

3. 1954

441582

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 852-Sp.

Clasificación: C08G // B05D; C09D

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el recubrimiento de sustratos con poliuretanos reactivos.

=====

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

=====

La presente invención se refiere al recubrimiento de cuero, cuero hendido y estructuras laminares textiles, con sistemas reactivos de poliuretano, empleando prepolímeros de isocianato que contienen plastificante.

5

En la patente alemana nº 878.544 se describe por primera vez la obtención de una capa de grano, artificial, sobre cuero hendido empleando recubrimientos reactivos de poliuretano. Para ello se aplica sobre el cuero hendido la solución de la resina alquídica, que contiene grupos hidroxilo libres, y que contiene poliisocianatos como agentes de reticulación, y después se retira el disolvente por evaporación. Según la patente alemana nº 872.268 (Ejemplo 8) se pulverizan sobre un sustrato las soluciones de un prepolímero de NCO y de una diamina aromática con ayuda de una pistola pulverizadora de dos toberas, mezclándose las dos soluciones solo en el chorro de inyección. Procedimientos similares para el recubrimiento de distintos sustratos, como los dos acabados de mencionar, se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 957.564, 1.240.656, en la publicación alemana DAS 1.023.449, DOS 1.570.524, en la patente US 3.194.793 y 3.539.424.

El recubrimiento de, especialmente, cuero se describe por ejemplo en forma resumida en la publicación "Leder und Hautemarkt" 24, (mayo 1972) nº 18, pág. 220 a 228 y en Journal of the Society of Leather Technologist and Chemistry, 57, pág. 59 a 62. Como se desprende de estas publicaciones, el recubrimiento de cuero ha alcanzado en los últimos años una importancia cada vez mayor. Si los cueros recubiertos han de servir como producto de partida para la fabricación de zapatos, entonces se le imponen a los recubrimientos altas exigencias con respecto a resistencia a la flexión, resistencia a los arañazos, estabilidad al envejecimiento, solidez a la luz y estabilidad térmica. Estas propiedades, por lo general, solo se pueden lograr empleando poliuretanos.

Todos los procedimientos hasta ahora descritos para

el recubrimiento con sistemas de poliuretano reactivos tienen en común que, o bien se han de emplear simultaneamente disolventes, o, en el caso de trabajar libre de disolventes, por razones de una viscosidad demasiado alta del sistema reactivo en cada caso, solo se pueden emplear muy determinados poliisocianatos o bien prepolímeros de isocianato. Especialmente en el procedimiento de inversión se da un gran valor a una reproducción muy exacta del soporte. Esto solo se puede lograr mediante mezclas de poliuretano de muy baja viscosidad. El empleo de poliisocianatos de muy baja viscosidad (es decir, por lo general de bajo peso molecular), tiene por otra parte, como consecuencia, la dificultad de que tales compuestos, debido a su volaticidad relativamente alta, actúan fuertemente tóxicos.

Importancia considerablemente mayor, en el terreno de los recubrimientos de textiles con poliuretanos, la tienen los procedimientos en los cuales se parte de poliuretanos de alto peso molecular, totalmente reaccionados, disueltos en disolventes adecuados, (por lo general en dimetilformamida, en caso dado en mezcla con metiletilcetona o acetato etílico). El disolvente es, después de la aplicación de la solución de recubrimiento sobre el sustrato, ó bien evaporado, o se retira por coagulación en un baño de coagulación acuoso. En el procedimiento mencionado en último lugar se logran, manteniendo determinadas condiciones de reacción, obtener revestimientos microporosos (Publicación alemana DAS 1.110.607, DOS 1.444.163, DOS 1.444.165, DOS 1.444.167, patente alemana 1.270.276, publicación alemana DOS 1.694.171, DOS 1.769.277). Según la patente alemana 1.694.059 se logran recubrimientos microporosos si se parte de soluciones de poliuretanos en mez

cla con disolventes de bajo punto de ebullición y no-disolventes de alto punto de ebullición, de las cuales, después de la aplicación del recubrimiento sobre el sustrato, el disolvente de fácil volaticidad se evapora selectivamente.

5 El objeto de las publicaciones alemanas DAS 1.694.180, DAS 1.694.230, DAS 1.694.231 y DOS 2.034.537 son procedimientos para la obtención de láminas y recubrimientos microporosos en los cuales los productos de partida de la síntesis de poliuretano (compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, 10 poliisocianatos, o bien prepolímeros de isocianato y agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular, inclusive agua), se hacen reaccionar entre si en un disolvente orgánico que, si bien disuelve estos productos de partida, el poliuretano a formar sin embargo se disuelve cada vez con más 15 dificultad según progresa el grado de poliadición y finalmente el poliuretano terminado de reaccionar ya no se esponja esencialmente, la mezcla de reacción aún fluida se aplica bajo conformación sobre un sustrato y la poliadición se completa a una temperatura inferior al punto de plastificación del 20 poliuretano, bajo eliminación simultanea o a continuación del disolvente. Según otro procedimiento propio (DOS 1.694.152) se dispersan productos de adición previos de alto peso molecular, en caso dado disueltos en disolventes orgánicos, que contienen como mínimo dos grupos amino básicos libres, en caso 25 dado empleando simultaneamente poliaminas de bajo peso molecular, con un no-disolvente para el producto de poliadición a obtener, la dispersión se mezcla con cantidades esencialmente equivalentes de un producto de adición previo de alto peso molecular, conteniendo como mínimo dos grupos NCO, y/o un poliisocianato monómero de bajo peso molecular, la mezcla de 30

reacción se aplica antes de terminar la reacción de poliadi-
ción bajo conformación sobre un sustrato, la poliadición se
completa sobre el sustrato y de esta manera se obtiene un re-
vestimiento microporoso después de retirar el disolvente.

5

10

15

20

25

30

La publicación alemana DOS 1.694.081 describe un
procedimiento para la obtención de revestimientos microporo-
sos, permeables al vapor de agua, que se caracteriza porque
poliisocianatos monómeros o resinosos, en caso dado disuel-
tos en disolventes orgánicos, se mezclan con un no-disolven-
te (que también puede ser agua) y, libre de emulsionante, se
agita a una dispersión que lleva grupos isocianato, esta dis-
persión se mezcla con cantidades esencialmente equivalentes
a los grupos isocianato de di- o poliaminas, en caso dado di-
sueeltas en no-disolventes para los poliisocianatos, la mez-
cla de reacción se aplica antes de terminar la reacción de
poliadiación sobre un sustrato, se completa la reacción de
poliadiación y después se retira por evaporación el disolven-
te, en caso dado, empleado simultaneamente, y, a continuación,
el no-disolvente también por evaporación. Este procedimiento
resulta de especial interés industrial debido a que fundamen-
talmente se puede realizar también sin el empleo de disolven-
tes orgánicos (es decir, exclusivamente con agua como medio
de reacción líquido). En este procedimiento se presentan di-
ficultades cuando se emplean poliisocianatos de alto peso mo-
lecular con alta viscosidad.

Resumiendo se puede apreciar que los procedimien-
tos conocidos por el actual estado de la técnica, por lo ge-
neral, solo se pueden realizar con ayuda de disolventes. Es-
to no solo produce problemas ecológicos, debido a la toxici-
dad mas o menos grande de los disolventes, sino también una

antieconomía de los procedimientos debido a los altos precios de los disolventes. Por otra parte, los isocianatos de bajo peso molecular, que eventualmente se pueden elaborar libres de disolvente, solo se pueden emplear asimismo bajo medidas de precaución costosas, debido a sus conocidas propiedades tóxicas.

Los poliisocianatos de alto peso molecular, toxicológicamente compatibles, tienen, como ya se ha mencionado, la desventaja de que debido a su alta viscosidad según los conocimientos actuales, solo se pueden emplear a partir de solución. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la viscosidad de tales compuestos de isocianato de alto peso molecular se puede reducir mediante la adición de 1 a 100 % en peso, preferentemente 3 a 40 % en peso y con especial preferencia 5 a 30 % en peso (referido al isocianato) de plastificante de manera que se puedan emplear libres de disolvente, sin problema alguno, en los sistemas de reacción para el recubrimiento de distintos sustratos, preferentemente cuero, cuero hendido o textiles.

Sorprendentemente, los cueros así recubiertos no presentan la propiedad frecuentemente observada en los recubrimientos de cloruro de polivinilo que no se puedan aprestar, o bien que la capa de apresto se suelte después de breve tiempo.

Bajo recubrimiento, en el sentido de la presente invención, se han de entender también los aprestos de superficies de cuero (sintético) con delgadas capas de poliuretano (unos 8 a 30 μ).

Los compuestos orgánicos poco volátiles, de baja viscosidad, tienen una gran importancia como plastificantes

en la elaboración de cloruro de polivinilo. Estos plastificantes tienen, todos ellos, la desventaja de que migran después de algún tiempo. Por lo tanto, el polímero se fragiliza. En los poliisocianatos de alto peso molecular, a emplear según la presente invención, no se presentan sin embargo, por lo general, tales fenómenos de migración de los compuestos reductores de la viscosidad, y especialmente no cuando, como plastificante, se emplea un compuesto orgánico que sea capaz de penetrar en los componentes del sustrato textil, o bien en el cuero.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para el recubrimiento de sustratos con una mezcla de un poliisocianato, en caso dado dispersada en agua o conteniendo agua dispersada, y de compuestos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, que se caracteriza porque el poliisocianato se emplea libre de disolvente en mezcla con un 1 a 100 % en peso, referido al poliisocianato, de un compuesto orgánico líquido, miscible con él, de difícil volaticidad, reductor de la viscosidad, como plastificante.

Como sustratos son adecuadas, preferentemente, las estructuras laminares textiles, el cuero hendido y el cuero, pero según el procedimiento de la presente invención se pueden recubrir también materiales sintéticos, madera, piedra, metales y materiales similares.

Los compuestos que llevan grupos isocianato, a emplear según la presente invención deberán ser, por razones toxicológicas, de difícil evaporación. Preferentemente se emplean aquellos sistemas que contienen menos de un 1 % en peso, con especial preferencia menos de un 0,7 % en peso de

sustancias volátiles extraíbles en una hora, a 20°C, bajo un vacío de 12 Torr. Los isocianatos tienen antes de la adición de los plastificantes una viscosidad de más de 500 cP, preferentemente más de 1500 cP a 25°C. Su peso molecular se encuentra preferentemente entre 300 y 20.000, con especial preferencia entre 500 y 10.000.

Como compuestos que llevan grupos isocianato entran en consideración tanto los poliisocianatos sin modificar como también, preferentemente, modificados y/o los productos de reacción de poliisocianatos con compuestos que poseen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos. Entre estos se encuentran, además, los compuestos que llevan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente el agua y los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular. Compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular adecuados son, por ejemplo, los poliésteres que llevan como mínimo 2, preferentemente, sin embargo, 2 - 4 grupos hidroxilo, los poliésteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos y poliesteramidas con un peso molecular entre 500 y 5000, preferentemente 800 - 3000, tal y como son en sí conocidos para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspon

dientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaproico.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxil

lo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1, 3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina ó etilenfiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes, Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por ejem

plo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, ó hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, ó tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcohóles, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úreas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos ó féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

Otros ejemplos de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo

II, 1.964, páginas 5-6 y 198 á 199, así como en Kunststoff-
-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mün-
chen, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

5 Como compuestos hidroxílicos de bajo peso molecular
(peso molecular 18 - 500) entran en consideración, además del
agua, por ejemplo los compuestos mencionados más arriba como
componentes de partida para la obtención de los poliésteres.

10 Poliisocianatos adecuados, que en el procedimiento
de la presente invención se pueden emplear como tales, o bién
preferentemente en forma de sus productos de reacción con
agua, y/o los compuestos polihidroxílicos acabados de mencio-
nar, y/o ulteriores compuestos con átomos de hidrógeno activos
según Zerewitinoff, pueden ser de naturaleza alifática, ciclo-
alifática, aralifática, aromática o heterocíclica. Una des-
15 cripción detallada de estos poliisocianatos se encuentra, por
ejemplo, en W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie,
562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-
tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-
dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-
20 1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de
estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-
-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, 2,4- y 2,6-
hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitra-
rias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiiso-
25 cianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato,
1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisociana-
to, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, dife-
nilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisociana-
to, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimeti-
30 len-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación

de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, así como en la patente británica 889,050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688; los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385.

Según la presente invención tienen preferencia los

5 productos de reacción libres de grupos isocianato de hexametilendiisocianato, toluilendiisocianato y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano con los compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos arriba descritos. A estos productos de reacción se les extraen, antes de su empleo en el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, por destilación en el evaporador de capa delgada, los diisocianatos monómeros volátiles en exceso.

10 Entre los compuestos que llevan grupos isocianato, de difícil volaticidad, a emplear con preferencia según la presente invención, se encuentran también, por ejemplo, los productos de reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluilendiisocianato, o bien 1 mol de agua y 2 moles de toluilendiisocianato, o el poliisocianato, que contiene grupos biuret, preparado de 1 mol de agua y 3 moles de hexametilendiisocianato.

15 El compuesto orgánico líquido, estable a la migración, de difícil volaticidad, a emplear según la presente invención simultáneamente en una cantidad de 1 a 100 % en peso, preferentemente 3 a 40 % en peso, con especial preferencia en un 5 a 30 % en peso, actúa como plastificante reductor de la viscosidad para el poliisocianato de alta viscosidad.

20 Los plastificantes, adecuados según la presente invención, deberán ser miscibles con el compuesto que lleva grupos isocianato y esencialmente inertes con respecto a los isocianatos, es decir, que no deben llevar grupos hidroxilo o amino libres. Estos tendrán preferentemente una viscosidad de 5 a 20000 cP, especialmente 10 a 1000 cP (a 20°C) y una volaticidad de menos de un 10 % preferentemente inferior a un 5 % (expresado por la pérdida en peso después de almace-

25

30

nar durante 72 horas a 90°C en un armario secador, por ejemplo, en un aparato determinador del agua rápido de Brabender).

Plastificantes especialmente adecuados según la presente invención son aquellos compuestos orgánicos que sean compatibles con el poliuretano que se forma, o bien con el sustrato, o que tengan con él una cierta afinidad, es decir, por ejemplo que puedan desarrollar enlaces químicos de grupos amino, hidroxilo, amida de ácido o de éster o bien puentes de hidrógeno. Tales compuestos muestran preferentemente, como mínimo, uno de los grupos -COOH, -OSO₂OH ó -SO₃H.

Entre los plastificantes preferentes según la presente invención se encuentran también los fenolésteres de ácidos sulfónicos de cadena larga y los ésteres de ácido ftálico. Según la presente invención se pueden emplear también los ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido monocarboxílico, dibencilésteres e hidrocarburos clorados aromáticos, tal y como se conocen como plastificantes en la industria de los plásticos, siempre y cuando tengan las propiedades físicas arriba indicadas.

Como ejemplos de los plastificantes a emplear según la presente invención sean mencionados los compuestos siguientes:

Las mezclas de ácidos grasos y ácidos grasos sulfonados, tal y como se forman en la sulfonación industrial de triglicéridos, aceite de garras, aceite de rojo turquesa, hidrocarburos de parafinas clorados, dibutilftalato, dioctilftalato, tributilfosfato, trietilhexilfosfato, los difenilésteres de ácido laurílico, ácido palmitinsulfónico y ácido estearilsulfónico, así como difenilo clorado.

La mezcla libre de disolventes de poliisocianato y

(referido a ésta) 1 a 100 % en peso del plastificante deberá tener una viscosidad de menos de 15000 cP, preferentemente inferior a 5000 cP, con especial preferencia ser menor de 1500 cP (a 20°C) para garantizar así una elaboración impecable de los sistemas reactivos de la presente invención.

Como compuestos reactivos con respecto a los isocianatos, a emplear en el procedimiento de la presente invención además de los poliisocianatos y plastificantes, entran en consideración, además de los compuestos polihidroxílicos de alto y/o de bajo peso molecular (inclusive el agua) arriba mencionados, las poliaminas alifáticas y/o aromáticas.

Poliaminas adecuadas según la presente invención son, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina-1,2 y -1,3, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, dietilentriammina, N,N'-diisobutil-1,6-hexametilendiamina, 1,11-undecametilendiamina, 1,12-dodecametilendiamina, ciclobutan-1,3-diamina, ciclohexan-1,3- y 1,4-diamina, así como sus mezclas, 1-amino-3,5,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiamina, así como sus mezclas, perhidro-2,4'- y 4,4'-diaminodifenilmetano, p-xililendiamina, bis-(3-aminopropil)-metilamina, etc. Según la presente invención también entran en consideración la hidrazina y las hidrazinas sustituidas, por ejemplo, metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina y sus homólogos, así como dihidrazidas de ácido, por ejemplo, carbodihidrazida, dihidrazida de ácido oxálico, las dihidrazidas de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido β -metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico y ácido tereftálico, semicarbazidoalquilen-hidrazidas, tales como, por ejemplo, hidrazida de ácido β -semicarbazido-propiónico (publicación alemana DOS 1 770 591), éster semicar

bazidoalquilencarbazínico, tal como, por ejemplo, éster de 2-semicarbazidoetil-carbazínico (publicación alemana DOS 1 918 504) ó también los compuestos de amino-semicarbazido, tales como por ejemplo, carbonato de β -aminoetil-semicarbazida (publicación alemana DOS 1 902 931).

Como diaminas aromáticas sean mencionadas, por ejemplo, los ésteres de ácido bisantrahílico según las publicaciones alemanas DOS 2 040 644 y 2 160 590, los ésteres de ácido 2,4-diaminobenzoico según la publicación alemana DOS 2 025 900, las diaminas que contienen grupos éster descritas en las publicaciones alemanas DOS 1 803 635, 2 040 650 y 2 160 589, así como 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano, toluidendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifenildisulfuro.

Todos estos agentes prolongadores de cadena pueden estar disueltos en uno de los plastificantes arriba mencionados y también en agua. En caso dado se pueden emplear también simultáneamente disolventes orgánicos, pero esta forma del procedimiento no resulta ventajosa por las razones descritas al principio. Sin embargo es posible, pero por lo general no necesario (especialmente al emplear poliaminas como agentes prolongadores de cadena), emplear en el procedimiento de la invención simultáneamente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, penta-

metildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-
-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina,
1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

5 Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno
activos con relación a los grupos isocianato, como cataliza-
dores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina,
N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-eta-
nolamina, así como sus productos de reacción con óxidos al-
quilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

10 Como catalizadores entran en consideración, además,
las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se
describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, por
ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-
-tetrametil-disiloxano.

15 Como catalizadores entran también en consideración
las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquil
amónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidró-
xido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico
ó los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Co-
20 mo catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotria
zinas.

Según la presente invención se pueden emplear tam-
bién como catalizadores los compuestos orgánicos de metal,
especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

25 Como compuestos orgánicos de estaño entran prefe-
rentemente en consideración las sales de estaño-(II) de áci-
dos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato
de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de esta-
ño-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido
30 dibutilestánnico dicloruro-dibutilestánnico, diacetato dibu-

tilestánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutiles-
tánnico y diacetato dioctilestánnico.

Otros representantes de catalizadores a emplear se-
gún la presente invención, así como detalles sobre el modo de
actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-
-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hóchtlen, Carl-Han-
ser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a
102.

Los sistemas de recubrimiento reactivos según la
presente invención, compuestos de poliisocianato, plastifican-
te, compuestos reactivos con respecto a los isocianatos y, en
caso dado, agua se pueden aplicar según procedimientos arbi-
trarios, por ejemplo, por riego, pulverización, impresión o
a muñequilla sobre el sustrato. Aquí se pueden aplicar tam-
bién por ejemplo, una mezcla de poliisocianato y plastifican-
te, por una parte, así como los compuestos que llevan grupos
reactivos con respecto a los isocianatos, en caso dado disuel-
tos en plastificantes ó agua, por otra parte, desde dos cho-
rros independientes mediante una pistola pulverizadora adecua-
da sobre el sustrato y producir así el poliuretano "in situ"
sobre el sustrato.

Como más arriba se ha mencionado, según el procedi-
miento de la presente invención se pueden obtener en forma
muy sencilla y económica también revestimientos microporosos,
libres de disolvente, según el procedimiento de la publica-
ción alemana DOS 1 694 081 (patente US 3 789 027). Para ello
se dispersan en el poliisocianato, mezclado con el plastifi-
cante, un 3 a 300 % en peso, preferentemente un 5 a 100 %
en peso, con especial preferencia un 10 a 30 % en peso, refe-
rido al poliisocianato de agua, se agita, libre de emulsionan-

te, a una dispersión que lleva grupos isocianato y a esta dispersión se le agregan cantidades de una poliamina esencialmente equivalente a los grupos isocianato, que en caso dado está disuelta en agua o en un plastificante, la mezcla reaccionante se aplica sobre el sustrato, la reacción de poliadi-
5 ción se completa a temperatura mas elevada y finalmente se re-
tira el agua en exceso mediante evaporación, o bién se le agrega a la mezcla de reacción, en caso dado, un catalizador que sea capaz de catalizar la reacción de los grupos isociana-
10 to con el agua.

Debido al gran margen de variaciones de los productos de partida a emplear según la presente invención es posi-
ble variar entre ámplios límites el tiempo de reacción, la temperatura, así como todos los demás parámetros del procedi-
15 miento de la presente invención, La temperatura está - siem-
pre que no se deseen unos recubrimientos espumosos, de poró-
bastos - limitada hacia arriba por los puntos de ebullición de las sustancias volátiles existentes (por ejemplo, agua).

Una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención consiste en aplicar el sistema reac-
20 tivo en una capa muy delgada (unos 8 - 30 μ) como apresto sobre el cuero o bien el material sustituto del cuero. De esta manera se logra la obtención de capas de laca, firmemente adheridas, delgadas, libre de disolvente, sobre superficies
25 de cuero, poliuretano o cloruro de polivinilo.

Los ejemplos a continuación explican el procedimien-
to de la presente invención. Siempre que no se indique otra caso, las indicaciones numerales son partes en peso o bién
porcientos en peso.

30 Ejemplo 1 - Disminución de la viscosidad de los prepolímeros

de NCO mediante adición de plastificante.

5 A) Un polipropilenglicoléter del peso molecular 2000 se deshidrata a 13 Torr y 110°C. El poliéter deshidratado se agrega a un exceso 6 veces mayor de 1,6-hexandiisocianato. Después de agitar durante 2 horas a 100°C se libera el producto, en un evaporador de capa delgada, del 1,6-hexandiisocianato en exceso. El producto contiene después de esto un 0,3 % de diisocianato libre. Tiene un contenido en NCO de un 3,14 % y una viscosidad de 1.860 cP a 25°C.

10 Como plastificante sirve dibutilftalato.

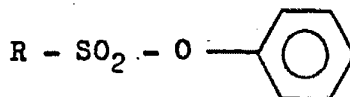
T A B L A 1

Prepolímero (partes)	Plastificante (partes)	Viscosidad (cP)
100	0	2100
15 90	10	1450
80	20	980
70	30	620
60	40	380
50	50	280
20 40	60	220
30	70	100
20	80	80
10	90	30
0	100	-

25 B) Como prepolímero de NCO se emplea el producto de reacción usual en el mercado de 1 mol de agua y 3 moles de 1,6-hexandiisocianato que por disposición en capas delgadas se liberó del diisocianato monómero libre. Este tiene un contenido en NCO de un 21 % y una viscosidad de más de 15000 cP.

30

Como plastificante sirve un éster de ácido alquil-sulfónico usual en el mercado de fórmula



donde R significa una mezcla de grupos alquilo con 10 a 18 átomos de carbono. El plastificante es un líquido amarillo claro de un peso específico de 1,05, tiene una viscosidad de 100 cP a 20°C y un peso molecular de 390.

T A B L A 2

Prepolímero (partes)	Plastificante (partes)	Viscosidad (cP)
100	0	>15.000
80	20	3.200
60	40	1.700
50	50	1.020
40	60	650
20	80	400
0	100	100

En un segundo ensayo sirve dibutilftalato como plastificante.

T A B L A 3

Prepolímero (partes)	Plastificante (partes)	Viscosidad (cP)
100	0	>15.000
80	20	2.600
60	40	850
50	50	420
40	60	230

TABLA 3 (Continuación)

Prepolímero (partes)	Plastificante (partes)	Viscosidad (cP)
20	80	90
5 0	100	-

5 Ejemplo 2 - 50 partes de triisocianato del ejemplo 1B, 25 partes de dietilenglicolpoliadipato (índice OH 60¹, 2 partes de alcohol miristílico, 2 partes del polisiloxa
10 ro con grupos hidroxilo en posición final del ejemplo A 9 de la publicación alemana DOS 1 694 081 (patente US 3 789 027) y 10 partes de ftalato dibutílico, se calientan durante 1 hora a 100^oC. Esto suministra la laca A. Una segunda mezcla (B) se diferencia de A solo porque en lugar de dibutilftalato se
15 emplearon 10 partes de éster de ácido alquilsulfónico del ejemplo 1 B.

20 Un tejido de algodón asperizado se recubre, según métodos conocidos, por el procedimiento de inversión, de una solución de una poliuretánúrea alifática en tolueno-isopropanol (como capa de cobertura) y una capa adhesiva de un poliuretano aromático, usual en el mercado, disuelto en metiletil
cetona.

25 Una mezcla de 100 partes de laca y 3 partes de dioctoato de estaño se aplican por estampación sobre el tejido recubierto de poliuretano. Después de secar durante 2 minutos a 150^oC se formó un apresto de laca liso, de buena fluidez, de alto brillo.

30 Resultados similares de buenos se pueden lograr si en lugar del tejido recubierto de poliuretano se emplea uno sobre el que se halla un recubrimiento de cloruro de polivinil

lo convencional. Se demostró que, en este caso, una capa de base con un poliuretano alifático (antes de la aplicación de la mezcla de laca de la invención) evitaba la migración de los plastificantes del cloruro de polivinilo fuera de la laca. Esta dificultad se presentaba, sin embargo, solo cuando plastificantes altamente volátiles, tales como por ejemplo dietilftalato, estaban contenidos en la masa de cloruro de polivinilo.

100 partes de mezcla de laca B se agitaron con 5 partes de un producto de adición, usual en el mercado, de óxido propilénico y etilendiamina con la fórmula idealizada N,N,N',N'-tetra(hidroxipropil)-etilendiamina y mediante una pistola de pulverización Airless se aplicó sobre el tejido recubierto de poliuretano arriba descrito o bien sobre cuero sintético espumado de cloruro de polivinilo imprimado con una poliuretánrea alifática. Después de 2 minutos de secado a 150°C se formaron en ambos casos acabados altamente brillantes.

Ejemplo 3 - Un polipropilenglicoléter iniciado con glicerina, usual en el mercado (peso molecular 3000) se hizo reaccionar en forma continua a 100°C con un exceso 6 veces molar de 2,4-toluidiisocianato.

El producto de reacción se liberó por disposición en capas delgadas del toluidiisocianato monómero y tenía, después de esto, una viscosidad de 7.400 cP (25°C) y un contenido en NCO de un 3,32 %. 100 partes de este prepolímero se mezclaron con 10 partes de un plastificante de cloruro de polivinilo usual en el mercado a base de n-cloroparafina (viscosidad de la mezcla: 5500 cP a 25°C). En una caldera de agitación calentable de una máquina recubridora usual en el mer-

5 cado del tipo Transpol 204 se calentó el producto a 60°C. Con ayuda de una bomba de engranajes se ajustó el caudal de impulsión a 488 g (350 mmoles de NCO) por minuto. El producto se alimentó a través de una tubería, calentable a 100°C, al cabezal mezclador.

10 Una segunda caldera contenía una mezcla de 435 g de dihidrazida de ácido adípico, 200 g de agua, 300 g de un preparado de pigmento de dióxido de titanio desdoblado con caseína, usual en el mercado, y 75 g de un polidimetilsiloxano, usual en el mercado, como eluyente. Mediante una bomba de engranajes se impulsaron 138 g (245 mmoles de NH₂) por minuto de esta solución de endurecedor al cabezal mezclador. Con una velocidad de la banda de 1,5 m/minuto y una anchura de pulverización de 1 m se introdujeron en la máquina matrices de sílica en caso dado previamente terminadas con ayuda de nitrocelulosa o con poliuretano, o se introdujeron papeles separadores y se pulverizaron con la mezcla reactiva. En la masa reactante se colocaron distintos textiles, o cuero. Después de pasar a través de un tunel secador (6 minutos a 80°C) se retiró del soporte provisional. Se formaron recubrimientos blandos, espumosos, extremadamente flexibles y resistentes a los arañazos.

15 En un ensayo análogo se recubrieron directamente los mismos sustratos. Se formaron así recubrimientos blandos, flexibles y resistentes a los arañazos.

25 Ejemplo 4 - 58 g de un prepolímero (50 mmoles de NCO) de 1000 g de un polipropilenglicoléter ramificado (peso molecular 3000) y 168 partes de hexandisocianato que por extensión en capas delgadas se había liberado del diisocianato monómero (viscosidad a 20°C: 7000 cP) se mezclaron con 17,5 g

30

de cloroparafina sulfonada ($\eta = 6000$ cP).

5 Con un agitador rápido se introdujeron a temperatura ambiente 20 g de agua. Después de agregar 1,36 g de diaminoetano (45,5 mmoles) de NH; NCO/NH = 1,1) se agitó la mezcla aun durante 5 segundos y después se aplicó sobre una placa de vidrio. Después de otros 6 segundos se colocó sobre el recubrimiento aún pegajoso un tejido de algodón.

10 Se formó un tejido microporosamente recubierto con una permeabilidad al vapor de agua de $1,1 \text{ mg/h.cm}^2$, medido según IUP 15, "DAS LEIDER" 1961, págs. 86 - 88).

Ejemplo 5 - 63,5 g (50 mmoles de NCO) del prepolímero del ejemplo 3 se mezclaron con 19,5 g de dioctilftalato ($\eta = 2600$ cP). A 20°C se introdujeron y agitaron 20 g de agua. El agua contenía como emulsionante un 1 % de un uretano de estearilisocianato y dietanolemina.

15 1,19 g de hidrato de hidrazina (47,5 mmoles de NH, NCO/NH = 1,05) en 5 g de agua se transformaron mediante introducción de dióxido de carbono en el carbonato y bajo agitación se agregó la emulsión arriba descrita. Después de agitar durante 8 segundos se aplicó el sistema reactante con una rasqueta sobre un papel de separación, después de otro segundo se colocó sobre cuero hendido así como un vellón ligado y se evaporó el agua que se encontraba en el recubrimiento. Se formó un cuero hendido recubierto de grano, o bien un vellón con una permeabilidad al vapor de agua de $0,8 \text{ mg/h.cm}^2$.

25 El vellón ligado se había preparado de la siguiente manera:

30 13 g de un vellón cardado de polietilentereftalato de 1,5 den/40 mm que se había agujereado con 12 pasadas de agujas se impregnó con una mezcla del prepolímero del ejemplo

1 B, 0,3 g de polidimetilsiloxano, 0,3 g de dioctoato de estaño, 15 g de un prepolímero de NCO liberado por extensión en capas delgadas del isocianato monómero (de un copoliéster lineal iniciado con dietilenglicol de 25 moles-% de óxido etilénico y 75 moles-% de óxido propilénico con un peso molecular de 4000 y una cantidad dos veces molar de hexandiisocianato) así como 15 g de aceite de garras y 13 g de un plastisol de CPV de la siguiente composición:

750 g de cloruro de polivinilo (valor K 70)

750 g de di-2-etihexilftalato

15 g de dilaurato de estaño dibutílico

15 g de ftalocianina de cobre, formado en polipropilenglicol (peso molecular 2000)

se sumergió en un baño de agua calentado a 80°C conteniendo un 1 % de dietilendiamina y se secó (la mezcla de agente de impregnación tenía una viscosidad de 3900 cP a 20°C).

Ejemplo 6 - 63,5 g (50 mmoles) del prepolímero descrito en el ejemplo 3 se mezclaron con 20 g de dibencilftalato. (η = 2200 cP).

Después se agregan 3,5 g de dihidrazida de ácido adípico (40 mmoles de NH_2), disueltos en 15 g de una dispersión aniónica al 40 %, usual en el mercado (a base de un copoliéster de ácido adípico-hexandiol/neopentilglicol, hexandiisocianato y etilendiamina), 4 g de un uretano de estearil-isocianato y dietanolemina como emulsionante así como 4 g de una dispersión de dióxido de titanio usual en el mercado, que se había formado con caseína, la mezcla se agita aún durante 3 segundos a temperatura ambiente y después se vierte sobre un vellón. Se forma un cuero artificial blando, permeable al vapor de agua, recubierto.

Ejemplo 7 - 50,8 g (40 mmoles) de un prepolímero del ejemplo 3 se mezclaron con 3 g de dioctilftalato ($\eta = 1500$ cP a 20°C), 1,43 g de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodihexilmetano (12 mmoles de NH) y 1,8 g de dihidrazida de ácido adípico (20 mmoles de NH) se disolvieron en 5 g de agua. A esta solución se le agregaron aún 2 g de polidimetilsiloxano así como 2 g de un pigmento de rojo de cadmio formado con caseína.

El prepolímero conteniendo plastificante y la mezcla amínica se agitaron conjuntamente y la mezcla de reacción se aplicó con rasqueta sobre una banda de acero. 60 segundos después de la mezcla se colocó un tejido de algodón asperizado sobre la masa aún pegajosa y se evaporó el agua. Se formó un recubrimiento con una permeabilidad al vapor de agua de $0,9 \text{ mg/h.cm}^2$ (medido según IUP 15; véase DAS LEADER 12 (1961), (págs. 86 - 88).

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarla en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de octubre de 1974, bajo el número P 24 48 133.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DE SUSTRATOS CON POLIURETANOS REACTIVOS; caracterizándose por lo siguiente:

1^a.- Procedimiento para el recubrimiento de sustra-
tos con poliuretanos reactivos, en particular con una mezcla,
en caso dado dispersada en agua o conteniendo agua dispersa-
da, de un poliisocianato y compuestos que tengan átomos de
5 hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, ca-
racterizado porque el poliisocianato, libre de disolvente, se
emplea en mezcla con un 1 a 100 % en peso, referido al poli-
isocianato, de un compuesto orgánico líquido, miscible con
él, de difícil volatilidad, reductor de la viscosidad, esta-
10 ble a la migración, como plastificante.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque como compuestos que llevan grupos isocianato
se emplean aquellos que contienen menos de un 1 % de sustan-
cias volátiles extraíbles en un vacío de 12 Torr a 20^oC en
15 una hora, una viscosidad de más de 500 cP a 20^oC y un peso
molecular entre 300 y 20000.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque como compuestos conteniendo grupos
isocianato se emplea un producto de reacción de un poliiso-
20 cianato y agua y/o polioles de alto y/o de bajo peso molecu-
lar.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque en la mezcla del compuesto conteniendo
grupos isocianato y plastificante se introducen y dispersan
25 un 3 a 400 % en peso, referido al poliisocianato, de agua,
en caso dado en mezcla con compuestos conteniendo grupos NH
y/o catalizadores, la emulsión de agua-en-aceite así obteni-
da se aplica sobre el sustrato a recubrir por el procedimien-
to directo o de inversión y el producto se endurece bajo eva-
30 poración del agua en exceso.

5^a.- Procedimiento para el recubrimiento de sustratos con poliuretanos reactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

- 8 OCT. 1975

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MUDET

D. P. Firmador: L. Gómea Fernández

