

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NÚMERO	446255	(12) A3
(13)	(14)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G
--------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTRUCTURAS LAMINARES MICROPOROSAS
--

(58) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente Alemana No. 1 270.276 de 23 junio 1966
--

(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

(73) AGENCIA (ES)

(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

Ya se conoce la obtención de láminas permeables al vapor de agua por coagulación de una solución de poliéster-poliuretanos en mezcla con otros polímeros en disolventes higroscópicos con atmósfera húmeda y ulterior extracción por lavado del disolvente. El procedimiento tiene la desventaja de dar unos resultados desiguales, películas frecuentemente con mala superficie y reducida permeabilidad al vapor de agua. Evitando las desventajas mencionadas se obtienen estructuras laminares con una permeabilidad al vapor de agua sorprendentemente más mejorada, mejor constitución de la superficie y excelente aptitud, por ejemplo, para la fabricación de cuero sintético o recubrimientos de cuero o bien de textiles, si las mezclas de

a) 90 a 70 partes en peso (referido a la sustancia seca) de una o de varias poliuretánúreas libres de grupos NCO, que se han obtenido por reacción de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, esencialmente lineales, no miscibles con agua, llevando grupos OH en posición final y teniendo un peso molecular entre 500 y 5000, y, en caso dado, ulteriores dioles de bajo peso molecular, con diisocianatos a un producto de adición previo conteniendo grupos NCO llevando, como mínimo, un 0,75 % en peso de grupos NCO libres y ulterior prolongación de cadena en disolventes altamente polares, hidrosolubles, con un punto de ebullición superior a 100°C, con agua y/o de un compuesto bifuncional que contiene ligados a átomos de nitrógeno, átomos de hidrógeno reactivos, y

b) 10 a 30 partes en peso (referido a la sustancia seca) de uno o de varios poliuretanos catiónicos de alto peso molecular, principalmente lineales, libres de grupos NCO, que

5 contienen un 8 a 30 % en peso de grupos uretano y, en caso dado, de grupos úrea y un 0,5 a 2,0 % en peso de átomos de nitrógeno de amonio cuaternario, presentándose la masa de poliuretano catiónica como dispersión acuosa o solución coloidal y siendo la concentración de la dispersión o bien de la solución tan grande, de manera que la cantidad de agua introducida por ella en la mezcla terminada sea inferior a un 7 % en peso, se disuelven en

10 c) 200 a 2000 partes en peso de un disolvente hidrosoluble, fuertemente polar para a) con un punto de ebullición superior a 100°C, de manera que la viscosidad de la solución ascienda a 1 - 30 minutos, medido en la copa de Ford con una tobera de salida de 6 mm a 20°C, esta solución

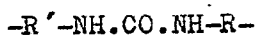
15 d) después de conformar en aire húmedo, después se extrae el disolvente con agua y, en caso dado

20 e) antes de la gelificación de la solución se agregan como mínimo un 2,5 % en peso (como sustancia seca referida a la sustancia seca b) de curtientes sintéticos aniónicos, que esencialmente se han obtenido de ácidos arilsulfónicos, en caso dado sustituidos, ácidos arilcarboxílicos, fenoles y formaldehído, en caso dado con ácido sulfuroso o sus sales y, además, con sustancias reaccionantes con formaldehído, en forma conocida, o las estructuras laminares terminadas de coagular de los componentes a) y b) se tratan ulteriormente con una solución acuosa de estos curtientes sintéticos.

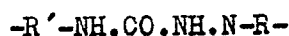
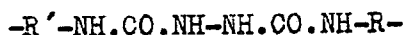
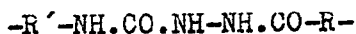
25 Como componente a) son de mencionar las poliuretanoúreas que, además de enlaces uretano, contienen las agrupaciones



que, en caso dado, también representa una sección de agrupaciones tales como

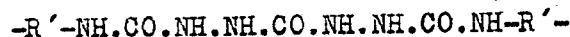
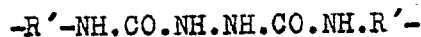
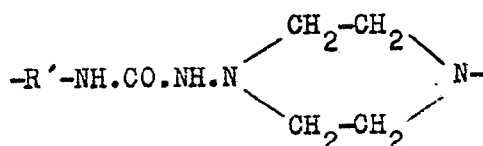


5



alquilo

10



15

donde R' significa el resto divalente de un diisocianato orgánico y el resto R significa asimismo un resto orgánico divalente.

20

Tales agrupaciones se forman, por ejemplo, en la reacción de grupos isocianato con agentes prolongadores de cadena bifuncionales, que contienen enlazados en los átomos de nitrógeno, átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, por ejemplo, (di)-aminas primarias, hidrazina, carbohidrazida, (di)-hidrazinas, (di)-hidrazidas, (di)-semicarbazidas o (di)-carbazinésteres. También al emplear agua como agente prolongador de cadenas bifuncional se forman grupos úrea

25



Estas poliuretánreas elastómeras se pueden obtener según procedimientos conocidos. Los compuestos polihidroxílicos, esencialmente lineales, de mayor peso molecular, con grupos hidroxilo en posición final y con un peso molecular entre 500 y 5000 y, en caso dado, ulteriores dialcoholes de bajo peso molecular se hacen reaccionar primeramente a un producto de adición previo con grupos isocianato en posición final y éste, a continuación, con agua o con un compuesto bifuncional bajo las condiciones de reacción seleccionadas, que contienen ligados en átomos de nitrógeno sus átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos. Debido a la reactividad esencialmente superior con respecto a los dioles y velocidad de reacción se efectúa esta reacción de prolongación de cadena en disolventes hidrosolubles; altamente polares, con un punto de ebullición superior a 100°C.

La obtención de tales soluciones de poliuretánrea está descrita, por ejemplo, en las patentes alemanas 888 766, 1 123 467, 1 150 517, 1 154 937, en las publicaciones alemanas DAS 1 161 007, 1 183 196, 1 186 618, en las patentes belgas 649 619, 646 637, 658 363, 664 344, 664 346, 666 208, en las patentes francesas 1 360 082, 1 371 391, 1 383 077, así como en las patentes US 2 929 803, 2 929 804, 3 040 003.

Como compuestos polihidroxílicos esencialmente lineales, de mayor peso molecular, con grupos hidroxilo en posición final, son adecuados los poliésteres, poliéster-amidas, poliésteres, poliacetales, policarbonatos o poli-N-alquiluretanos o sus mezclas, también aquéllas con grupos éster, éter, amida, uretano, N-alquiluretano, con pesos moleculares entre 500 y 5000 y puntos de fusión conveniente-

mente inferiores a 60°C, con preferencia, inferiores a 45°C, ya que, en caso contrario, a temperaturas en o alrededor de 0°C se presenta un endurecimiento demasiado fuerte de los productos terminados bajo una modificación de las propiedades indeseadas.

Sean especialmente mencionados los poliésteres de ácido adípico y, en caso dado, las mezclas de dialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4,2,2-dimetilpropandiol, hexandiol-1,6 o bis-hidroximetilciclohexano, preferentemente aquéllos con dioles o mezclas de dioles con 5 y más átomos de carbono, ya que tales como poliésteres muestran una resistencia a la hidrólisis relativamente buena. Asimismo son bien adecuados como productos de partida los poliésteres que se obtienen por polimerización de caprolactama con dietilenglicol con estrecha distribución del peso molecular.

Excelentes poliuretánreas resistentes a la hidrólisis se pueden obtener de poliéteres, preferentemente de politetrametilenéterdioles, que, en caso dado, también se pueden emplear como poliéter mixto (por condensación de pequeñas cantidades de óxido propilénico o epiclorohídrica) o por modificación de los grupos finales, por ejemplo, sustitución de los grupos OH por $-O.CO.N(\text{alquil}).CH_2.CH_2.OH$. Para productos del procedimiento resistentes a la inflamación son asimismo adecuadas las poliepiclorohidrinas con grupos OH en posición final dentro del margen de peso molecular indicado.

Compuestos polihidroxílicos inadecuados con las sustancias miscibles con agua, por ejemplo, los polietilenéterdioles, ya que suministran poliuretanos con una alta

recepción de agua y se esponjan en agua bajo pérdida de la porosidad.

5 Como diisocianatos son adecuados, en caso dado en mezcla, los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o los diisocianatos heterocíclicos. Sean especialmente mencionados los diisocianatos de estructura simétrica, por ejemplo, difenilmetan-4,4'-diisocianato, difenildimetilmetan-4,4'-diisocianato, 2,2',6,6'-tetrametildifenilmetandiisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, difeniléter-4,4'-diisocianato y sus derivados alquílicos, alcoxicos o sustituidos por halógeno, además, toluilen-2,4- o bien -2,6-diisocianato o bien sus mezclas industriales, diisopropilfenilendiisocianato, m-xililendiisocianato, p-xililendiisocianato o $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xililendiisocianato, además los productos de sustitución por alcali o 10 halógeno, el toluilen-2,4-diisocianato, la bis(3-metil-4-isocianatofenil)-úrea o el naftilen-1,5-diisocianato. En caso dado se pueden emplear proporcionalmente diisocianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato, ciclohexan- 20 1,4-diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano ó 2,2,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato, y dan, bajo exposición a la luz, unos productos que descolorean muy poco.

Debido a su obtención industrial y por su cuadro de propiedades se emplean preferentemente el difenilmetan-4, 25 4'-diisocianato, los toluilendiisocianatos isómeros así como, en caso dado, proporcionalmente hexametilendiisocianato o dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato.

Los compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular se hacen reaccionar con los diisocianatos aproxima- 30

damente en una proporción molar de 1:1,25 hasta 1 : 4,0, en caso dado en varias etapas, en fusión o en disolventes inertes con respecto a los isocianatos, tales como tetrahidrofurano, dioxano o clorobenceno, a temperaturas de unos 40 hasta 130°C, preferentemente entre 70 y 100°C. Se mantienen aquellos tiempos de reacción, de manera que se obtenga un producto de adición previo esencialmente lineal con grupos NCO en posición final, que en la reacción con cantidades aproximadamente equivalentes de agentes prolongadores de cadena bifuncionales en un disolvente lineal, altamente polar, tal como dimetilformamida, dén poliuretánúrea elastómera soluble.

La reacción entre el compuesto polihidroxiílico de mayor peso molecular y el diisocianato conduce en una proporción molar de 1:2 esencialmente a un producto de adición previa, en el que, en cada caso, a través de un enlace uretano está ligado en posición final un diisocianato. Si la proporción molar OH/NCO se eleva a un valor superior a 1:2, se dispondrá aún de diisocianato libre. Si, por el contrario, la proporción NCO se encuentra por debajo de 1:2, se presentará primeramente un enlace de varios compuestos polihidroxiílicos a través de enlaces uretano. Por ejemplo, con una proporción de 1:1,5 se enlazan 2 moles de compuesto polihidroxiílico con 1 mol de diisocianato a través de enlaces uretano, pero en ambos extremos cuelga aún, en cada caso, un mol de diisocianato. Esta reacción se puede realizar también por separado en dos etapas. La reacción con los diisocianatos se efectúa con pesos moleculares pequeños en el compuesto polihidroxiílico, por ejemplo, 750 a 1250, preferentemente con proporciones OH/NCO bajas, por

ejemplo, 1:1,25 hasta 1:2,0, con peso molecular alto, por ejemplo, 1700 hasta 2500, preferentemente con proporciones OH/NCO altas, por ejemplo, 1:1,65 hasta 1:3.

5 Además de los compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular se pueden emplear simultáneamente también
dicoles de bajo peso molecular (peso molecular preferentemente inferior a 250), por ejemplo, etilenglicol, butandiol-1,4,
10 -bis-N,N'-(β -hidroxietil)-metilamina, bis-N,N'-(β -hidroxipropil)-metilamina, N,N'-bis-hidroxietilpiperazina o hidroquinon-bis-(β -hidroxietiléter), en cantidades de, por ejemplo,
15 10 a 300 moles-% del contenido en OH, preferentemente 20 a 100 moles-% del compuesto polihidroxílico de mayor peso molecular. El empleo de dicoles con nitrógeno terciario aumenta aquí especialmente la entintabilidad, mejora la estabilidad a la luz y da el lugar de ataque para ulteriores tratamientos secundarios, por ejemplo, reticulación de, por ejemplo,
30 compuestos de fuerte efecto alquilante.

El contenido en NCO de los productos de adición previos (calculado sobre el producto de adición previo libre de disolvente) es de importancia decisiva para las propiedades de las poliuretánreas obtenidas de ellos. Deberá ascender como mínimo a un 0,75 % en peso y encontrarse preferentemente entre aproximadamente un 1,00 y aproximadamente un 7,6 % en peso, especialmente entre aproximadamente un 1,5 y un 4,0 % en peso, para que las poliuretánreas presenten puntos de fusión suficientemente altos, resistencias al rasgado, alargamientos a la rotura y valores de tensión asimismo suficientemente altos. En el caso de la reacción de prolongación de cadena con agua se encuentra el contenido en NCO preferentemente por encima, por ejemplo, entre un

3,5 y 7,6 % en peso, ya que una parte de los grupos NCO se saponifica primeramente a grupos amino. Los agentes prolongadores de cadena deberán tener un peso molecular desde 18 hasta aproximadamente 500, preferentemente entre 32 y 350.

5 Son de mencionar, además de agua, por ejemplo, en caso dado en mezcla, etilendiamina, 1,2- ó 1,3-propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexandiamina-1,6, 1-metilciclohexan-2,4-diamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 4,4'-diaminodieciclo-

10 hexilmetano, bis-(γ -aminopropil)-metilamina, bis-(β -aminoetil)-oxamida, N,N-bis-(γ -aminopropil)-piperazina o las aminas diprimarias aromáticas, tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 4,4'-diaminodifeniléter, 1-metil-2,4-diaminobenceno o diaminas diprimarias

15 aralifáticas, tales como m-xililendiamina, p-xililendiamina, $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrametil-p-xililendiamina ó 1,3-bis-(β -aminoisopropil)-benceno, además las diaminas que contienen grupos ácido sulfónico, tales como ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico ó ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2-

20 disulfónico, ácido etilendiamin-N-butilsulfónico, ácido hexametilendiamin-1,6-N-butilsulfónico, ácido 1,6-hexametilen-3-sulfónico o sus sales alcalinas, las hidrazidas, tales como carbodihidrazida, dihidrazida de ácido adipínico, dihidrazida de ácido hidracrílico, hidrazida de ácido N-metil-bis-(propiónico), hidrazida de ácido N,N'-piperazin-bis-

25 (propiónico), dihidrazida de ácido isoftálico, hexameten-bis-semicarbazida, butandiol-bis-carbazinéster o hidrazida de ácido aminocaprónico, o, además, la hidrazina, también, por ejemplo, en forma de hidrato de hidrazina, así como di-

30 hidrazinas, tales como, por ejemplo, N,N'-diaminopiperazina.

También se pueden emplear (convenientemente, sin embargo, en menos de 30 moles-%) diaminas secundarias, preferentemente de constitución simétrica, tales como piperazina ó 2,5-dimetilpiperazina.

5 Como agentes prolongadores de cadena preferentes se emplean etilendiamina, m-xililendiamina, hidrazina, carbohidrazida o agua, debiendo éstos ascender como mínimo a 50 moles-%, preferentemente a más de 80 moles-% del agente prolongador de cadena empleado. Al emplear mezclas de pro-
10 longadores de cadena aumenta, por regla general, la solubilidad de las poliuretánreas y disminuye el punto de fusión de los elastómeros.

15 La reacción con los agentes prolongadores de cadena se efectúa en disolventes altamente polares, hidrosolubles, que hierven a más de 100°C. Son de mencionar los disolventes que llevan grupos amida o sulfóxido con la capacidad de formar fuertes enlaces de puente hidrógeno, por ejemplo, dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, formilmonofolina, hexametilfosforamida, dimetilsulfóxido o sus mezclas. Disolvente industrialmente preferente es
20 la dimetilformamida. A los disolventes de amida altamente polares se le pueden agregar hasta una cierta proporción, que como máximo asciende hasta un 33 % en peso de la cantidad del disolvente, disolventes menos polares que por sí solos no sean capaces de disolver las poliuretánreas, por
25 ejemplo, tetrahidrofurano, dioxano, acetona o acetato de glicolmonometiléter. La concentración de las soluciones de elastómero a) deberá encontrarse preferentemente entre un 5 y 33 % en peso, preferentemente entre un 15 y 27 % en peso,
30 y la viscosidad preferentemente entre 1 y 1000 P, espe-

cialmente entre 50 y 800 P/20°C.

5 Los agentes prolongadores de cadena seleccionados reaccionan, por lo general, muy rápidamente con los productos de adición previa bajo formación de las poliuretánreas, de manera que la reacción prolongadora de cadena se puede
10 realizar en forma continua o en porciones, por lo general, a temperaturas por debajo de 100°C, por ejemplo, en el caso de compuestos de dihidrazida de solubilidad relativamente difícil hasta unos 50 a 70°C. En la mayoría de los casos,
15 es suficiente la temperatura ambiente, en las diaminas alifáticas muy reactivas o en la hidrazina bajo circunstancia se habrá de enfriar, por ejemplo, a -10°C, o bien preferentemente no se trabaja con hidrazina libre o diaminas, sino con las suspensiones formadas por la adición de CO₂ de ácidos carbacínicos o bien aminocarbonatos (según las patentes alemanas 1 222 253 y 1 223 154), que permiten una reacción sin peligro alguno, también a temperatura ambiente.

La reacción de los productos de adición previa se efectúa con aproximadamente cantidades equivalentes o con
20 cantidades en exceso (por ejemplo, 1 - 20 moles-% de exceso) de agente prolongador de cadena. Contra mayor se seleccione el exceso en agente prolongador de cadena, más bajo será el peso molecular que se presente en la poliuretánrea. Mediante cuidadosa adición de ulteriores di- o triisocianatos
25 alifáticos, preferentemente menos reactivos, se puede ajustar el peso molecular deseado o bien la viscosidad de la solución (patente alemana 1 157 386). Después de alcanzarse la viscosidad deseada se puede hacer reaccionar, para estabilizar los grupos finales, por reacción con monoisocianatos, tales como, por ejemplo, butilisocianato, anhídridos u
30

otras sustancias acilantes.

5 A las soluciones de poliuretánúreas se les pueden
agregar pigmentos orgánicos o inorgánicos, colorantes,
blanqueadores ópticos, absorbentes de los rayos ultraviole-
tas, antioxidantes fenólicos, agentes protectores contra la
luz especiales, tales como N,N-dialquilsemicarbazidas o
N,N-dialquilhidrazidas y sustancias de efecto reticulante,
10 tales como, por ejemplo, paraformaldehído, melaminhexameti-
loléter u otros derivados de formaldehído, agentes de cua-
ternización o poliaziridinúreas. Mediante una ulterior reac-
ción de reticulación, por ejemplo, iniciada térmicamente,
se modifica esencialmente solamente la estabilidad a la di-
solución y al esponjamiento con respecto a los disolventes
altamente polares. Los elastómeros de poliuretánúreas ante-
15 riores presentan debido a su constitución de "segmentos
blandos" (compuesto polihidroxfílico) y "segmentos duros"
(de las partes de molécula supuestamente constituidas de
los diisocianatos y agentes prolongadores de cadena NH o
bien agua) a pesar de su constitución esencialmente lineal
20 las propiedades de los elastómeros "reticulados". Esta
reticulación se efectúa en forma típica por los fuertes en-
laces de valencia secundaria de puentes de hidrógeno dentro
de los "segmentos de úrea"



25 De esta manera se diferencian los elastómeros de
poliuretánúrea de los poliuretanos puros, en caso dado has-
ta químicamente reticulados (que se obtienen por reacción
de productos de adición previa de NCO con dioles) muy ven-
tajosamente con respecto a una menor termoplasticidad, pun-
30 tos de fusión más elevados, resistencias al rasgado más al-

tas y mayores valores de tensión. Además, estos elastómeros solamente son aún solubles en disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida o sulfóxido dimetílico.

5 En láminas de estas soluciones de poliuretánrea se pueden determinar valores de resistencia mecánica o bien propiedades elásticas, por ejemplo, después de recortar las láminas a tiras o hilos. Soluciones especialmente adecuadas para el procedimiento de la presente invención son aquellas cuyas láminas tienen las siguientes propiedades:

- 10 1. Punto de fusión en el banco de Kofler de como mínimo 196°C, preferentemente superiores a 200°C,
2. Resistencias al rasgado de como mínimo unos 250 kg/cm², preferentemente 300 hasta 800 kg/cm²,
15 3. Alargamientos a la rotura de como mínimo un 200%, preferentemente un 400 hasta 800 %,
4. Fuerzas de tensión en el primer alargamiento hasta un 20 % de como mínimo 5,0 kg/cm², preferentemente 10 a 30 kg/cm²; en un alargamiento a un 100 % de como mínimo 20 kg/cm², preferentemente de 45 a 75 kg/cm²,
20 5. Un peso molecular, de manera que la viscosidad

$$\eta_i = \frac{\ln \eta_R}{c} \geq 0,6$$

ascienda preferentemente a 0,90 hasta 1,9 cuando 1,0 g de elastómero a 20°C se disuelve en 100 cc de hexametildisulfuroamida (trisdimetilamida de ácido fosfórico) a 20°C,

- 25 6. además, estos poliureauretanos no sólo habrán de ser solubles en disolventes débilmente polares, tales como tetrahidrofurano, dioxano o acetato de glicolmonometiléter (sin disociación), sino que se disuelven sólo en disolventes altamente polares, tales como, por ejemplo, dimetilformamida.

Como componente b) son adecuados los poliuretanos que contengan grupos amonio cuaternarios en cantidad suficiente, con lo cual estos poliuretanos adquieren un cierto carácter hidrófilo, ante todo, sin embargo, la capacidad de formar sin ayuda de emulsionantes o reticulantes dispersiones acuosas o bien soluciones coloides opacas de asociados de moléculas.

Tales poliuretanos catiónicos se obtienen, por ejemplo, empleando en la constitución del poliuretano como mínimo un componente que contenga uno o varios átomos de nitrógeno terciarios básicos y el poliuretano que lleva átomos de nitrógeno terciarios básicos formado se hace reaccionar con agentes de alquilación o ácidos inorgánicos o bien orgánicos. Aquí, en principio, es igual en qué lugar de la macromolécula del poliuretano se encuentran los átomos de nitrógeno básicos. Pero también se puede partir de poliuretanos que presenten átomos de halógeno reactivos capaces para la cuaternización y hacer reaccionar éstos con aminas terciarias. Además, también se pueden obtener poliuretanos bajo cuaternización sintetizadora de cadena preparando, por ejemplo, de dioles, en caso dado, de mayor molecularidad e isocianatos con átomos de halógeno reactivos o diisocianatos y halógenoalcoholes dihalógenouretanos y hacer reaccionar éstos con aminas diterciarias. A la inversa, se pueden preparar de los compuestos con dos grupos isocianato y aminoalcoholes terciarios diaminouretanos diterciarios y hacer reaccionar éstos con compuestos de dihalógeno reactivos. Naturalmente, se puede obtener la masa de poliuretano catiónica también empleando un componente de partida salino catiónico, tal como un poliéter básico cuaternizado o un iso-

5 cianato que lleve nitrógeno cuaternario. Estos métodos conocidos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586, 1 179 363 y en las patentes belgas 653 223, 658 026, 636 799. En ellas se mencionan también los productos de partida adecuados para la síntesis de los poliuretanos salinos.

La masa de poliuretano puede contener, además de los grupos uretano, también grupos úrea.

10 Para obtener un cuadro de propiedades satisfactorio del producto final deberá ascender el contenido en grupos uretano y, en caso dado, en grupos úrea a un 8 hasta 35 % en peso de la masa de poliuretano.

15 El contenido en grupos amonio cuaternarios deberá ascender aproximadamente a un 0,5 hasta 2,0 % en peso, preferentemente un 0,8 hasta 1,8 % en peso, de la masa de poliuretano. Los productos con contenido en sal bajo son menos adecuados, ya que, por lo general, dan dispersiones de partícula basta hidrófobas, que también actúan en forma precipitante sobre el componente a), mientras los productos
20 con considerablemente más de un 2 % de nitrógeno cuaternario ya son casi hidrosolubles y, por lo tanto, debido a su alta hidrofilia resultan inadecuados.

25 En dependencia de la composición química y de las condiciones de obtención, especialmente, sin embargo, también del contenido en grupos amónicos cuaternarios se obtienen soluciones acuoso-coloides o dispersiones con tamaños de partícula entre aproximadamente 10 y 1000 μ . Naturalmente, pueden contener las dispersiones también disolventes orgánicos en cantidades hasta aproximadamente un 50 %, por
30 ejemplo, acetona o dimetilformamida. Por lo tanto, no es ne-

cesario retirar de la dispersión formada el disolvente empleado para la obtención de la dispersión según las publicaciones alemanas DAS 1 184 946, 1 178 586 o bien de la patente belga 653 223, y, además, se pueden emplear también disolventes de alto punto de ebullición, tales como dimetilformamida, para la obtención de las dispersiones.

Para el procedimiento de la presente invención tienen preferencia los poliuretanos que han sido obtenidos de compuestos dihidroxílicos de mayor peso molecular, del peso molecular 500 hasta 5000, poliisocianatos, un agente prolongador de cadena básico, preferentemente átomos de nitrógeno alifáticamente sustituidos, tales como N-metildietanolamina, N,N-bis-(γ -aminopropil)-metilamina y, en caso dado, ulteriores agentes prolongadores de cadena no básicos, tales como preferentemente dialcoholes o también diaminas, agua, hidrazina o hidrazinas sustituidas. Preferentemente contiene la masa de poliuretano, principalmente lineal, soluble en frío en disolventes orgánicos, tales como dimetilformamida, un 5 hasta 12 % de N-metildietanolamina. Del nitrógeno terciario incorporado de esta manera en la masa de poliuretano se cuaternizan un 10 hasta 60 % con un agente de alquilación, tal como sulfato dimetílico, metilclorometiléter, dietilsulfato o bromoetanol, y hasta 30 - 70 % se neutraliza con un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido acético, en presencia de agua. Un 10 a 20 % del nitrógeno terciario, por lo general, no se transforman en la sal.

Preferentemente se emplean, como mínimo proporcionalmente, agentes de alquilación bi- o trifuncionales, tales como dibromobutano, dicloruro p-xililénico, 1,3-dimetil-

4,6-clorometilbenceno, metilen-bis-bromoacetamida, trimetilol
propan-tris-cloroacetato o ácidos bi- o trifuncionales con
valores K inferiores a 4, tales como ácido fosfórico, ácido
oxálico o ácido sulfúrico, en cada caso como solución acuosa,
5 reaccionando éstos principalmente en forma monofuncio-
nal y ejerciendo en la estructura laminar microporosa enton-
ces una función reticuladora.

Para la ulterior reticulación pueden contener los
poliuretanos dispersados naturalmente también incorporados,
10 por ejemplo, grupos metiloléter.

Las soluciones o bien dispersiones coloides, li-
bres de disolventes orgánicos, se preparan con un contenido
en sólidos lo más alto posible, por ejemplo, entre un 40 y
65 %, ya que un contenido en agua alto perjudica la eficacia
15 de los productos durante el proceso de coagulación. Si la
dispersión contiene aún disolvente orgánico, entonces el
contenido en sólidos puede encontrarse más bajo, por ejem-
plo, entre un 25 y 50 %. En todos los casos, la concentra-
ción de la dispersión o bien solución será tan grande, de
20 manera que la cantidad de agua introducida por ellos en la
mezcla terminada ascienda a menos de un 7 % en peso.

Como disolventes c) sirven los disolventes hidro-
solubles para el poliuretano a) con puntos de ebullición su-
periores a 100°C, y que tienen preferentemente grupos amida
25 o sulfóxido, especialmente N,N'-dimetilformamida, N,N'-di-
metilacetamida, sulfóxido dimetílico o mezclas de los mis-
mos. Para la obtención de la mezcla se diluye la dispersión
catiónica acuosa de poliuretano b) ventajosamente primero
con el disolvente c), convenientemente empleando un agitador
30 rápido. Esta solución opalizante hasta ligeramente turbia

se reúne bajo agitación con la solución del poliuretano a). Se debiera evitar un calentamiento adicional a más de 60°C, siendo suficiente agitar las soluciones conjuntamente en frío. Convenientemente se deja, sin embargo, reposar la
5 mezcla antes de la conformación y la gelificación durante 12 a 24 horas. Se puede entonces volver a agitar brevemente y después de ventilar está lista para su uso. La mezcla se puede, sin embargo, calentar también durante 10 a 60 minutos bajo agitación entre 40 y 60°C y después de enfriar se
10 puede utilizar directamente.

La proporción de mezcla de los poliuretanos a) y b) depende algo de los componentes empleados en cada caso, pero se encuentra, sin embargo, en los límites entre 90 hasta 70 % en peso, preferentemente 85 a 75 % en peso, del
15 componente a) y un 10 a 30 % en peso, preferentemente un 15 - 25 % en peso del componente b), en cada caso calculado como sustancia en seco. La proporción más adecuada para una permeabilidad al vapor de agua determinada deseada se calcula fácilmente mediante simples ensayos. La concentración
20 de la mezcla disuelta puede oscilar entre amplios límites, pero se encuentra ventajosamente entre un 10 a 35 % en peso de sustancia sólida. Empleando soluciones menos concentradas se pueden obtener en la coagulación estructuras lamina-
25 res de superficie desagradable, empleando concentraciones mayores puede disminuir la porosidad. Convenientemente se emplean más de los límites del componente b) indicados en la mezcla contra más gruesa se aplique la solución, ya que de esta manera se mejora la gelificación y la permeabilidad al vapor de agua. La concentración de la dispersión acuosa
30 del poliuretano b) catiónico se selecciona, de manera que en

la solución mixta de poliuretano lista para gelificar el contenido en agua introducida sea inferior a un 7 % en peso, convenientemente sólo entre un 3 y 5 % en peso. Por esta razón, las dispersiones acuosas deberán presentar una concentración lo más alta posible, por ejemplo, entre 40 y 60 % en peso de poliuretano catiónico.

La solución de mezcla terminada deberá presentar a 20°C una viscosidad de 1 a 30 minutos, preferentemente de 2 a 10 minutos, medido en la copa Ford con tobera de salida de 6 mm. Antes de la medición se deberá agitar bien la solución, ya que, a veces, presenta tixotropía y al no agitarse suficientemente pequeños grumos de gel pueden aparentar una mayor viscosidad.

A la solución de mezcla se le pueden agregar colorantes hidrosolubles aniónicos o sustantivos o básicos usuales, tal y como se emplean para el teñido de textiles o cuero, o agregar pigmentos orgánicos o inorgánicos. Los colorantes deberán ser solubles en el disolvente seleccionado. En caso de que algunos colorantes no fuesen solubles en el disolvente, se puede teñir la estructura laminar terminada de coagular después de extraer el disolvente por lavado a, por ejemplo, 50 - 70°C en baño acuoso en la forma de las fibras textiles. Además, a la solución se le pueden agregar, para modificar las propiedades de la estructura laminar terminada hasta un 50 % en peso, referido al contenido en sólidos, de polímeros de vinilo, por ejemplo, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo o copolímero de etileno-acetato de vinilo, que, en caso dado, están sin saponificar.

Para la obtención de las estructuras laminares se aplica la solución sobre un sustrato poroso o no poroso,

por ejemplo, por aplicación a brocha, riego o rasqueta. El espesor de capa depende del espesor final deseado en la lámina terminada. En la mayoría de los casos, serán suficientes espesores de capa de la solución de 0,5 a 1,5 mm.

5 Un sustrato poroso se escogerá cuando éste se haya de recubrir directamente con la masa de poliuretano. Como sustratos porosos sean mencionados, por ejemplo, tejidos, tricotados, vellones o fieltros.

10 Un sustrato no poroso, por ejemplo, placas de vidrio, bandas de metal (en caso dado con estructura superficial deseada) o bandas de tejido recubiertas de material sintético, por ejemplo, perflúorpolietileno, se emplearán cuando se deseen láminas de poliuretano porosas, que según el
15 proceso de inversión usual se han de trasladar sobre sustratos porosos, por ejemplo, por pegamento. Según este método se pueden recubrir, por ejemplo, madera, cuero, cartón, papel u otras estructuras laminares textiles tejidas o sin tejer, mampostería y metal.

20 El sustrato poroso o no poroso recubierto con la solución se expone ahora preferentemente a aire húmedo en movimiento de, preferentemente, 10 a 40°C y una humedad relativa de un 60 hasta 99 y, especialmente, de un 80 a 98 % hasta que se haya presentado la gelificación de la solución, lo que, según el espesor de la capa sucede después de 1 a
25 30 minutos, especialmente después de 10 a 30 minutos, algunas veces también más tarde, lo que es especialmente el caso cuando el aire no está en movimiento, después de aproximadamente 1 a 10 horas. La capa de poliuretano no deberá enturbiar apreciablemente. Sin embargo, se aprecia una ligera
30 solidificación, una gelificación o esponjamiento, es de-

5 cir, que la fluidez se ha reducido considerablemente y una parte del disolvente ha sido separada. La recepción de humedad es reducida en este estado. Es suficiente dimensionar las condiciones de gelificación, de manera que la recepción de humedad de la solución del poliuretano mixto sea de aproximadamente un 2 a 4 %, es decir, el contenido en agua sobrepase aproximadamente un 7 % en peso, incluyendo la cantidad de agua introducida por la dispersión de poliuretano b) en la preparación de la solución de poliuretano mixto.

10 Las condiciones de gelificación y la recepción de agua necesarias dependen del movimiento del aire y de la humedad durante el proceso de gelificación y de los componentes empleados de la proporción en mezcla y de la concentración así como del espesor de capa de la solución aplicada. Las

15 condiciones más favorables para determinados valores deseados de permeabilidad al vapor de agua se determinan, sin embargo, fácilmente mediante ensayos previos.

La masa gelificada sobre el sustrato se sumerge ahora con el sustrato en agua y el disolvente se extrae por

20 lixiviación. Esto se puede realizar mediante agitación del agua y mediante repetidos exprimidos de la película suficientemente solidificada en el agua. La película puede estar, según el desarrollo del procedimiento, sobre el sustrato o estar separada de éste. Esto último es ventajoso

25 cuando la solución de poliuretano mixto se gelificó y coaguló para obtener una lámina porosa sobre un sustrato no poroso.

Después de extraer el disolvente por lavado se puede tratar la estructura laminar de poliuretano poroso

30 ventajosamente con una solución acuosa, por ejemplo, al 2,5

hasta 25 % de uno o varios curtientes sintéticos aniónicos. De esta manera, se mejoran el tacto y, frecuentemente, la permeabilidad al vapor de agua.

5 Como curtientes aniónicos sintéticos se pueden emplear los productos usuales en el mercado, que esencialmente se obtienen de ácidos arilsulfónicos, en caso dado sustituidos, ácidos arilcarboxílicos, fenoles y formaldehído, en caso dado con ácido sulfuroso o sus sales y, además, con
10 compuestos que reaccionan con formaldehído. Ejemplos de componentes reaccionables con formaldehído son el ácido fenolsulfónico, el ácido cresolsulfónico, el ácido naftalinsulfónico, la pirocatequina, el fenol, o-clorofenol, el ácido salicílico, el ácido fenoxiacético, la dioxidifenilsulfona, el 4,4'-dioxidifenildimetilmetano, la resorcina,
15 el ácido ligninsulfónico, el ácido difenilettersulfónico, así como en combinación con los anteriores, por ejemplo, la úrea o naftalina.

En una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento se dispersa el curtiente sintético
20 aniónico o bien la mezcla de curtiente directamente en la solución de poliuretano mixto, que contiene, en caso dado, colorantes. Ventajosamente se dispersará el curtiente previamente en uno de los disolventes mencionados pajo c). Aquí no es esencial si el curtiente está presente en forma ácida
25 o neutra.

La cantidad empleada asciende, por lo general, a más de un 2,5 % en peso, preferentemente a un 5 - 100 %
30 en peso, referido al poliuretano b) catiónico (calculado como sustancia en seco tanto para el curtiente como también para el poliuretano catiónico). Trabajando de esta manera

se acelera el proceso de gelificación y se aumenta aún especialmente la permeabilidad al vapor de agua.

5 La estructura laminar terminada de coagular y liberada del disolvente se deshidrata, por ejemplo, por secado. La temperatura de secado deberá encontrarse por debajo de la temperatura de plastificación de la lámina de poliuretano. Convenientemente se emplean temperaturas entre 20 hasta 100°C, especialmente entre 50 y 70°C y aire en movimiento o temperaturas más bajas y presión más reducida.

10 Las estructuras laminares secas o aún húmedas, en caso dado exprimidas, se pueden tratar ventajosamente aún con soluciones o dispersiones de aceites minerales, vegetales o animales o también aceites de polisiloxano u otros productos sintéticos, que se emplean para el engrasado del
15 cuero. Este tratamiento puede dar un ulterior aumento de la permeabilidad al vapor de agua, ante todo, sin embargo, una mejora considerable de la solidez a la abrasión. Además, se mejora adicionalmente el tacto de la estructura laminar.

20 Siempre que estos productos se disuelvan en la solución de poliuretano mixto se pueden ya introducir en ella. Proporciones cuantitativas preferentes son de un 1 a 10 % en peso, referido a la mezcla de poliuretano seco.

25 Como productos adecuados sean mencionados como ejemplo: aceite de parafina, aceite de esperma en bruto o sulfonado o aceite de garras, aceite de oliva sulfonado o en bruto, aceite de coco o aceite de ricino, aceites de dimetilpolisiloxano, aceites de fenilmetilpolisiloxano, alcohol oleílico, isocianato estearílico o los productos de
30 reacción de hidrocarburos alifáticos de cadena larga sulfoclorados con amoníaco o aminas.

Las estructuras laminares, láminas o capas de cobertura obtenidas según el procedimiento se pueden, para completar su aspecto, acabar y dotar de un apresto.

5 Son utilizables en excelente escala como cuero artificial para zapatos, fines de tapicería, bolsería o revestimientos.

Instrucciones para la obtención de las poliuretánúreas a)

Poliuretánúreas a/1.

10 6500 partes (se trata siempre de partes en peso, si no se indica otra cosa) de un éster mixto deshidratado durante una hora a $130^{\circ}\text{C}/12$ Torr de ácido adípico y 1,6-hexandiol-2,2-dimetilpropandiol-1,3 (proporción molar de la mezcla glicólica 65:35) con el índice OH 67,75 se calientan con 1713 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (pro-
15 porción molar entre poliéster y diisocianato = 1:1,75) bajo agitación a una temperatura interior de $96 - 98^{\circ}\text{C}$ y se mantiene así durante 70 minutos. El producto de adición previo de NCO (contenido en NCO 3,02 %) se introduce en 8000 partes de una solución calentada aproximadamente a unos 60°C
20 de 226 partes de carbohidrazida en 23140 partes de dimetilformamida, con lo que se forma una solución elastómera homogénea con una viscosidad de 234 P con una concentración en sólidos de un 26,3 %. El valor η_i de una solución al 1,0 % en peso de la sustancia elastómera en hexametildifosfo-
25 roamida a 20°C asciende a 0,97. Las propiedades de la sustancia elastómera (medido en películas de unos 0,15 hasta 0,20 mm de espesor, que se obtienen por aplicación de la solución de elastómero sobre placas de vidrio y evaporación del disolvente a 100°C) se indican en la tabla 1.

Poliuretánica a/1/1.

2180 partes de la solución elastómera a/1 se agitan con 0,5 partes de n-butilisocianato en 10 partes de dimetilformamida a temperatura ambiente para transformar todos los grupos finales $-\text{CO.NH.NH}_2$ reactivos en los grupos finales $-\text{CO.NH.NH.CO.NH.C}_4\text{H}_9$ ya no reactivos con NCO a temperatura ambiente. Aquí ya no se varía la viscosidad de la solución, tampoco al agregar ulteriores poliisocianatos.

Poliuretánica a/2.

En realización similar como bajo las instrucciones a/1 se calientan 1600 partes del poliéster mixto con 362 partes (proporción molar 1:1,5) de difenilmetan-4,4'-diisocianato durante 60 minutos a $96 - 98^\circ\text{C}$ y a continuación se introducen y agitan 1304 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO (2,07 % de NCO) en una solución de 30,6 partes de carbohidrazida en 3990 partes de dimetilformamida, con lo que se obtiene una solución de elastómero al 25,1 % con una viscosidad de 515 P/ 20°C .

Poliuretánica a/3.

800 partes del poliéster mixto descrito en las instrucciones a/1 y 162,5 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato se calientan durante 30 minutos a 98°C formándose un producto de adición previo de NCO altamente viscoso, que se diluye con 240 partes de dioxano anhídrido y se calienta durante otros 20 minutos a 98°C . Después de enfriar ascien- de el contenido en NCO de la solución a 1,018 % (o bien se calcula de ello el contenido en NCO del producto de adición de NCO libre de disolvente en un 1,27 %).

727 partes de la solución de producto de adición previo de NCO de arriba se agregan bajo mezcla intensa a una solución de 8,22 partes de carbohidrazida en 1532 partes de dimetilformamida, con lo que se obtiene una solución de elastómero homogénea, clara, con 271 P/20°C con una concentración en sólidos de un 26 %.

Poliuretámica a/4.

800 partes de un poliéster mixto de la composición como descrito en a/1 y con un índice OH de 63,77 se calientan con 142,2 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar OH/NCO = 1:1,25) y 234 g de dioxano durante 170 minutos a 96 - 98°C de temperatura interior. Después de enfriar a temperatura ambiente asciende el contenido en NCO de la solución, referido al contenido en sólidos del producto de adición previa de NCO a 1,01 %.

En la solución calentada a 50°C de 6,54 partes de carbohidrazida en 1552 partes de dimetilformamida se introducen y agitan 753 partes de la solución de producto de adición previo de NCO bajo aumento de la viscosidad hasta 53 P. Las películas de elastómero muestran un punto de plastificación muy bajo y reducidos valores de tensión y de resistencia al rasgado.

Poliuretámica a/5.

1200 partes del poliéster indicado en las instrucciones a/1 se calientan con 360 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar 1:2,0) durante 50 minutos a 96 - 98°C (contenido en NCO de la fusión 3,48 %).

635 partes de la fusión de producto de adición

previo de NCO se introducen y agitan en una solución calentada a 50°C de 26,3 partes de carbhidrazida en 1875 partes de dimetilformamida obteniéndose una solución de elastómero de 460 P/20°C.

5 Poliuretánúrea a/6.

633 partes de la fusión del producto de adición previo de NCO de las instrucciones a/5 se introducen en una suspensión de ácido carbazínico, obtenido por adición de 15 partes de ácido carbónico sólido (hielo seco) a una solución de 15,1 partes de hidrato de hidrazina en 1785 partes de dimetilformamida, a temperatura ambiente, formándose en breve tiempo una solución de elastómero altamente viscosa (605 P).

Poliuretánúrea a/7.

15 800 partes del poliéster de las instrucciones a/4 se calientan con 284 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar 1:2,5) durante 30 minutos a 95 - 98°C.

20 350 partes de la fusión de NCO (5,09 % de NCO) se introducen en una solución caliente de 20,5 partes de carbhidrazida en 1130 partes de dimetilformamida bajo formación de una solución viscosa (250 P), con lo que la solución viscosa se enturbia después de reposar algunos minutos.

Poliuretánúrea a/8.

25 1000 partes de un poliéster mixto de la composición según las instrucciones a/1 y con un índice OH de 66,75 se calientan con 19,9 partes de N,N-bis-(β-hidroxipropil)-N-metilamina y 293,8 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato.

to durante 45 minutos a 95 - 98°C. 921 partes de esta fusión de producto de adición previo de NCO (2,78 % de NCO) se introducen y agitan en una solución de 28,2 partes de carbodi-
5 drazida en 2778 partes de dimetilformamida y la solución de elastómero (425 P) se ajusta mediante adición de 0,14 partes de hexilen-1,6-diisocianato a una viscosidad de 460 P.

Poliuretánica a/9.

1200 partes de un poliéster mixto de ácido adipico-
10 etilenglicol-butandiol-1,4 (proporción molar de los glicoles 1:1) y el índice OH de 56,3 se transforman mediante calentamiento durante 30 minutos a 95 - 98°C en una fusión de producto de adición previo de NCO (3,24 % de NCO).

400 partes de la fusión de producto de adición
15 previo de NCO se introducen en una suspensión de los carbonatos amínicos, obtenida por introducción de 40 partes de ácido carbónico sólido en una solución de 22,60 partes de m-xililendiamina en 1268 partes de dimetilformamida, bajo intensa agitación a temperatura ambiente, formándose bajo
20 disociación de CO₂ de los carbonatos amínicos una solución elastómera homogénea, altamente viscosa, que con 150 partes de dimetilformamida se diluye a una viscosidad de 540 P/20°C.

Poliuretánica a/10.

430 partes de la fusión de producto de adición
25 previo de NCO calentada durante 130 minutos a 96°C del ejemplo a/9, cuyo contenido en NCO asciende entonces a 3,05 %, se mezclan con una solución de 30,9 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano en 1460 partes de dimetilformamida. En el transcurso de varias horas sube la viscosidad de la solución algo marrón a 516 P.

Poliuretánúrea a/11.

800 partes de un poliéster de ácido adípico-etilenglicol (índice OH 55,25) se calientan con 249 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar 1:2,5) durante 25 minutos a 97 - 99°C. 600 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO (4,65 % de NCO) se agitan con una solución de 6,0 partes de agua en 1794 partes de dimetilformamida. La viscosidad de la solución de elastómero amarronada sube en el transcurso de 48 horas a un valor de 44 P.

Poliuretánúrea a/12.

400 partes de un poliéster de caprolactona y dietilenglicol con un peso molecular de 825 se calientan con 167 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar 1:1,38) y 258 partes de dioxano durante 60 minutos a 95 - 98°C de temperatura interior. La solución enfriada a continuación a temperatura ambiente tiene un contenido en NCO de un 2,60 %, referido al producto de adición previo de NCO libre de disolvente.

537,5 partes de la solución de producto de adición previo de NCO de arriba se introducen bajo agitación en una suspensión de los productos de adición de diamina-CO₂ obtenidos por introducción de 12 g de ácido carbónico sólido en una solución de 6,30 partes de etilendiamina y 0,845 partes de propilen-1,2-diamina en 923 partes de dimetilformamida, con lo que bajo disociación de CO₂ se forma de los carbonatos una solución de elastómero incolora altamente viscosa (44 P).

Poliuretánrea a/13.

5 800 partes del poliéster mixto descrito en las instrucciones a/1 se calientan con 160 partes de hexilen-1,6-diisocianato (proporción molar 1:2,0) durante 200 minutos a 98°C. 637 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO (4,0 % de NCO) se mezcla con una solución de 27,38 partes de carbohidrazida en 1883 partes de dimetilacetamida, con lo que la viscosidad sube lentamente a 103 P/20°C.

10 Las láminas de elastómero, que se obtienen por evaporación del disolvente a 100°C de la solución muestran una excelente estabilidad contra el amarilleamiento y la disociación mecánica bajo luz.

Poliuretánrea a/14.

15 1500 partes del poliéster descrito en las instrucciones a/1 se calientan en proporción molar 1:1,90 con 294 partes de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros de un 80 % de 2,4- y un 20 % de 2,6-diisocianatotolueno) durante 130 minutos a 96°C para formar el producto de adición previo de NCO (2,60 % de NCO).

20 376,5 partes del producto de adición previo de NCO se introducen y agitan en una solución de 14,8 partes de carbohidrazida en 1140 partes de dimetilformamida bajo formación de una solución de elastómero viscosa (562 P).

25 Poliuretánrea a/15.

376,5 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO de las instrucciones a/14 se introducen y agitan en una suspensión de ácido carbacínico, obtenido por in-

roducción de 20 partes de ácido carbónico sólido en una solución de 8,88 partes de hidrato de hidrazina en 1077 partes de dimetilformamida, con lo que se obtiene una solución de elastómero con una viscosidad de 502 P.

5 Los elastómeros de las instrucciones a/14 y a/15 presentan, después de retirar el disolvente, bajo exposición a la luz, un amarilleamiento apreciablemente inferior que los elastómeros con difenilmetan-4,4'-diisocianato como componente de constitución.

10 Poliuretánúrea a/16.

6500 partes del poliéster descrito en las instrucciones a/4 se calientan con 127,5 partes de N,N-bis-(β -hidroxipropil)-N-metilamina y 1786 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato durante 50 minutos a 95°C. El contenido en NCO es de un 1,92 %. 7365 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO se introducen bajo intensa agitación en una suspensión de carbonato diamínico, obtenido por adición de 250 partes de ácido carbónico sólido a una solución de 118,5 partes de etilendiamina y 16,3 partes de propilendiamina-1,2 en 21365 partes de dimetilformamida de temperatura ambiente, con lo que, bajo desarrollo de CO₂, en pocos minutos se forma una solución de elastómero altamente viscosa (770 P). A la solución se le agregan 1,5 % en peso del éster de pentaeritrita del ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil- γ -propiónico como antioxidante,

15
20
25

Poliuretánúrea a/17.

800 partes de diol de politetrametiléneter (índice OH 109,5) se funden a 60°C y se agita con dos partes de una solución al 35 % de SO₂ en dioxano durante 10 minutos y

a continuación se libera a 12 Torr/96°C durante 15 minutos de los componentes volátiles. El poliéter así tratado previamente se hace reaccionar con 294 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 276 partes de dioxano durante 80 minutos a 80°C. 424 partes de la solución de producto de adición previo de NCO enfriada (3,0 % de NCO, referido a la sustancia sólida de NCO) se introducen y agitan en una suspensión obtenida por introducción de 12 partes de ácido carbónico sólido en una solución de 6,82 partes de etilendiamina y 0,92 partes de propilen-1,2-diamina en 907 partes de dimetilformamida, formándose después de pocos minutos una solución de elastómero homogénea y viscosa (468 P).

Poliuretánúrea a/18.

425 partes de la solución de producto de adición previo de NCO de las instrucciones a/17 se introducen en una solución calentada a 50°C de 11,15 partes de carbohidrazida en 913 partes de dimetilformamida, obteniéndose una solución de elastómero con 456 P.

Poliuretánúrea a/19.

1200 partes del poliéter descrito en las instrucciones a/4 se calientan con 297 partes de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 80:20, véase a/14) durante 2 horas a 98°C. 374 partes de la fusión de NCO (5,56 % de NCO) se introducen en una suspensión de ácido carbazínico, obtenido por introducción de 15 partes de ácido carbónico sólido en una solución de 12,90 partes de hidrato de hidrazina en 1087 partes de dimetilformamida bajo formación de una solución de elastómero de alta viscosidad. Después de diluir con 138 partes de dimetilformamida asciende la viscosidad de la

solución a 387 P.

Poliuretánúrea a/20.

5 800 partes del poliéster mixto de la instrucción a/4 se calientan con 341 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato (proporción molar 1:3,0) durante 30 minutos a 96°C y 200 partes de la fusión de producto de adición previo de NCO (6,51 % de NCO) se agitan con una solución de 3,0 partes de agua en 609 partes de dimetilformamida, con lo que la viscosidad asciende en el plazo de 24 horas a 63 P.

10 Poliuretánúrea a/21.

15 1200 partes del poliéster mixto descrito en las instrucciones a/1 con un índice OH de 67,3 se calientan junto con 32,5 partes de butandiol-1,4 y 400 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato durante 30 minutos a 97°C y a continuación se introducen 600 partes de esta fusión de producto de adición previo de NCO (2,32 % de NCO) en una suspensión de ácido carbacínico, obtenido de una solución de 9,20 partes de hidrato de hidrazina en 2150 partes de dimetilformamida y ácido carbónico, bajo formación de una solución de
20 elastómero con 435 P.

Poliuretánúrea a/22.

25 1200 partes del poliéster mixto descrito en las instrucciones a/21 y 64,9 partes de butandiol-1,4 se calientan con 941 partes de difenilmetandiisocianato y 194 partes de dioxano durante 70 minutos a 98°C. Se introducen 635 partes de la solución de producto de adición previo de NCO (2,32 % de NCO, referido al contenido en sólidos) en una suspensión de ácido carbacínico de 8,5 partes de hidrato de hi-

drazina, 1582 partes de dimetilformamida y ácido carbónico bajo formación de una solución de elastómero de 407 P.

Poliuretánúrea a/23.

5 1000 partes del poliéster mixto de las instruccio-
nes a/1 se mezclan con 91,6 partes de N,N-bis-(β -hidroxi-
propil)-N-metilamina y se calientan con 401 partes de dife-
nilmetan-4,4'-diisocianato durante 30 minutos a 90°C, con
lo que se forma un producto tan viscoso que la fusión se ha
de diluir con 373 partes de clorobenceno. Después de un pe-
10 ríodo de reacción total de 65 minutos asciende el contenido
en NCO de la solución a un 1,69 % (correspondiente a un
2,11 % de NCO, referido al contenido en sólidos). En una
solución de 23,4 partes de carbóhidrazida en 2712 partes de
15 dimetilformamida se introducen y agitan 1206 partes de la
solución de producto de adición previo de NCO de arriba,
con lo que se forma una solución con una viscosidad de 397 P.

Poliuretánúrea a/24.

20 550 partes de la solución de elastómero a/23 se
agitan con 1,70 partes de sulfato dimetílico en 10 partes
de dimetilformamida y a continuación se calienta durante 1
hora a 80°C. La viscosidad de la solución después de este
tratamiento asciende a 125 P.

Poliuretánúrea a/25.

25 Según las instrucciones a/24, se incorporan a la
solución a/23 1,83 partes de butansultona. Viscosidad de la
solución 76 P.

Poliuretánúrea a/26.

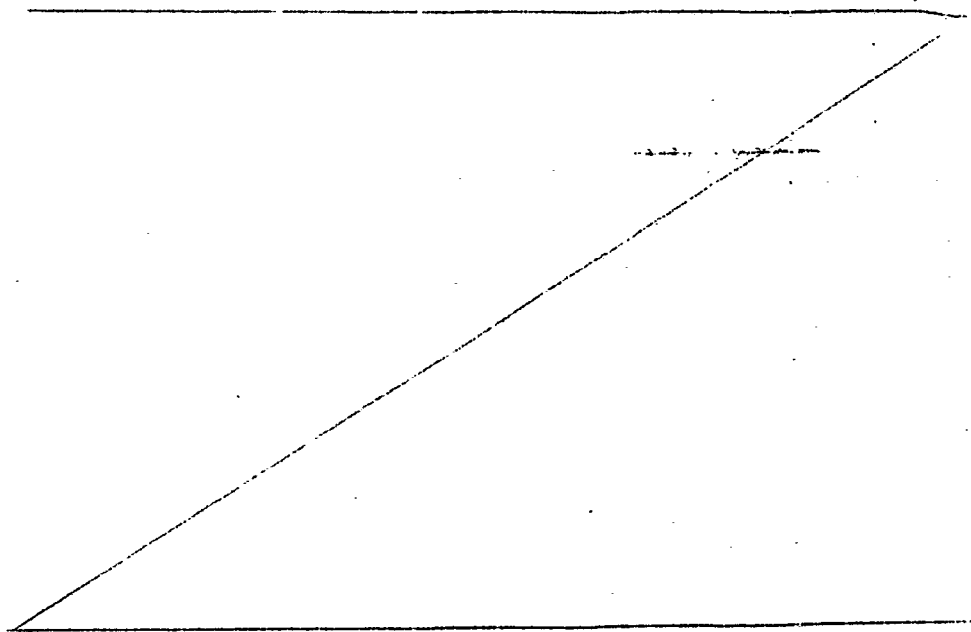
Como en las instrucciones a/24, se le agregan a la solución a/23 1,37 partes de 1,3-dimetil-4,6-diclorometilbenceno. 87 P.

5 Poliuretánúrea a/27.

A la solución a/23 se le agregan 1,80 partes de bis-clorometildifeniléter según las instrucciones a/24.

Poliuretánúrea a/28.

10 200 partes del poliéster mixto descrito en las instrucciones a/4 se calientan con 99,3 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato durante 30 minutos. 200 partes de la fusión del producto de adición previo (7,6 % de NCO) se agitan con una solución de 3,35 partes de agua en 609 partes de dimetilformamida, subiendo después de reposar durante 15 te 1 día a temperatura ambiente la viscosidad de la solución turbia a 232 P.



Comprobación de las láminas de elastómero
en probetas en forma de barras según DIN
53504

Resistencia a la tracción en kg/cm ²	Alargamien- to a la ro- tura en %	Valores de car- ga		Puntos de lubri- cación ^o bien de fusión ^o de las lá- minas de elastóme- ro en el banco de Kofler	
		con un alarga miento del 20 % en kg/cm ²	con un alarga miento del 100 % en kg/cm ²		
669	560	15	15	220	240
-	-	-	-	-	-
460	625	8,3	21	190	203
300	800	6,9	20	180	196
750	535	21	80	210	225
635	546	25	76	252	262
-	-	-	-	-	-
625	480	16	61	215	234
452	652	22	57	251	258
640	565	25	64	270	270
605	615	20	53	260	270
580	555	19	59	232	258
411	833	25	64	186	200
740	465	14	46	192	203
294	550	7,4	15	172	196
682	596	18	48	240	260
605	645	26	67	252	270
760	610	23	71	215	228
880	632	19	69	191	199
630	602	34	68	260	270
828	540	15	76	212	239
670	596	18	48	197	222
600	505	19	57	205	218
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
925	502	49	106	270	270

Propiedades de las soluciones de poliuretánúrea y láminas

Poliuretánúreas	% de NCO en el producto de adición previo de NCO	Concentración de la solución de elastómero en % en peso	Viscosidad de la solución de elastómero a 20°C
a/1	3,02	26,3	234
a/2	2,07	25,1	515
a/3	1,27	26,0	271
a/4	1,01	26,3	54
a/5	3,48	26,1	460
a/6	3,48	26,5	605
a/7	5,09	24,7	250
a/8	2,78	25,5	425
a/9	3,24	22,5	540
a/10	3,05	24,0	516
a/11	4,65	25,0	44
a/12	2,60	25,7	440
a/13	4,00	25,5	103
a/14	2,60	26,6	562
a/15	2,60	26,1	502
a/16	1,92	26,0	770
a/17	3,00	26,0	468
a/18	3,00	26,0	456
a/19	5,56	20,2	387
a/20	6,51	25,1	63
a/21	2,32	22,0	435
a/22	2,32	26,5	407
a/23	2,11	25,5	397
a/24	2,11	25,5	125
a/25	2,11	25,5	76
a/26	2,11	25,5	87
a/27	2,11	25,5	125
a/28	7,60	25,0	232

- 1) Como punto de lubricación se indica el margen donde la lámina de elastómero después de 2 minutos sobre el banco de Kofler se reblandece apreciablemente, se puede destruir con facilidad y al desplazar con una espátula deja una huella untuosa
- 2) Como punto de fusión se indica el punto en el que la lámina de elastómero se vuelve líquida después de estar 2 minutos sobre el banco de Kofler.

Instrucciones de obtención para los Poliuretanos catiónicos b

Poliuretano catiónico b 1.

8000 partes de un poliéster obtenido de ácido ftálico, ácido adípico y etilenglicol (proporción 1:1:2,2), con el índice OH 64 y un contenido en agua inferior a un 0,3 % se hacen reaccionar con 2160 partes de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 65:35) durante 90 minutos a 100°C. Al producto de adición previo tenaz obtenido se le agregan consecutivamente 3950 partes de acetona (contenido en agua 0,24 %), 800 partes de N-metildietanolamina y nuevamente 3500 partes de acetona y se agita a 50°C hasta que la viscosidad sea de 20 P. Se agrega entonces una solución de 244 partes de 1,3-dimetil-4,6-bis-clorometilbenceno en 790 partes de acetona y, a continuación, 3500 partes de acetona. Después de alcanzar una viscosidad de 40 P se introducen y agitan consecutivamente 8 partes de dibutilamina en 126 partes de acetona, 277 partes de ácido fosfórico al 85 % y 106 partes de trietilfosfato en 1000 partes de agua y 14000 partes de agua. Después de separar la acetona por destilación se obtiene una solución de poliuretano coloide, viscosa, opaca al 52 %.

Poliuretano catiónico b 2.

500 partes del poliéster empleado en las instrucciones b 1 se agitan con 231 partes de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 65:35) durante 60 minutos a 90°C. El producto de adición enfriado a 30°C se mezcla con una solución de 40 partes de butandiol-1,4 y 60 partes de N-metildietanol en 240 partes de acetona (contenido en agua 0,24 %). Después de agitar durante 60 minutos a 50°C se mezcla con 320 partes de acetona y después de otras 2 horas se diluye

con 460 partes de acetona. La solución de poliuretano al 45 % mezclada con 5 partes de metanol es estable al almacenamiento. 600 partes de esta solución se agitan con 0,8 partes de sulfato dimetílico y 2,7 partes de 1,3-dimetil-4,6-bis-clorometilbenceno durante 1 hora a 55°C. Después de
5 agregar una solución de 6 partes de ácido acético, 4 partes de ácido fosfórico al 85 % y 0,26 partes de fosfato trietílico en 30 cc de agua se introducen y agitan 500 partes de
10 agua y la acetona se separa por destilación en vacío. Se obtienen 730 partes de una solución al 38 % de poliuretano opaco, acuoso-coloidal. El producto se siguió empleando después de un almacenamiento de 3 meses.

Poliuretano catiónico b 3.

250 partes de un politioéter de un 70 % de tiodiglicol y 30 % de hexandiol-1,6 con el índice OH 77 se calientan con 517 partes de toluilendiisocianato durante 45 minutos a 80°C. A la mezcla enfriada a 30°C se le agregan 100 partes de butandiol-1,4, 50 partes de dietilenglicol y
20 131,2 partes de N-metildietanolamina en 310 partes de acetona en el transcurso de 30 minutos y bajo refrigeración. La solución agitada a 50°C se vuelve rápidamente viscosa. Después de 30 minutos se agregan 310 partes de acetona. La solución al 45 % tiene una viscosidad de aproximadamente 250 P.

25 600 partes de esta solución se agitan con 3,3 partes de sulfato dimetílico y 1,3 partes de 1,3-dimetil-4,6-bis-clorometilbenceno durante 1 hora a 50°C. Después de
30 agregar una solución de 10 partes de ácido acético, 2 partes de ácido fosfórico al 85 % y 0,27 partes de fosfato trietílico en 16 partes de agua se introducen y agitan 500

partes de agua y la acetona se separa por destilación en vacío. Se obtienen 800 partes de una dispersión opaca al 35 % de poliuretano. El producto se siguió empleando después de un período de almacenamiento de 3 meses.

5 Poliuretano catiónico b 4.

250 partes del poliéster empleado según las instrucciones b 1 se agitan con 365 partes de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 65:35) durante 45 minutos a 80°C. La mezcla enfriada a 30°C se mezcla con una solución de 150 partes de dietilenglicol y 60 partes de N-metildietanolamina en 320 partes de acetona (contenido en agua 0,24 %). 30 minutos más tarde se le agregan a la solución agitada a 50°C 220 partes de acetona y después de otros 35 minutos nuevamente 300 partes de acetona. Se obtiene una solución de poliuretano al 50 %, que tiene una viscosidad de 120 P.

800 partes de esta solución se calientan con 3 partes de 1,3-dimetil-4,6-bis-clorometilbenceno durante 1 hora a 50°C. Después de agregar una solución de 7,0 partes de ácido fosfórico (al 85 %) en 100 partes de agua se introducen y agitan 500 partes de agua y la acetona se separa por destilación en vacío. Se obtiene un latex de poliuretano al 48 %.

Poliuretano catiónico b 5.

Se procede como en las instrucciones b 4, pero empleando 6,0 partes de ácido fosfórico. La dispersión obtenida es de partícula algo más basta que la obtenida según las instrucciones b 4 y se puede concentrar fácilmente a un contenido en sólidos de un 57 %.

Poliuretano catiónico b 6.

5 Se procede como en las instrucciones b 1, pero empleando un poliéster de ácido adípico-hexandiol-neopentilglicol (proporción molar 15:11:6) en lugar del poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol. Se obtiene una dispersión acuosa al 50 % del poliuretano correspondiente.

Poliuretano catiónico b 7.

10 Se procede como bajo las instrucciones b 1, pero empleando un poliéster de ácido adípico-butandiol-1,4-etilenglicol (proporción molar 5:3:3) en lugar del poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa al 41 %.

Ejemplos según el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1

15 586 partes en peso de una solución al 26,6 % de la poliuretánrea según las instrucciones a/1 en dimetilformamida, calentada a 50°C, se agita bien con 223 partes en peso de una solución, que se compone de 89,2 partes en peso de una dispersión acuosa al 50 % del poliuretano catiónico b 1 y 133,8 partes de dimetilformamida. La mezcla se ajusta con 20 191 partes en peso de dimetilformamida a un 20 % (1000 partes en peso de mezcla; proporción en peso de los dos poliuretanos 78:22).

25 a) 500 partes en peso de la mezcla de arriba (contenido en agua 4,5 %) se calientan en un recipiente de vidrio cerrado, dotado de refrigerador de reflujo y agitador, durante 1 hora bajo agitación a 55°C y después se enfría. A 20°C se mide en la copa Ford con tobera de salida de 6 mm directamen-

te después de agitar y ventilar en vacío un tiempo de salida de 3 minutos 30 segundos.

200 partes en peso de esta solución se aplican mediante una rasqueta sobre una placa de vidrio de 1870 cm² de tamaño, se expone durante 20 minutos a aire corriente con una humedad relativa del 85 % (23°C), después de lo cual la solución ha gelificado y después se extrae por lavado durante 2 horas en agua la dimetilformamida. Después de seguir enjuagando con agua durante 16 horas se trata la lámina porosa formada durante 1 hora en una solución acuosa al 5 % de un curtiente sintético usual en el mercado neutralizado (obtenible de ácido naftalinsulfónico, dioxidifenilsulfona y formaldehído, según la patente alemana 611 671) a 40-50°C. A continuación se enjuaga la lámina en agua (18°C) se exprime y se impregna con una emulsión usual en el mercado, no ionógena, al 10 % de un aceite de metilpolisiloxano (viscosidad 1400 cSt a 20°C) y después se seca durante la noche a 20°C. Después se introduce la lámina blanca en una solución calentada a 55°C de un 3 % (referido al peso de la lámina) del colorante Acid Brown 85 (Colour Index Nr. 34900) en 5000 % de agua y bajo agitación se mantiene allí durante 1 hora. Se agregan entonces un 10 % (referido al peso de la lámina) de ácido fórmico al 60 %, la lámina se deja aún durante 30 minutos en el baño y después se enjuaga bien y se seca a 25°C.

La lámina tiene un aspecto de cuero excelente, un buen tacto y una permeabilidad al vapor de agua (según IUP 15, "Das Leder", 1961, páginas 86 a 88) de 19,7 mg/cm²h.

La lámina se parte y una pieza se pega sobre un trozo de cuero y la otra parte sobre un tejido textil de

velvetona (sobre el lado sin asperizar). Como adhesivo se emplea una mezcla de poliuretano-poliisocianato en acetato de etilo, que se pulveriza cada vez sobre un lado de la lámina y del material soporte en forma de hilos finos. Después de pegar se apresta el lado superior de la lámina con una dispersión acuosa al 8 %, pigmentada, del poliuretano b 1 en varias aplicaciones bajo secado intermedio y planchado, tal y como es usual para el cuero. Se obtiene un producto, que en el aspecto y en el tacto es totalmente similar al cuero. Las permeabilidades al vapor de agua ascienden, después de pegar y aprestar a 4 ó bien 2 mg/cm²h.

b) 500 g de la solución de poliuretano descrita al principio del ejemplo 1 se introduce y agita en una dispersión de 1,55 partes en peso (7 % referido al poliuretano catiónico) de un curtiente pulverulento sintético usual en el mercado (producto de condensación sulfometilado de dioxidifenilsulfona, formaldehído) y 94,5 partes en peso de dimetilformamida. Convenientemente se dispersa el curtiente previamente a 40°C en el disolvente y la solución se enfría antes de la agitación. A la solución de poliuretano que contiene el curtiente (contenido en agua 3,7 %) se le agregan ahora a opción 0,2 partes en peso de uno de los colorantes siguientes: Acid Blue 109 (Colour Index 42740), Acid Violet 21 (Colour Index 42580), Acid Orange 10 (Colour Index 16230), Acid Black 1 (Colour Index 20470), Acid Green 26, Acid Yellow 141, Direct Red 23 (Colour Index 29160), Acid Black 2 (Colour Index 50420), Basic Brown 1 (Colour Index 21000), Acid Brown 83. Esta solución teñida se deja reposar durante 16 horas y después de agitar se mide la viscosidad de salida (copa Ford, tobera de 6 mm) en 3 minutos 50 segun-

dos.

De esta solución teñida se extiende una capa de 1420 cm² de tamaño y 1,2 mm de espesor sobre una lámina de tejido recubierta de poliperflúoretileno y se expone durante 10 minutos a aire corriente de 24°C y una humedad relativa de un 85 %. La solución ha gelificado, es decir, ha solidificado tixotrópicamente en forma apreciablemente más viscosa y sobre la superficie se ha separado algo de dimetilformamida. Se lava la película con el material soporte durante 10 minutos con agua, después de lo cual se puede retirar con facilidad, se enjuaga aún durante 5 minutos en agua y después se exprime 4 veces y entremedias se vuelve a impregnar con agua. Después del cuarto exprimido se sumerge la lámina blanca en una emulsión 1:4 diluída con agua, usual en el mercado de un 35 % de aceite de metilpolisiloxano (viscosidad 1440 cSt) y se seca a 60°C bajo aire corriente.

La lámina porosa teñida tiene una permeabilidad al vapor de agua de 24,4 mg/cm²h.

20 Ejemplo 2

586 partes en peso de una solución al 26,6 % de la poliuretánúrea según las instrucciones a/1 en dimetilformamida, calentada a 50°C, se agitan bien con 223 partes en peso de una solución, que se compone de 89,2 partes en peso de una dispersión acuosa al 50 % del poliuretano catiónico b 1 y 133,8 partes de dimetilformamida. La mezcla se ajusta con 191 partes en peso de dimetilformamida a un 20 % (1000 partes en peso de mezcla; proporción en peso de ambos poliuretanos 78:22).

De esta solución se aplican sobre 8 placas de vidrio, en cada caso, películas de 1,3 mm de espesor e inmediatamente, sin gelificar, se introducen en mezclas de agua-dimetilformamida de distintas proporciones de mezcla (1. baño) y después de 10 minutos en agua (2º baño) donde se dejan durante 20 minutos, después se exprimen 5 veces intercalando cada vez una impregnación con agua y se seca a 65°C. Las láminas obtenidas tienen las siguientes permeabilidades al vapor de agua:

10	1er. Baño DMF %	Permeabilidad al vapor de agua (IUP 15) ng/cm ² h
	0	0,6
	20	3,0
15	30	2,2
	40	3,3
	50	4,2
	60	5,3
	70	3,4
20	80	12,3

El ensayo de arriba se repitió sobre 7 placas de vidrio, pero como 2º baño se empleó, después de 10 minutos, una solución al 10 % de dimetilformamida en agua (10 minutos) y como 3. baño agua (20 minutos)

1er. baño DMF %	2º baño DMF %	Permeabilidad al vapor de agua (IUP 15) mg/cm ² h
20	10	3,9
30	10	2,3
40	10	4,4
50	10	2,6
60	10	8,4
70	10	7,8
80	10	21,0

Ejemplo 3

6 partes en peso de Acid Brown 83 (Colour Index 20250) se disuelven en un aparato como en el ejemplo 1 a) en 200 partes en peso de dimetilformamida, se agregan 700 partes en peso de una solución al 26,6 % de la poliuretano-úrea según las instrucciones a/1 en dimetilformamida y 170 partes en peso de una mezcla de 66,3 partes en peso de una dispersión acuosa al 50 % del poliuretano catiónico b 1 dispersado en 103,7 partes en peso de dimetilformamida (proporción en peso de los poliuretanos 85:15). Bajo buena agitación se vierte entonces en una solución de 1,65 partes en peso del curtiente sintético mencionado en el ejemplo 1 b) en 58 partes en peso de dimetilformamida (calentado a 50°C) (5 % de curtiente sobre poliuretano catiónico). Después se expone el recipiente con la mezcla durante 1 hora a aire calentado a 60°C. Después de almacenar durante 2 semanas a 20-22°C asciende la viscosidad según Ford (tobera de 6 mm) después de agitar bien a 20°C a 8-9 minutos (mien-

tras que sin agitar asciende a 18 hasta 20 minutos). Una película obtenida según el ejemplo 1 b) de esta mezcla da una permeabilidad al vapor de agua de $20,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$.

Ejemplo 4

5 Según el ejemplo 3 se preparan mezclas de la poliuretánúrea según las instrucciones a/1 y de la dispersión acuosa de poliuretano b 1 (en proporción en peso entre los dos poliuretanos de 80:20) en dimetilformamida y se agregan cantidades distintas del curtiente sintético mencionado en 10 el ejemplo 1 (dispersado en dimetilformamida). De las mezclas obtenidas (con un 2 a 3,6 % de contenido en agua) se preparan sin teñir, pero con el tratamiento con polisiloxano, según el ejemplo 3, unas láminas porosas y después de secar se determina su permeabilidad al vapor de agua:

15	% de curtiente sintético (calculado sobre el poliuretano b 1)	Viscosidad de la solución (copa de Ford 6 mm)	Espesor de la lámina (mm)	Permeabilidad al vapor de agua ($\text{mg/cm}^2/\text{h}$)
20	25	5 minutos	0,1	12,5
	50	4 1/2 minutos	0,1	13,5
	100	3 1/2 minutos	0,1	9,6
	200	2 1/2 minutos	0,15	14,2
	400	50 segundos	0,1	16,2

25 Ejemplo 5

Análogo al ejemplo 1 se prepara una solución al 20 % de la poliuretánúrea según las instrucciones a/1 y de la dispersión acuosa de poliuretano b 1 (proporción en peso

78:22 de los poliuretanos calculados como sustancia sólida) en dimetilformamida y según el ejemplo 1 a) se preparan láminas. La gelificación se efectúa, sin embargo, sin movimiento del aire durante 1 a 2 horas. Estas láminas se tra-

5

tan, en parte, con soluciones acuosas al 10 % de los curtientes sintéticos siguientes a 50 - 55°C durante 1 hora:

- a) Curtiente como en el ejemplo 1 a), pero ácido acético;
- b) curtiente como en el ejemplo 1 a) (neutro);
- c) curtiente como en el ejemplo 1 b);

10

- d) curtiente usual en el mercado según la patente alemana 870 268 a base de un producto de condensación de pirocatequina, formaldehído y ácido naftalinsulfónico;

15

- e) curtiente según la patente francesa 1 480 115 de ácido fenólico, formaldehído, úrea y fenol, formaldehído en reacción de dos etapas;

- f) curtiente según la patente francesa 76053, adición a la 1 201 979, a base de un producto de condensación de ácido salicílico, naftalina y formaldehído y lejía sulfitálica;

20

- g) curtiente a base de un producto de condensación de ácido difenileter-sulfónico, formaldehído y ácido salicílico.

Una parte de las láminas se trata entonces con la emulsión de aceite de metilpolisiloxano mencionado en el ejemplo 1 a). Todas las láminas se secan tensadas en húmedo sobre tablitas. En las láminas secadas se midieron las si-

25

guientes permeabilidades al vapor de agua:

	Curtiente empleado para el tratamiento ulterior	Tratamiento con aceite de polisiloxano	Permeabilidad al vapor de agua (mg/cm ² /h)
5	-	-	0,2
	-	sí	0,2
	a	-	8
	a	sí	12
10	b	-	4
	b	sí	12
	c	-	1
	c	sí	2
	d	-	2
15	d	sí	11
	e	-	2
	e	sí	10
	f	-	8
	f	sí	12
20	g	-	9
	g	sí	17

Se aprecia claramente que en esta combinación de poliuretano y trabajando de esta manera mediante el tratamiento con el curtiente se aumenta fuertemente la permeabilidad al vapor de agua, y por el tratamiento con polisiloxano se presenta un nuevo incremento.

Ejemplo 6

100 partes en peso de una solución al 26,6 % de la poliuretánrea según las instrucciones a/1 en dimetilformamida se mezclan a 60°C bajo agitación en un aparato de vi-

drio, dotado de agitador, embudo goteador y refrigerador de reflujo, con una mezcla de 15 partes en peso de dimetilformamida y 15 partes en peso de una dispersión acuosa al 50 % del poliuretano catiónico b 1 (proporción en peso de los poliuretanos 78:22) y otras 32 partes en peso de dimetilformamida. Después se divide la solución al 20 % en dos partes iguales de 81 partes en peso cada una y una mitad se mezcla con a) 1,6 g (= 10 % calculado sobre los poliuretanos) de un agente engrasador de cuero sintético, usual en el mercado, a base de sulfocloruros de parafina reaccionados con amoníaco según la patente alemana 767 853, la otra mitad b) con 1,6 g de un agente engrasador de cuero natural, usual en el mercado, a base de un aceite de esperma sulfatado (viscosidad según Ford, tobera de 6 mm a = 25 minutos, b = 29 minutos). Las dos soluciones se aplican en un espesor de 1,3 a 1,4 mm sobre dos placas de vidrio, se deja durante 2 horas a 32°C con una humedad relativa de 90 a 95 % y a continuación se deshidrata durante 20 horas. Después de secar en estado claveteado a 25°C se midieron las siguientes permeabilidades al vapor de agua en las láminas:
a = 14 mg/cm²h, b = 13 mg/cm²h.

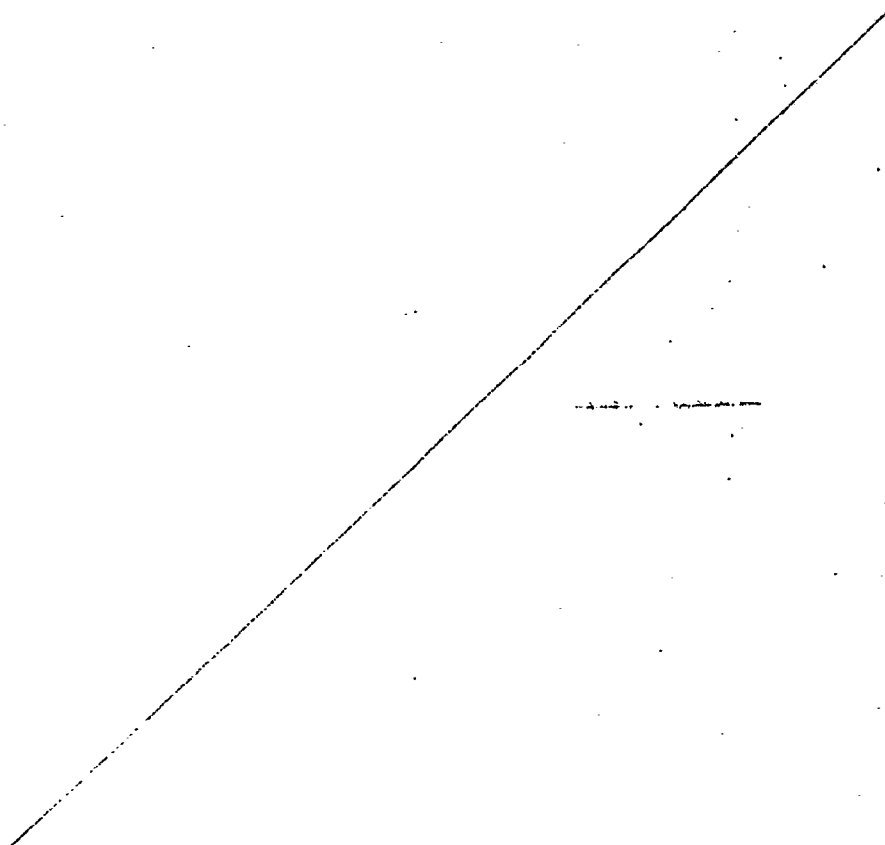
Ejemplo 7

100 partes en peso de una solución de poliuretano al 20 % según el ejemplo 6 se agitan a 50°C con una dispersión calentada a 50°C de 4 g del curtiente sintético del ejemplo 1 b) en 37 partes en peso de dimetilformamida (viscosidad según Ford, tobera de 6 mm a 20°C, 5 minutos). Esta mezcla se aplica en un espesor de 1,5 mm sobre un vellón, que pesa unos 500 g/m² de fibras de poliamida de 1,2 den de 5 cm de longitud, que había agujeteado, encogido y ligado con un latex de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo-

ácido metacrílico. El vellón recubierto se expone durante 1 1/2 horas a 24°C y a una humedad relativa del aire de 97 %, después se enjuaga durante 18 horas en agua y después se impregna con una emulsión al 4 % de polisiloxano según el ejemplo 1 a). A continuación se seca el vellón recubierto en estado tensado a 40 - 50°C. La permeabilidad al vapor de agua asciende a 8 mg/cm²h.

Ejemplo 8

Se repite el ejemplo 1 a), pero se varía la proporción de las poliuretánúreas según las instrucciones a/1 y de la dispersión acuosa de poliuretano:



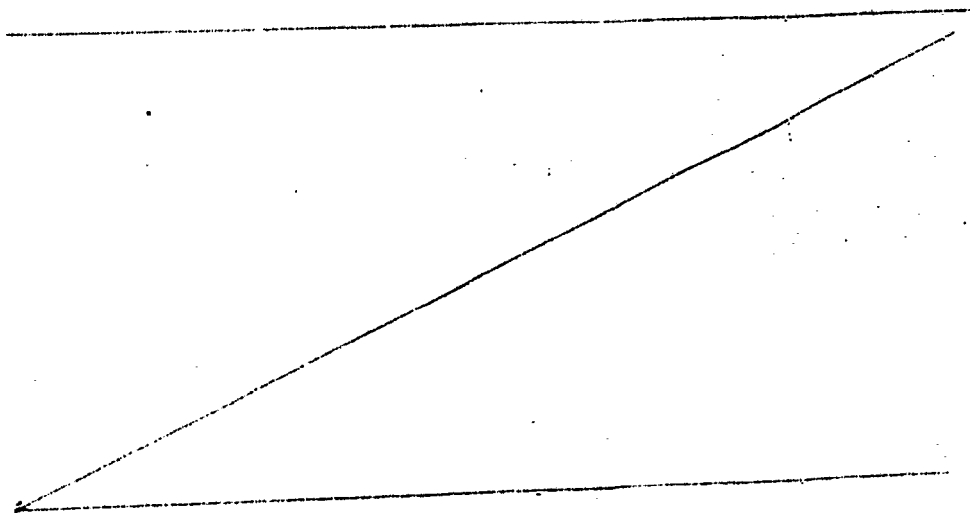
Proporción en peso de los poliuretanos según las instrucciones a/l:bl (calculado como sólidos)	Viscosidad según Ford en tobera de 6 mm (minutos)	Concentración de la solución (% en peso)	Contenido en agua de la solución antes de gelificar (% en peso)	Permeabilidad al vapor de agua (mg/cm ² /h)
95:5	-	19,8	1,0	menos de 0,1
90:10	5 1/2	19,5	2,0	lámina no unitaria con permeabilidad variable al vapor de agua
85:15	7 hasta 8	20,0	3,0	7
80:20	9 hasta 10	20,0	4,0	14
75:25	16 hasta 23	20,0	5,0	19
70:30	6 hasta 8	17,0	5,1	22
60:40	-	16,0	6,4	la película se suelta al enjuagar con agua

Propoción en peso de los poliuretanos según las instrucciones a/l:bl (calculado como sólidos)	Viscosidad según Ford en tobera de 6 mm (minutos)	Concentración de la solución (% en peso)	Con de tes (%)
95:5	-	19,8	
90:10	5 1/2	19,5	
85:15	7 hasta 8	20,0	
80:20	9 hasta 10	20,0	
75:25	16 hasta 23	20,0	
70:30	6 hasta 8	17,0	
60:40	-	16,0	

Contenido en agua de la solución an- tes de gelificar (% en peso)	Permeabilidad al vapor de agua (mg/cm ² /h)
1,0	menos de 0,1
2,0	lámina no unitaria con permeabilidad va- riable al vapor de agua
3,0	7
4,0	14
5,0	19
5,1	22
6,4	la película se suelta al enjuagar con agua

Ejemplo 9

Según el ejemplo 1 se mezclan las soluciones de poliuretánúrea indicadas en la tabla a continuación con la dispersión acuosa dispersada en dimetilformamida del poliuretano catiónico b 1 en las proporciones indicadas en la tabla y la mezcla se diluye con dimetilformamida a la concentración señalada. Las viscosidades según Ford son todas inferiores a 10 minutos. Después se vierten de la solución 1500 $\frac{g}{m^2}$ sobre placas de vidrio, éstas se exponen en un cajón cerrado, pero dotado de pequeñas aberturas, durante 1 hora a aire húmedo corriente (0,5 atmósferas en el lugar de entrada) de 20°C y una humedad relativa del 90 al 95 %, después se coagula en agua y después de 16 horas una parte de las láminas se trata ulteriormente a 35 - 40°C durante 1 hora con una solución al 10 % de un curtiente sintético según el ejemplo 1 a) o bien b) (curtiente señalado en la tabla con a o bien b) y parcialmente se impregna con la emulsión de aceite de siloxano mencionada en el ejemplo 1 a). Después de secar a 50°C con protección seca del aire ambiente se mide la permeabilidad al vapor de agua indicada en la tabla:



Solución de poliuretano según instrucciones No.	Proporción de poliuretano columna 1:bl	Concentración de la solución terminada	Tratamiento ulterior con curtiembres	Tratamiento ulterior con aceite de silicona	Permeabilidad al vapor de agua (mg/cm ² /h)
a 2	-	18	-	-	0,1
a 2	78:22	18	-	-	5
a 2	78:22	18	a	-	12
a 1/1	-	20	-	-	0,5
a 1/1	78:22	18	b)	-	16
a 8	-	20	b)	+	0,1
a 8	78:22	18	-	-	16
a 12	-	26	b	-	0,9
a 12	78:22	20	b	-	12
a 9	-	23	-	-	0,1
a 9	78:22	20	-	-	10
a 9	78:22	20	a	-	13
a 9	78:22	20	b	+	17
a 11	-	25	-	-	5
a 11	78:22	25	-	-	15
a 13	-	26	-	-	3
a 13	78:22	20	-	-	22
a 18	-	26	-	-	0,1
a 18	78:22	15	-	-	17
a 17	-	20	-	-	0,1
a 17	78:22	14	-	-	17
a 24	-	24	-	-	0,1
a 24	-	20	a*) + 5 % H ₂ O	-	0,1
a 24	78:22	17	-	-	17
a 25	-	20	-	-	0,1
a 25	-	20	a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
a 25	78:22	17	-	-	12
a 26	-	20	-	-	0,1
a 26	-	20	a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
a 26	78:22	17	-	-	14
a 27	-	20	-	-	0,1
a 27	-	20	a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
a 27	78:22	17	a	-	10
a 23	-	24	a	-	0,1
a 15	78:22	20	a	-	12
a 15	-	20	-	-	0,1
a 10	71:29	24	-	-	20
a 10	-	17	-	-	1
a 3	-	26	a	-	12
a 3	78:22	18	-	-	2
a 6	78:22	18	-	-	18
a 6	78:22	18	-	-	18
a 21	78:22	18	a	-	20
a 22	78:22	20	a	-	15
a 22	78:22	20	-	-	8
a 22	78:22	20	a	-	14

Solución de poliuretánica según instrucciones N.º.	Proporción de poliuretano columna 1:bl	Concentración de la solución terminada	Tratamiento
a 2	-	18	
a 2	78:22	18	
a 2	78:22	18	
a 1/I	-	20	
a 1/I	78:22	18	
a 8	-	20	
a 8	78:22	18	
a 12	-	26	
a 12	78:22	20	
a 9	-	23	
a 9	78:22	20	
a 9	78:22	20	
a 9	78:22	20	
a 11	-	25	
a 11	78:22	25	
a 13	-	26	
a 13	78:22	20	
a 18	-	26	
a 18	78:22	15	
a 17	-	20	
a 17	78:22	14	
a 24	-	24	
a 24	-	20	a*) +
a 24	78:22	17	
a 25	-	20	
a 25	-	20	a*) +
a 25	78:22	17	
a 26	-	20	
a 26	-	20	a*) +
a 26	78:22	17	
a 27	-	20	
a 27	-	20	a*) +
a 27	78:22	17	
a 23	-	24	
a 23	78:22	20	
a 15	-	20	
a 15	71:29	20	
a 10	-	24	
a 10	71:29	17	
a 3	-	26	
a 3	78:22	18	
a 6	78:22	18	
a 6	78:22	18	
a 21	78:22	18	
a 22	78:22	20	
a 22	78:22	20	

Tratamiento ulterior con curtiente	Tratamiento ulterior con aceite de silicona	Permeabilidad al vapor de agua (mg/cm ² /h)
------------------------------------	---	--

-	-	0,1
-	-	5
a	-	12
-	-	0,5
b)	-	16
b)	+	0,1
-	-	16
b	-	0,9
b	-	12
-	-	0,1
-	-	10
a	-	13
b	+	17
-	-	5
-	-	15
-	-	3
-	-	22
-	-	0,1
-	-	17
-	-	0,1
-	-	17
-	-	0,1
a*) + 5 % H ₂ O	-	0,1
-	-	17
-	-	0,1
a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
-	-	12
-	-	0,1
a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
-	-	14
-	-	0,1
a*) + 4,5 % H ₂ O	-	0,1
a	-	10
a	-	0,1
a	-	12
-	-	0,1
-	-	20
-	-	1
a	-	12
-	-	2
-	-	18
-	-	18
a	-	20
a	-	15
-	-	8
a	-	14

5 Está dada la proporción indicada en la columna 2; proporción en peso de los poliuretanos calculado como sustancia seca. En la columna 5 *) significa que el curtiente ya fué agregado a la solución de poliuretano (10 % referido al poliuretano catiónico). El contenido en agua introducido en las soluciones por las dispersiones de poliuretano catiónicas se encuentra entre 3,1 y 5,6 %.

10 En los tres ejemplos (véase columna 5 de la tabla) se agrega agua, que corresponde a la cantidad de agua que en el ensayo comparativo se introduce por el empleo de la dispersión del poliuretano catiónico. Se aprecia que este agua no es responsable de la permeabilidad al vapor de agua, sino solamente el poliuretano catiónico.

Ejemplo 10

15 Soluciones de poliuretánúrea en dimetilformamida según las instrucciones a/5, a/16, a/19 o a/28 se mezclan con dispersiones, que se componen de un 60 % de dimetilformamida y un 40 % de la dispersión acuosa de poliuretano catiónico según las instrucciones b 1. La proporción en mezcla
20 de los poliuretanos es de 78:22 (en peso). Las mezclas se ajustan con dimetilformamida a la concentración indicada en la tabla. En caso dado, contiene la dimetilformamida necesaria para la diluición un 100 %, referido al poliuretano catiónico, de un curtiente pulverulento dispersable en dimetilformamida, como mencionado en el ejemplo 1 a). El contenido en agua introducido por la dispersión catiónica de
25 poliuretano en las mezclas terminadas asciende a un 3,3 hasta 4 %. Las mezclas se aplican en una capa de 1 mm de espesor sobre vidrio, se gelifica en el transcurso de 30 minutos a 29°C en aire corriente con una humedad relativa del
30

5 90 al 95 %, después se sumerge en agua, se suelta de la base y se enjuaga durante 16 horas con agua. Después se secan las láminas a 60°C. Las láminas tienen un espesor de 0,1 hasta 0,2 mm. Las viscosidades indicadas en la tabla se miden con la copa según Ford, tobera 6 mm.

10

Poliuretán- úrea según instruccio- nes	Concentra- ción de la mezcla (%)	Aditivo en cur- tiente	Visco- sidad a 20°C (minu- tos)	Permeabili- dad al va- por de agua (mg/cm ² /h)
a 5	14,8	sí	6	18
a 16	18	-	11	17
a 19	14,8	sí	4-5	11
a 28	18	-	10	23

15 Ejemplo 11

125 partes en peso de la solución de poliuretán-
úrea al 26,6 % en dimetilformamida según las instrucciones
a/1 y 19,6 partes en peso de una dispersión acuosa al 48,4 %
del poliuretano según las instrucciones b 4, dispersado en
20 63 partes en peso de dimetilformamida, se mezclan y se in-
troduce y agita cuidadosamente en una dispersión de 30 par-
tes en peso de dimetilformamida y 9,5 partes del curtiante
polverulento según el ejemplo 1 a). La viscosidad de la so-
lución después de algunas horas asciende después de agitar
25 durante 7 1/2 minutos, medido en la copa según Ford con to-
bera de 6 mm.

Esta solución se aplica después de 3 días sobre
una placa de vidrio en un espesor de 1 mm, se gelifica du-
rante 30 minutos a 30°C y 90 % de humedad relativa, se coa-

gula durante 30 minutos en agua de 20°C y se suelta de la base, se exprime cuatro veces, enjuagando entremedias con agua, y después del último exprimido se impregna con una emulsión de aceite de silicona según el ejemplo 1 a). La lámina se seca a 60°C en el armario secador con aire en circulación. La permeabilidad al vapor de agua de la lámina es de 1,5 mg/cm²h.

Ejemplo 12

125 partes en peso de la solución al 26,6 % de poliuretánúrea en dimetilformamida según las instrucciones a/1 y una mezcla de 16,7 partes en peso de una dispersión acuosa al 57 % según las instrucciones b 5, 3,3 partes en peso de agua y 92,5 partes en peso de dimetilformamida se agitan conjuntamente. Después de 2 horas asciende la viscosidad de salida de la solución a 10 - 11 minutos (copa Ford, 20°C, tobera de 6 mm). De esta solución se prepara como en el ejemplo 10 una lámina por gelificación y enjuague con agua, pero sin el tratamiento ulterior con emulsión de silicona. La permeabilidad al vapor de agua de la lámina blanca asciende a 1,0 mg/cm²h.

Ejemplo 13

En 200 partes en peso de la solución al 26,6 % de poliuretánúrea en dimetilformamida según las instrucciones a/1 se introduce y agita cuidadosamente una mezcla de 31,9 partes en peso de una dispersión acuosa al 41,7 % de poliuretano según las instrucciones b 7 y 101,1 partes en peso de dimetilformamida. La viscosidad de salida de la mezcla terminada asciende a 6-7 minutos (copa Ford, tobera de 6 mm, 20°C). Según el ejemplo 11, se prepara una lámina, cuyo tiem-

po de gelificación asciende, sin embargo, a 1 hora. La película secada (0,3 mm de espesor) tiene una permeabilidad al vapor de agua de $6 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$.

Ejemplo 14

5 100 partes en peso de la solución al 26,6 % de la poliuretánica según las instrucciones a/1 se agitan cuidadosamente con una mezcla de 23 partes en peso de una dispersión al 50,2 % de poliuretano según las instrucciones b 6 con 49 partes en peso de dimetilformamida. En esta solución se introduce y agita una dispersión de 11,5 partes
10 en peso (= 100 % sobre poliuretano b 6) del curtiente como en el ejemplo 1 b) en 50 partes en peso de dimetilformamida. Después de reposar durante 17 horas a $24 - 28^\circ \text{C}$ tiene la solución brevemente agitada y desgasificada en vacío (20
15 Torr) una viscosidad de salida de 1 1/2 minutos (copa Ford, tobera de 6 mm). Esta solución se vierte sobre una placa de vidrio (200 g de sustancia sólida de poliuretano por m^2), se gelifica durante 30 minutos bajo corriente de aire (0,75 atmósferas en el lugar de entrada) de 22°C y 90 hasta
20 94 % de humedad relativa y se coagula y se extrae la leña. (Se suelta de la placa de vidrio después de 10 minutos). Después se exprime la lámina blanca 4 veces intercalando una inmersión en agua y después se seca tensado sobre una
25 tabla a 50°C bajo aire corriente. La permeabilidad al vapor de agua de la lámina de 0,3 mm de espesor es de $6 \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$.

NOTA .-

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto

no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas, permeables al vapor de agua, por coagulación de soluciones de poliuretano en mezcla con otros polímeros después de conformación con vapor de agua y agua, caracterizado porque una solución de

5 a) 90 a 70 partes en peso de una o varias poliuretánúreas libres de grupos NCO en

10 b) 200 a 2000 partes en peso de un disolvente fuertemente polar, hidrosoluble, con un punto de ebullición superior a 100°C, ascendiendo la viscosidad de la solución a 1 hasta 30 minutos, medido en la copa Ford con tobera de salida de 6 mm a 20°C se mezcla con

15 c) una dispersión acuosa o solución coloidal acuosa de 10 a 30 partes en peso de uno o varios poliuretanos catiónicos de alto peso molecular, libres de grupos NCO, que contienen 8 a 35 % en peso de grupos uretano y/o úrea, seleccionándose la concentración de c, de manera que la mezcla terminada
20 contenga menos de un 7 % en peso de agua, esta mezcla, después de conformar se hace gelificar, en caso dado bajo atmósfera húmeda, después se coagula, en caso dado en una mezcla de agua y el disolvente, este disolvente se extrae por lavado con agua esencialmente pura, en caso dado antes
25 de la gelificación de la solución,

d) se agregan 2,5 % en peso como mínimo (como sustancia seca referido a la sustancia seca c) de curtientes aniónicos sintéticos o la estructura laminar terminada de coagular se trata ulteriormente con una solución acuosa de estos
30 curtientes sintéticos y la estructura laminar microporosa

así obtenida se seca.

2.- Procedimiento para la obtención de estructuras laminares microporosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 60 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MENEN

D. P. Firmado: L. García Fernández

