina y 2 moles de fenilisocianato, así como 10 partes en peso de dimetilformamida.

- Después de pigmentar las dos soluciones se prepara análogo al ejemplo 1, por el procedimiento de inversión, un artículo de revestimiento que en comparación con los artículos según la presente invención se caracteriza por menor estabilidad a la luz y a la hidrólisis.

	Capa de cobertura V/DIII	Capa de adhesión V/HIII
Microdureza Shore A	83	70
Valor Cero de la resistencia a la tracción (DIN 53504)	500 kp/cm ²	350 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura (DIN 53504)	550%	700%
Solidez a la luz (DIN 54004)	7	4 - 5
Estabilidad a la luz		
a) 66 h Fade-o-meter	satisfactoria	suficiente
b) 400 h ensayo Xeno	buena	reducida
Estabilidad a la hidrólisis		
7 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	suficiente
14 días, 70°C, 95% humedad relativa	muy buena	reducida
49 días, 70°C, 95% humedad relativa	reducida	reducida
Estabilidad al alcohol	mala	buena

419899

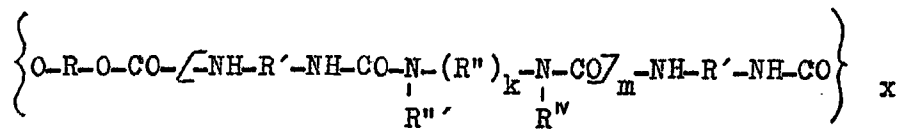


NOTA

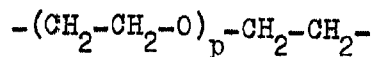
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su

5. principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el No. P 22 52 280.1 con fecha de 25 de Octubre de 1.972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Con
10. venios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DE SUSTRATOS TEXTILES"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1. Procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles según el procedimiento de inversión con capas de adhesión y de cobertura a partir de soluciones de elastómeros de poliuretano alifáticos, segmentados, caracterizado porque las capas de adhesión y de cobertura se componen de elastómeros
20. de poliuretánúrea de fórmula



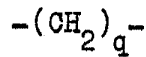
- en la que R significa el grupo $(\text{-A-O-CO-O})_n\text{-A-}$, valiendo para las capas de adhesión que A signifique bien en un 40 a 100% en peso, especialmente un 60 a 100% en peso, o bien en un 0 a 40% en peso, preferentemente un 0 a 10% en peso,
- 25.



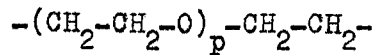
419899



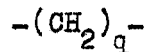
y en un 0 - 60% en peso, preferentemente un 0 - 40% en peso, o bien en un 60 - 100% en peso, preferentemente un 90 - 100% en peso,



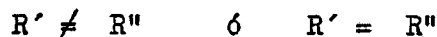
5. y en las capas de cobertura A signifique en un 0 - 40% en peso preferentemente un 0 - 10% en peso la agrupación



y en un 60 - 100% en peso, preferentemente 90 - 100% en peso el grupo



10. donde P = 2 - 7, especialmente 2 ó 3
p = 6 ó 7, n = 2 - 40, R' y R'' significan restos bivalentes, C₄-C₁₈ alifáticos y/o C₅-C₂₀-cicloalifáticos, donde



15. y R''' así como R^{IV} significan H ó restos C₁-C₆ alifáticos, k = 0 ó 1, m = 0 - 4 y x = 5 - 200.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las capas de adhesión se componen de un elastómero que está constituido de un copolicarbonato de hexandiol/tetraetilenglicol, hexandiisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano y hidrato de hidrazina.

419899

- 27 -

24



5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las capas de cobertura se componen de un elastómero que está constituido de hexandiol-policarbonato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tanto la capa de cobertura como la capa de adhesión se componen de elastómeros según la reivindicación 3.

5. Procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas, escritas a máquinas por una sola cara.

Madrid, 24 OCT. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y ROUET
p. Firmado: L. Goeta Fernández