

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 223**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2017 PCT/EP2017/068922**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18019904**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2017 E 17743056 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3491040**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano de baja dureza**

30 Prioridad:

28.07.2016 EP 16181780
21.09.2016 EP 16190008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2021

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

GRABLOWITZ, HANS GEORG y
FELLER, THOMAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 807 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de poliuretano de baja dureza

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano que comprenden diisocianato de pentametileno y a recubrimientos obtenibles a partir de los mismos. Dichos recubrimientos, dada una concentración comparable de grupos uretano y urea, son más blandos que los recubrimientos que se obtienen con dispersiones de poliuretano que comprenden otros diisocianatos alifáticos, por ejemplo, diisocianato de hexametileno.

Las dispersiones de poliuretano se utilizan para la producción de diversos recubrimientos. Dependiendo del uso final específico, se desean diferentes propiedades del recubrimiento. La pintura de carrocerías de automóviles, por ejemplo, requiere recubrimientos de alta dureza.

10 Por el contrario, en el caso de los recubrimientos en el sector textil, por ejemplo, en la producción de cuero sintético, no se desea específicamente una dureza elevada. En principio, la dureza se puede ajustar a través de la densidad de (concentración de) grupos de "endurecimiento", especialmente grupos uretano y urea (= segmento duro), en la dispersión de poliuretano. Las dispersiones de poliuretano que tienen proporciones relativamente pequeñas de estos grupos (es decir, un contenido de segmento duro relativamente bajo) son más blandos. Sin embargo, una pequeña
15 proporción de grupos urea y uretano en el recubrimiento no solo conduce al efecto deseado de una menor dureza, sino también al efecto indeseable de una caída en la resistencia del recubrimiento a los químicos, por ejemplo, disolventes. Esto también es perjudicial para la lavabilidad de tal cuero sintético de PU, dado que el recubrimiento es menos estable en general como resultado de la ausencia de sitios de reticulación físicos. En consecuencia, el ajuste del contenido de grupos de endurecimiento (contenido de segmento duro) en una dispersión de poliuretano para
20 recubrimiento textil siempre se basa en el equilibrio entre la suavidad deseada y la estabilidad química y física requerida del recubrimiento.

El documento CN 104 004 169 A desvela composiciones de recubrimiento acuosas que comprenden un poliuretano para hacer recubrimientos blandos. No se menciona el diisocianato de pentametileno.

25 El documento EP 2 684 867 A1 desvela composiciones de recubrimiento estables al almacenamiento que comprenden un poliuretano derivado de diisocianato de pentametileno, que se usan para hacer recubrimientos elásticos, en particular, para módulos de células solares.

30 El documento EP 2 377 895 A1 desvela dispersiones acuosas de poliuretano para hacer recubrimientos que tienen una elasticidad y resistencia al desgarro elevadas. El módulo 100 % puede ser inferior a 1,8 MPa. Los textiles y el cuero pueden usarse como sustrato. El diisocianato de pentametileno se menciona como un poliisocianato adecuado.

35 En el estudio subyacente a la presente invención, se descubrió que, de manera sorprendente, la sustitución de otros isocianatos alifáticos, especialmente, diisocianato de hexametileno (HDI), por diisocianato de pentametileno (PDI) conduce a recubrimientos que, dado el mismo contenido de grupos de endurecimiento (contenido de segmento duro), son mucho más blandos. Por lo tanto, es posible mediante el uso de PDI, con igual estabilidad química, obtener recubrimientos mucho más flexibles.

La presente invención se refiere, en una primera realización, a una dispersión acuosa de poliuretano que comprende un componente A de poliuretano que comprende

- 40 (i) un componente A1 de isocianato que comprende al menos un isocianato, donde la proporción de diisocianato de pentametileno (PDI) en el componente A1 de isocianato es al menos 50 % en moles;
- (ii) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en un poliol A2 que tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400 g/mol y es amorfo en el componente A de poliuretano, y un poliol A6 que tiene un peso molecular inferior a 400 g/mol;
- 45 (iii) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto A3 que tiene al menos dos grupos reactivos con isocianato y al menos un grupo hidrofílicante de manera iónica o de manera potencialmente iónica y un compuesto A4 que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo hidrofílicante de manera no iónica; y
- (iv) una poliamina A5;

caracterizada porque el contenido de segmento duro del componente A de poliuretano está entre el 5 % y el 22 % en peso y el módulo 100 % de un recubrimiento producido con la dispersión de poliuretano no es superior a 1,8 MPa.

50 Un componente A de poliuretano como se definió anteriormente comprende los componentes A1 a A5 como bloques de construcción. Por tanto, dichos componentes no están presentes como compuestos separados. Más bien están químicamente unidas para dar el componente A de poliuretano.

La proporción del componente A1 de isocianato en el componente A de poliuretano es preferentemente del 8 % al

30 % en peso, más preferentemente del 12 al 25 % en peso.

La proporción del componente A2 de polioliol en el componente A de poliuretano es preferentemente del 60 % al 89 % en peso, más preferentemente, del 62 % al 85 % en peso.

5 La proporción del componente A6 de polioliol en el componente A de poliuretano es preferentemente del 0,25 % al 7 % en peso, más preferentemente, del 1 % al 5 % en peso.

La proporción del componente A3 hidrofiliante de manera iónica o de manera potencialmente iónica en el componente A de poliuretano es preferentemente del 1,5 % al 7,5 % en peso, más preferentemente, del 2,5 % al 6,5 % en peso.

10 La proporción del componente A4 hidrofiliante de manera no iónica en el componente A de poliuretano es preferentemente del 5 % al 10 % en peso, más preferentemente, del 6,5 % al 4,2 % en peso. Este es preferentemente el caso cuando solo se utiliza un componente A4 y ningún componente A3.

La proporción del componente A5 de poliamina en el componente A de poliuretano es preferentemente del 0,5% al 8% en peso, más preferentemente, del 0,9 % al 6,7 % en peso.

15 En una realización preferida de la invención, el componente A de poliuretano comprende un componente A2 de polioliol, pero sin componente A6 de polioliol.

20 En algunas realizaciones particularmente preferidas de la invención, el componente A de poliuretano no comprende ningún otro componente aparte de los componentes A1, A2, A3, A4, A5 y A6. Se da preferencia particular a los componentes A de poliuretano que consisten en los componentes A1, A2, A4 y A5 de formación. Se da preferencia particular a los componentes A de poliuretano que consisten en los componentes A1, A2, A3 y A5 de formación. Se da preferencia particular a los componentes A de poliuretano que consisten en los componentes A1, A6, A3 y A5 de formación. Se da preferencia particular a los componentes A de poliuretano que consisten en los componentes A1, A6, A4 y A5 de formación.

Componente A1 de isocianato

25 El componente A1 de isocianato consiste preferentemente en uno o más isocianatos seleccionados del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aralifáticos y poliisocianatos aromáticos. Más preferentemente, el componente A1 de poliisocianato consiste en poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Dado que los recubrimientos formados a partir de poliisocianatos cicloalifáticos tienen una mayor dureza en comparación con los recubrimientos compuestos de isocianatos alifáticos, se prefiere particularmente el uso de isocianatos alifáticos.

30 El término "poliisocianato" incluye aquellos compuestos que surgen a través de la oligomerización de los poliisocianatos mencionados en esta sección de la solicitud. Los oligómeros típicos contienen al menos una estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminooxadiazinediona.

35 Un poliisocianato en el contexto de la presente solicitud es un compuesto en el que las moléculas contienen un promedio de más de un grupo isocianato. Preferentemente, la funcionalidad promedio de isocianato por molécula es al menos dos.

Los isocianatos alifáticos preferidos son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno y 1,8-diisocianato de isocianatometiloctano.

Los isocianatos cicloalifáticos preferidos son diisocianato de isoforona (IPDI), bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano y 1,4-diisocianato de ciclohexileno.

40 Los isocianatos aralifáticos preferidos son 1,3-bis(isocianatometil)benceno (diisocianato de m-xilileno), m-XDI, 1,4-bis(isocianatometil)benceno (diisocianato de p-xilileno), p-XDI, 1,3-bis(2-isocianatopropan-2-il)benceno (diisocianato de m-tetrametilxilileno), m-TMXDI, 1,4-bis (2-isocianatopropan-2-il)benceno (diisocianato de p-tetrametilxilileno), p-TMXDI, 1,3-bis (isocianatometil)-4-metilbenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-4-etilbenceno, 1,3-bis (isocianato-metil)-5-metilbenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-4,5-dimetilbenceno, 1,4-bis (isocianatometil)-2,5-dimetilbenceno, 1,4-bis (isocianatometil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-5-*terc*-butilbenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-4-clorobenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-4,5-diclorobenceno, 1,3-bis (isocianatometil)-2,4,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis (isocianatometil)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 1,4-bis (isocianatometil)-2,3,5,6-tetrabromobenceno, 1,4-bis (2-isocianatoetil)benceno y 1,4-bis(isocianatometil)naftaleno.

50 Los isocianatos aromáticos preferidos son 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4'-diisocianato de difenilmetano o 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 4,4',4''-trisisocianato de trifenilmetano.

Es preferible que el componente A de poliuretano de acuerdo con la invención, aparte de los poliisocianatos mencionados anteriormente, no contenga ninguna proporción significativa de otros compuestos que tengan grupos

isocianato. Este es el caso cuando la proporción de grupos isocianato que no forman parte del componente A1 de isocianato es inferior al 10 % en moles, preferentemente inferior al 5 % en moles y más preferentemente inferior al 1 % en moles. Mucho más preferentemente, la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención, aparte de los isocianatos mencionados anteriormente, no contiene ningún otro compuesto que tenga grupos isocianato.

- 5 En una realización preferida de la presente invención, el componente A1 de isocianato contiene al menos 80 % en moles, más preferentemente al menos 85 % en moles, incluso más preferentemente al menos 90 % en moles y lo más preferentemente al menos 95 % en moles de diisocianato de pentametileno. Mucho más preferentemente, el componente A1 de isocianato consiste en PDI.

Poliol A2

- 10 El poliol A2 es un compuesto que tiene un peso molecular promedio de al menos 400 g/mol, en el que las moléculas contienen un promedio de más de un grupo hidroxilo. Preferentemente, la funcionalidad hidroxilo promedio por molécula es al menos dos. El peso molecular promedio es preferentemente el peso molecular promedio en número.

- 15 El poliol A2 se caracteriza porque es amorfo después de la incorporación al componente A de poliuretano. Un poliol amorfo en el contexto de la presente solicitud, después de la polimerización como segmento blando, tiene una entalpía de fusión ΔmH inferior a 10 J/g según DIN EN ISO 11357-3.

En principio, todos los polioles conocidos por los expertos en la técnica pueden usarse como poliol A2, siempre que cumplan las condiciones mencionadas. Preferentemente, sin embargo, el poliol A2 es un poliéster poliol.

- 20 Los polioles A2 adecuados son di- o polioles que tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 13 000 g/mol, preferentemente de 700 a 4000 g/mol. Se da preferencia a los polímeros que tienen una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,2, más preferentemente de 1,9 a 2,1. Estos incluyen, por ejemplo, alcoholes de poliéster basados en ácidos di-, tri- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con di-, tri y/o polioles y alcoholes de poliéster basados en lactona. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también es posible usar los anhídridos policarboxílicos correspondientes o los ésteres policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 25 Los dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y también propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol e isómeros, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol, dando preferencia a los tres últimos compuestos. Para lograr una funcionalidad < 2 , es posible utilizar proporciones de polioles con una funcionalidad de 3, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

- 30 Los ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico y ácido succínico. Los anhídridos de estos ácidos también pueden usarse, cuando existan. Para los fines de la presente invención, en consecuencia, los anhídridos están cubiertos por la expresión "ácido". También es posible usar ácidos monocarboxílicos como el ácido benzoico y el ácido hexanocarboxílico, siempre que la funcionalidad media del poliol sea ≥ 2 . Se prefieren los ácidos alifáticos o aromáticos saturados, tales como ácido adípico o ácido isoftálico. Un ejemplo de un ácido policarboxílico para uso adicional opcional en cantidades más pequeñas es el ácido trimelítico.

- 40 Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos que se pueden usar como correactivos en la preparación de un poliéster poliol que tiene grupos hidroxilo terminales incluyen ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas utilizables incluyen ϵ -caprolactona, butirólactona y homólogos.

- 45 Los polioles A2 preferidos contienen, como componente ácido, al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en ácido adípico, ácido ftálico y ácido isoftálico y, como diol, al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, etilenglicol y dietilenglicol.

- 50 Se da preferencia particular a los polioles A2 basados en ácido adípico y al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol o basado en ácido ftálico y al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol. Más preferentemente, los polioles A2 de acuerdo con la invención contienen un máximo del 5 % en peso de otros componentes de formación además de los componentes de formación mencionados anteriormente. Mucho más preferentemente, los polioles A2 de acuerdo con la invención consisten en los componentes de formación mencionados anteriormente.

Los alcoholes de poliéster preferidos son productos de reacción de ácido adípico con hexanodiol, butanodiol o neopentilglicol o mezclas de dichos dioles de peso molecular 500 a 4000, más preferentemente de 800 a 2500.

- 55 Igualmente adecuados son los poliéter polioles que se pueden obtener por polimerización de éteres cíclicos o por reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. Los ejemplos incluyen los polietilenglicoles y/o

polipropilenglicoles de peso molecular medio de 500 a 13 000, y también politetrahydrofuranos de peso molecular de 500 a 8000, preferentemente de 800 a 3000. Igualmente adecuados son los policondensados terminados en hidroxilo que pueden obtenerse por reacción de dioles o también dioles modificados con lactona o también bisfenoles, por ejemplo bisfenol A, con fosgeno o diésteres carbónicos como el difenil carbonato o el dimetil carbonato. Los ejemplos incluyen los carbonatos poliméricos de hexano-1,6-diol de peso molecular medio de 500 a 8000, y los carbonatos de productos de reacción de hexano-1,6-diol con ϵ -caprolactona en una relación molar de 1 a 0,1. Se da preferencia a los policarbonatos de peso molecular 800 a 3000 mencionados anteriormente basados en hexano-1,6-diol y/o carbonatos de productos de reacción de hexano-1,6-diol con ϵ -caprolactona en una relación molar de 1 a 0,33. Alcoholes de poliamida terminados en hidroxilo y poli(acrilato)diol terminados en hidroxilo, por ejemplo, Tegomer® BD 1000 (de Tego GmbH, Essen, Alemania), son igualmente utilizables.

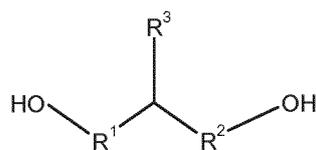
Compuestos A3 hidrofílicos de manera iónica

Los compuestos A3 iónicos preferidos o potencialmente iónicos son, por ejemplo, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, ácidos mono y diaminosulfónicos y ácidos mono y dihidroxifosfónicos o ácidos mono y diaminofosfónicos y sus sales, tal como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butilsulfónico, ácido propileno-1,2- o -1,3-diamina- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto adicional de IPDI y ácido acrílico (EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de metales alcalinos y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio en but-2-eno-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, descritos, por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmulas I-III), y unidades que se pueden convertir en grupos catiónicos, como la N-metildietanolamina, como componentes de formación hidrofílicos. Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que tienen grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos particularmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y de ácido dimetilolpropiónico.

En una realización preferida, el componente A de poliuretano comprende un componente A3 que tiene al menos dos grupos reactivos con isocianato y al menos un grupo hidrofílico de manera iónica o de manera potencialmente iónica. Mucho más preferentemente, el componente A de poliuretano comprende solo un componente A3 y ningún componente A4.

Compuestos A4 hidrofílicos de manera no iónica

Los compuestos A4 hidrofílicos de manera no iónica adecuados son, por ejemplo, éteres de polioxialquileo que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso de unidades derivadas de óxido de etileno. Los compuestos útiles incluyen poliéteres de construcción lineal que tienen una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



(I)

en los que

R¹ y R² son cada uno independientemente un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y puede ser interrumpido por átomos de oxígeno y/o nitrógeno, y

R³ es un radical óxido de polietileno terminado en alcoxi.

Los compuestos hidrofílicos no iónicos son, por ejemplo, también poliéter alcoholes de poli(óxido de alquileo) monovalentes que tienen un promedio estadístico de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como se puede obtener de una manera conocida por se por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim págs. 31-38).

Las moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahydrofurfurílico, monoalquil éteres de

dietilenglicol, por ejemplo monobutil éter de dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina, y aminas secundarias heterocíclicas como la morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferidas son monoalcoholes saturados. Se da preferencia particular al uso de monobutil éter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia o también en una mezcla.

Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileo son poliéteres de óxido de polietileno lineales o poliéteres de óxido de polialquileo mezclados, en los que las unidades de óxido de alquileo consisten en una extensión de al menos 30 % en moles, preferentemente en una extensión de al menos 40% en moles, de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de óxido de polialquileo mezclados monofuncionales que tienen al menos 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y no superior al 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

En una realización preferida, el componente A de poliuretano comprende un componente A4 que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo hidrofílicante de manera no iónica. Mucho más preferentemente, el componente A de poliuretano comprende solo un componente A4 y ningún componente A3.

Los componentes A4 hidrofílicante de manera no iónica particularmente preferidos son aquellos compuestos que llevan al menos dos grupos reactivos con isocianato.

Poliamina A5

El componente A5 se selecciona del grupo de las di- y/o poliaminas que se usan para aumentar la masa molar y se añaden preferentemente hacia el final de la reacción de poliadición. Preferentemente, esta reacción tiene lugar en el medio acuoso. Más preferentemente, la extensión de la cadena tiene lugar en acetona. En ese caso, las di y/o poliaminas deben ser más reactivas que el agua hacia los grupos isocianato del componente (a). Los ejemplos incluyen etilendiamina, propilen-1,3-diamina, hexametilén-1,6-diamina, isoforondiamina, fenileno-1,3- y -1,4-diamina, difenil-metano-4,4'-diamina, óxidos de polietileno con funcionalidad amino u óxidos de polipropileno que se pueden obtener con el nombre Jeffamine®, Serie D (de Huntsman Corp., Europa, Bélgica), dietilentriamina, trietilentetramina e hidrazina. Se da preferencia a la isoforondiamina, etilendiamina, hexametilén-1,6-diamina. Se da preferencia particular a la etilendiamina. Además, también es posible utilizar polihidrazidas como componente A5; ejemplos de estas incluyen dihidrazida y carbohidrazida adípicas. El componente A5 puede consistir en cada caso en un monómero o una mezcla de dos o más monómeros.

Poliol A6 de bajo peso molecular

En una realización preferida, el componente A de poliuretano de acuerdo con la invención comprende además un poliol A6 (poliol de bajo peso molecular) que tiene un peso molecular de menos de 400 g/mol.

Los polioles A6 de bajo peso molecular adecuados son dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir, aquellos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodioles posicionalmente isoméricos, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodioles, ciclohexano-1,4-dimetanol, hexan-1,6-diol, ciclohexano-1,2- y -1,4-diol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), 2,2-dimetil-3-hidroxi-propil 2,2-dimetil-3-hidroxi-propionato. Se da preferencia al butano-1,4-diol, ciclohexano-1,4-dimetanol y hexano-1,6-diol. Los trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol, Se da preferencia al trimetilolpropano.

Contenido de segmento duro

El contenido de segmento duro del componente A de poliuretano está preferentemente entre el 5 % y el 22 % en peso, más preferentemente entre el 7 % y el 22 % en peso, incluso más preferentemente entre el 8 % y el 22 % en peso, incluso más preferentemente entre el 9 % y el 22 % en peso, incluso más preferentemente entre el 10 % y el 22 % en peso y lo más preferentemente entre el 11 % y el 22 % en peso.

El contenido de segmento duro se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$[\text{mol} [\text{grupos OH}] * 59 \text{ g/mol} + \text{mol} [\text{grupos NH o NH}_2] * 58 \text{ g/mol}] / \text{resina sólida}$$

En forma general:

$$(\text{cantidad molar [OH]} * \text{masa molar del grupo uretano} + \text{cantidad molar [NHR]} * \text{masa molar del grupo urea}) / \text{masa (resina sólida)} * 100$$

En este contexto, R = H o CH₂-R'.

- 5 En la presente solicitud, el contenido de segmento duro también se conoce como "densidad de grupos de endurecimiento" o "concentración de grupos de endurecimiento". Lo que se quiere decir, como se puede inferir de las definiciones dadas anteriormente, es siempre la relación de las masas de los grupos uretano y urea a la masa total del componente A de poliuretano.

Relación de módulo 100 % a contenido de segmento duro

La relación de módulo 100 % a contenido de segmento duro en un recubrimiento producido con la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención es preferentemente inferior a 17 MPa/% en peso, más preferentemente inferior a 15 MPa/% en peso y lo más preferentemente inferior a 13 MPa/% en peso.

- 10 La determinación del módulo 100 % se realiza preferentemente en condiciones climáticas estándar (20 °C y 65 % de humedad del aire) según DIN 53504, versión 2009-10.

Realizaciones particulares

- 15 Cuando la proporción de PDI en el componente A1 de isocianato es superior al 80 % en moles, el contenido de segmento duro del componente A de poliuretano está preferentemente entre el 9 % y el 22 % en peso, más preferentemente entre el 11 % y el 22 % en peso. La relación de módulo 100 % a contenido de segmento duro, dadas las proporciones antes mencionadas de segmento duro y PDI, es preferentemente inferior a 14 MPa/% en peso.

- 20 Cuando la proporción de PDI en el componente A1 de isocianato es superior al 95 % en moles, el contenido de segmento duro del componente A de poliuretano está preferentemente entre el 9 % y el 22 % en peso, más preferentemente entre el 11 % y el 22 % en peso. La relación de módulo 100 % a contenido de segmento duro, dadas las proporciones antes mencionadas de segmento duro y PDI, es preferentemente inferior a 14 MPa/% en peso.

Cuando la proporción de PDI en el componente A1 de isocianato está entre el 50 y el 80 % en moles, el contenido de segmento duro es preferentemente al menos 10 % en peso.

25 **Ventajas**

Como se desprende de los ejemplos prácticos, el uso de PDI en lugar de las cantidades correspondientes de otros poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos conduce a recubrimientos que, dada una densidad igual o mayor de grupos uretano y urea, son mucho más blandos. El alto contenido de grupos uretano y urea es deseable ya que provocan una alta durabilidad del recubrimiento, por ejemplo a disolventes.

30 **Producción de la dispersión de poliuretano**

La producción de la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención puede realizarse en una o más etapas en una fase homogénea o, en el caso de la conversión multietapa, parcialmente en una fase dispersa. La poliadición realizada en su totalidad o en parte es seguida por una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Esto es seguido opcionalmente por una poliadición adicional o modificación en fase dispersa.

- 35 Para la producción de la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención, es posible utilizar todos los procedimientos conocidos de la técnica anterior, como la fuerza de cizalla del emulsionante, acetona, mezcla de prepolímero, emulsión de fusión, cetimina y procedimientos de dispersión espontánea en estado sólido o derivados de los mismos. Se puede encontrar un sumario de estos procedimientos en Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebande zur 4. Auflage [Expansion and Supplementary Volumes for the 4th Edition], volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, págs. 1671-1682). Se da preferencia al procedimiento de emulsificación por fusión y al procedimiento de acetona. Se da preferencia particular al procedimiento de acetona.

- 45 De manera típica, los componentes A2 a A4 y A6 que no tienen ningún grupo amino primario o secundario y un componente A1 de isocianato, para la preparación de un polímero de poliuretano, se cargan total o parcialmente inicialmente en el reactor y, opcionalmente habiendo sido diluidos con un disolvente miscible en agua que es inerte hacia los grupos isocianato, pero preferentemente sin disolvente, se calientan a temperaturas más altas, preferentemente en el intervalo de 50 a 120 °C.

- 50 Los disolventes adecuados son, por ejemplo acetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dimetil éter de dipropilenglicol y 1-metil-2-pirrolidona, que se pueden añadir no solo al comienzo de la preparación sino también opcionalmente en porciones en una etapa posterior. Se da preferencia a la acetona y la butanona. Es posible realizar la reacción bajo presión estándar para presión elevada, por ejemplo, por encima de la temperatura de ebullición a presión estándar de un disolvente opcionalmente añadido, por ejemplo, acetona.

Además, es posible incluir catalizadores que son conocidos por la aceleración de la reacción de adición de

isocianato, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, en la carga inicial o para medirlos en una etapa posterior. Se da preferencia al dilaurato de dibutilestaño.

Posteriormente, cualquier constituyente que no tenga ningún grupo amino primario o secundario y que aún no se haya añadido al comienzo de la reacción se dosifica. En la preparación del prepolímero de poliuretano, la relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de 0,90 a 3, preferentemente 0,95 a 2, más preferentemente de 1,05 a 1,5. El nivel de conversión se controla típicamente siguiendo el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para este fin, es posible realizar mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros infrarrojos o infrarrojos cercanos, determinaciones del índice de refracción o análisis químicos, tales como titulaciones, de muestras tomadas. Los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres se obtienen en forma pura o en solución.

Durante o después de la preparación de los prepolímeros de poliuretano, si esto aún no se ha realizado en las moléculas iniciales, hay formación parcial o completa de sales de los grupos aniómicamente y/o catiónicamente dispersantes. En el caso de grupos aniónicos, bases como el amoniaco, carbonato de amonio o carbonato de hidrógeno, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio se utilizan para este fin, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad molar de las bases está entre el 50 % y el 100 %, preferentemente entre el 60 % y el 90 %, de la cantidad molar de los grupos iónicos. En el caso de grupos catiónicos, se utilizan sulfato de dimetilo o ácido succínico. Si solo se usan compuestos A4 no hidrofílicos que tienen grupos éter, no hay necesidad de la etapa de neutralización. La neutralización también se puede efectuar simultáneamente con la dispersión, en que el agua de dispersión ya contiene el agente neutralizante.

Cualquier grupo isocianato que aún quede se convierte por reacción con la poliamina A5. Esta extensión de la cadena puede realizarse en disolvente antes de la dispersión o en agua después de la dispersión. Si hay componentes amínicos en A4, la extensión de la cadena preferentemente precede a la dispersión.

La poliamina A5 se puede añadir a la mezcla de reacción que se ha diluido con disolventes orgánicos y/o con agua. Se da preferencia al uso del 70 % al 95 % en peso de disolvente y/o agua. Si hay dos o más componentes amínicos presentes, la reacción puede realizarse sucesivamente en cualquier secuencia deseada o simultáneamente mediante la adición de una mezcla.

Para la producción de la dispersión A de poliuretano, los prepolímeros de poliuretano, opcionalmente bajo alta cizalla, por ejemplo, agitación vigorosa, se introducen en el agua de dispersión o, por el contrario, el agua de dispersión se agita en los prepolímeros. Posteriormente, es imposible, si esto aún no se ha hecho en la fase homogénea, aumentar la masa molar por reacción de cualquier grupo isocianato presente con el componente A5. La cantidad de poliamina A5 utilizada depende de los grupos isocianato no convertidos todavía presentes. Preferentemente, del 50 % al 100 % y más preferentemente del 75 % al 95 % de la cantidad molar de los grupos isocianato se hace reaccionar con poliaminas A5.

Los polímeros de poliuretano-poliurea resultantes tienen un contenido de isocianato del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0 % al 0,5 % en peso.

El disolvente orgánico se puede destilar opcionalmente. Las dispersiones tienen un contenido de sólidos del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 30 % al 65 % en peso. Las fracciones no volátiles de estas dispersiones tienen un contenido de grupos químicos que contienen átomos de hidrógeno activos con Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, preferentemente de 0 a 0,4 mmol/g, más preferentemente de 0 a 0,25 mmol/g.

La dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para el recubrimiento de sustratos flexibles y fibras. Los sustratos flexibles son preferentemente textiles, superficies de cuero o plástico flexible. Las fibras se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras poliméricas y fibras de carbono.

El término "fibra" es bien conocido por el experto en la materia. En la presente solicitud, se refiere a fibras que aún no se han procesado para obtener un producto textil. "Textil" y "producto textil" se refieren en la presente solicitud a tejidos, tejidos de punto y no tejidos.

Además, la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención es adecuada para la producción de cuero sintético.

Composición de recubrimiento

Con el fin de mejorar la usabilidad de la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención para el recubrimiento de los sustratos mencionados anteriormente, dicha dispersión de poliuretano se formula preferentemente con auxiliares adicionales como una composición de recubrimiento o tamaño de fibra.

En consecuencia, la presente invención se refiere, en una realización adicional, a una composición de recubrimiento que comprende la dispersión de poliuretano anteriormente definida.

Todas las definiciones que se han dado anteriormente en la presente solicitud con respecto a la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención también se aplican a la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Preferentemente, la composición de recubrimiento comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en auxiliares de agarre, pigmentos, colorantes, antioxidantes, agentes hidrofobizantes, agentes de curado, cargas, agentes ignífugos, agentes de nivelación, compuestos tensioactivos, estabilizantes, biocidas y espesantes.

Los antioxidantes preferidos son antioxidantes fenólicos.

- 10 En una realización preferida adicional de la presente invención, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende reticuladores B adecuados. Los reticuladores particularmente adecuados son poliisocianatos alifáticos y/o aromáticos y/o poliisocianatos aromáticos bloqueados que tienen al menos dos funciones NCO, preferentemente tres o más funciones NCO. Los poliisocianatos bloqueados o no bloqueados pueden usarse en forma libre de disolvente o como soluciones. Los agentes bloqueantes útiles para los poliisocianatos incluyen cetoximas, por ejemplo metil etil cetoxima, diisobutil cetoxima, y también compuestos ácidos CH como los ésteres malónicos, ésteres acetoacéticos o fenoles, por ejemplo, fenol, nonilfenol y otros agentes bloqueantes como la caprolactama. Los poliisocianatos del tipo mencionado incluyen biuretizados, opcionalmente poliisocianatos que contienen uretdiona formados a partir de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como diisocianato de hexano y/o diisocianato de isoforona, cianuratos formados a partir de diisocianato de hexano, diisocianato de isoforona, 2,4-/2,6-diisocianato de tolieno u opcionalmente mezclas de tales poliisocianatos o poliisocianatos copolimerizados.
- 15 Igualmente adecuados son los productos de reacción de trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol u otros polioles en una mezcla con dialcoholes como el dietilenglicol, butano-1,4-diol, dipropilenglicol y otros dioles con excesos molares de diisocianatos de tolieno, diisocianatos de difenilmetano o mezclas de isómeros de los mismos, y también productos de reacción de dialcoholes tales como di- y trietilenglicol, di y tripropilenglicol con cantidades molares en exceso de diisocianatos de tolieno o diisocianatos de difenilmetano, en forma homogénea o en una mezcla.

- 25 El contenido de NCO de los poliisocianatos que tienen grupos NCO en forma libre o bloqueada es preferentemente entre el 5 % y el 35 % en peso, incluso más preferentemente entre el 10 % y el 20 % en peso. Los agentes bloqueantes preferidos son oxima de butanona, acetoacetatos de alquilo y/o malonatos de alquilo.

Basado en la cantidad de poliuretano A, la cantidad del reticulante B es preferentemente del 2 % al 10 % en peso, más preferentemente, del 3 % al 5 % en peso.

- 30 En una realización adicional, la presente invención se refiere al uso de la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención o de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento de sustratos flexibles para textiles como se define más adelante en la presente solicitud.

Aún en otra realización, la presente invención se refiere a un cuero sintético producido usando la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención.

- 35 Aún en otra realización, la presente invención se refiere a una fibra o textil recubierto con la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención o con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Los ejemplos prácticos que siguen sirven para ilustrar la invención. No tienen la intención de restringir el ámbito de protección de las reivindicaciones.

Ejemplos

- 40 Materias primas usadas:

Desmophen® PE 170 HN: poliéster formado a partir de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol, OHN 66, Mn = 1700 g.mol⁻¹ (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).

- 45 Poliéter LB 25: poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno que tiene un contenido de óxido de etileno del 84 %, OHN 25, Mn = 2250 g.mol⁻¹ (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).

Desmodur® I: IPDI, diisocianato de isoforona (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).

Desmodur® H: HDI, 1,6-diisocianato de hexametileno (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).

PDI: diisocianato de pentametileno (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).

- 50 EDA: etilendiamina (Aldrich, Alemania).

IPDA: isoforonadiamina (Aldrich, Alemania)

AAS:	diaminosulfonato, agua al 45 %, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ (Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Alemania).
BDO:	butano-1,4-diol (Aldrich, Alemania)
PDO:	propano-1,3-diol (Aldrich, Alemania)

5 Procedimientos usados:

Las propiedades mecánicas de las dispersiones de PU se determinan en películas libres que se producen de la siguiente manera: En un aplicador de película que consta de dos rodillos pulidos que se pueden colocar en una separación exacta, se inserta un papel de liberación delante del rodillo posterior. Se utiliza un calibre de espesores para establecer la distancia entre el papel y el rodillo frontal. Esta distancia corresponde al espesor de película (húmeda) del recubrimiento resultante y puede ajustarse a la aplicación deseada de cada capa. El recubrimiento también es posible consecutivamente en varias capas.

Para la aplicación de las capas individuales, los productos, después del ajuste de la viscosidad a 4500 mPas mediante la adición de polímero acrílico aniónico, se vierten en el espacio entre el papel y el rodillo frontal, el papel de liberación se retira verticalmente hacia abajo y se forma la película correspondiente en el papel. Si se van a aplicar varias capas, cada capa individual se seca y el papel se inserta nuevamente.

Los contenidos en sólidos se determinaron según DIN EN ISO 3251.

A menos que se mencione explícitamente lo contrario, los contenidos de NCO se determinaron por medios volumétricos según DIN-EN ISO 11909.

La determinación de las propiedades mecánicas de estas muestras de película se realiza según DIN 53504, versión 2009-10, después del almacenamiento en condiciones climáticas estándar (20 °C y 65 % de humedad del aire) durante 24 h. Las propiedades mecánicas de la película se determinan después de secar a 150 °C durante 30 min.

Los tamaños medios de partícula se determinaron mediante espectroscopía de fotocorrelación (Malvern Instruments, modelo: Zetasizer 1000).

Producción de dispersiones de PU:

25 Ejemplo 1 (contraejemplo)

Se mezclan 425,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN con 75,2 g de HDI a 70 °C y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcance el valor teórico de NCO (teoría de NCO = 3,32%). Después de eso, se añaden 889,2 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 28,3 g de AAS, 4,3 g de EDA y 109,4 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 651,0 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 41,7 % con un pH de 6,9 y un tamaño medio de partícula de 149 nm.

Ejemplo 2 (inventivo)

Se mezclan 340,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN con 55,2 g de PDI a 70 °C y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcance el valor teórico de NCO (teoría de NCO = 3,31 %). Después de eso, se añaden 702,5 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 22,6 g de AAS, 3,5 g de EDA y 87,5 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 513,2 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 39,6 % con un pH de 6,6 y un tamaño medio de partícula de 180 nm.

Ejemplo 3 (contraejemplo)

Se mezclan 346,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 4,4 g de BDO junto con 75,8 g de HDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 3,91 %). Después de eso, se añaden 757,6 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 33,3 g de AAS, 3,6 g de EDA y 118,1 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 530,7 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 40,6 % con un pH de 6,9 y un tamaño medio de partícula de 275 nm.

Ejemplo 4 (inventivo)

Se mezclan 346,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 4,4 g de BDO junto con 69,5 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 3,97 %). Después de eso, se añaden

746,5 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 33,3 g de AAS, 3,6 g de EDA y 118,1 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 660,0 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 34,7 % con un pH de 6,7 y un tamaño medio de partícula de 240 nm.

Ejemplo 5 (contraejemplo)

Se mezclan 312,8 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 13,7 g de BDO junto con 100,8 g de HDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 5,20 %). Después de eso, se añaden 759,6 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 52,8 g de AAS, 3,6 g de EDA y 171,5 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 481,4 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 40,8 % con un pH de 6,9 y un tamaño medio de partícula de 460 nm alejado verticalmente hacia abajo, y la película correspondiente se forma en el papel. Si se van a aplicar varias capas, cada capa individual se seca y el papel se inserta nuevamente.

Ejemplo 6 (inventivo)

Se mezclan 225,3 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 18,2 g de BDO junto con 92,5 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 6,63 %). Después de eso, se añaden 597,3 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 52,8 g de AAS, 3,6 g de EDA y 171,5 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 344,5 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 43,5 % con un pH de 6,9 y un tamaño medio de partícula de 245 nm.

Ejemplo 7 (inventivo)

Se mezclan 425,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN con 77,1 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 4,18 %). Después de eso, se añaden 892,6 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 43,3 g de AAS, 4,3 g de EDA y 150,6 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 614,3 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 39,8 % con un pH de 7,2 y un tamaño medio de partícula de 210 nm.

Ejemplo 8 (contraejemplo)

Se mezclan 425,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN con 67,2 g de HDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 2,56 %). Después de eso, se añaden 875,0 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 13,7 g de AAS, 4,3 g de EDA y 69,4 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 677,1 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 41,9 % con un pH de 7,1 y un tamaño medio de partícula de 370 nm.

Ejemplo 9 (inventivo)

Se mezclan 425,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN con 61,6 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 2,59 %). Después de eso, se añaden 865,2 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 13,7 g de AAS, 4,3 g de EDA y 69,4 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 668,8 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 39,8 % con un pH de 7,2 y un tamaño medio de partícula de 270 nm.

Ejemplo 10 (inventivo)

Se mezclan 346,0 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 3,7 g de PDO junto con 69,9 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 3,97 %). Después de eso, se añaden 745,9 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 33,3 g de AAS, 3,6 g de EDA y 118,1 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 520,9 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 37,4 % con un pH de 7,0 y un tamaño medio de partícula de 145 nm.

Ejemplo 11 (contraejemplo)

5 Se mezclan 345,4 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 4,6 g de PDO junto con 80,6 g de HDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 4,13 %). Después de eso, se añaden 765,7 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 42,2 g de AAS, 2,9 g de EDA y 137,2 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 568,5 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 36,5 % con un pH de 7,4 y un tamaño medio de partícula de 265 nm.

Ejemplo 12 (inventivo)

10 Se mezclan 457,3 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 6,0 g de BDO junto con una mezcla de 50,4 g de HDI con 46,5 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 3,97 %). Después de eso, se añaden 995,9 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 52,8 g de AAS, 3,6 g de EDA y 171,5 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 730,8 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 37,1 %
15 con un pH de 7,4 y un tamaño medio de partícula de 195 nm.

Ejemplo 13 (inventivo)

20 Se mezclan 285,3 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 12,1 g de BDO junto con una mezcla de 45,4 g de HDI con 41,8 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 5,20 %). Después de eso, se añaden 683,9 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 47,5 g de AAS, 3,2 g de EDA y 154,3 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 810,8 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 35,6 %
con un pH de 6,8 y un tamaño medio de partícula de 295 nm.

Ejemplo 14 (inventivo)

25 Se mezclan 374,3 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 38,3 g de LB25 junto con una mezcla de 43,0 g de HDI con 39,7 g de PDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 4,80 %). Después de eso, se añaden 880,6 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 33,8 g de AAS, 2,6 g de EDA y 22,8 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 531,8 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 49,3 %
30 con un pH de 5,9 y un tamaño medio de partícula de 185 nm.

Ejemplo 15 (contraejemplo)

35 Se mezclan 374,3 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 38,3 g de LB25 junto con una mezcla de 56,9 g de I PDI con 43,0 g de HDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 4,64 %). Después de eso, se añaden 911,0 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 33,8 g de AAS, 2,6 g de EDA y 22,8 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 527,0 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 49,3 %
con un pH de 6,1 y un tamaño medio de partícula de 200 nm.

40 Ejemplo 16 (inventivo)

45 Se mezclan 312 g del poliéster polioliol PE 170 HN y 32,0 g de LB25 junto con una mezcla de 33,0 g de PDI con 47,4 g de IPDI y luego se convierten en el prepolímero a 100 °C hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO = 4,67 %). Después de eso, se añaden 754,4 g de acetona a 80 °C y la mezcla se enfría a 40 °C y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución acuosa de extensión de cadena compuesta por 28,2 g de AAS, 2,2 g de EDA y 19,0 g de agua y luego la mezcla se agita durante 15 min. El producto se dispersa en 454,7 g de agua y luego la acetona se destila a 120 mbar a 40 °C. Esto da lugar a una dispersión acuosa de contenido de sólidos del 49,3 %
con un pH de 5,6 y un tamaño medio de partícula de 220 nm.

50 Los ejemplos inventivos 2, 4, 6 y 10 muestran que el efecto técnico es independiente del valor teórico de NCO del prepolímero y, por lo tanto, del contenido relativo de isocianato. Además, los ejemplos muestran que el número de átomos de carbono en el polioliol que tiene una masa molar de <400 g/mol no tiene ningún efecto.

Los ejemplos inventivos 7 y 9 muestran que el efecto técnico se produce a diferentes relaciones de NCO/OH.

Los ejemplos inventivos 12 y 13 muestran que el efecto técnico también se produce en el caso de mezclas de dos o más poliisocianatos cuando al menos un isocianato es diisocianato de pentametileno.

Los ejemplos inventivos 14 y 16 muestran que el efecto técnico también es detectable en el caso de dispersiones de

poliuretano no iónicas.

La figura 1 pretende ilustrar el efecto técnico de las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención. Es evidente que los productos de acuerdo con la invención tienen un bajo módulo 100 % en relación con el segmento duro y, por lo tanto, una baja dureza. El efecto es particularmente marcado en el caso de aquellos productos que contienen exclusivamente PDI. El módulo 100% del mismo en la mayoría de los casos está por debajo de 1,5, e incluso en el caso de un contenido de segmento duro muy alto del 17 % todavía es 1,7.

5

Tabla 1:

Ejemplo	Poliisocianatos	Segmento duro / [% en peso]	módulo 100 % / [MPa]	Cociente de dureza / [MPa / % en peso]
1*	HDI	8,81	1,94	22,02
2	PDI	8,98	1,00	11,14
3*	HDI	10,33	2,10	20,33
4	PDI	10,54	1,23	11,67
5*	HDI	13,43	3,21	23,90
6	PDI	16,78	1,71	10,19
7	PDI	9,46	1,24	13,10
8*	HDI	8,28	2,09	25,24
9	PDI	8,37	1,37	16,36
10	PDI	10,20	1,40	13,73
11*	HDI	10,79	1,86	17,23
12	HDI/PDI (50/50 % en moles)	10,39	1,44	13,86
13	HDI/PDI (50/50 % en moles)	13,42	1,75	13,04
14	HDI/PDI (50/50 % en moles)	10,36	1,15	11,10
15*	HDI/IPDI (50/50 % en moles)	10,05	2,10	20,90
16	IPDI/PDI (50/50 % en moles)	10,11	1,7	16,81

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de poliuretano que comprende un componente A de poliuretano que comprende
 - (i) un componente A1 de isocianato que comprende al menos un isocianato, donde la proporción de diisocianato de pentametileno (PDI) en el componente A1 de isocianato es al menos 50 % en moles;
 - 5 (ii) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en un poliol A2 que tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400 g/mol y es amorfo en el componente A de poliuretano, y un poliol A6 que tiene un peso molecular inferior a 400 g/mol;
 - 10 (iii) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto A3 que tiene al menos dos grupos reactivos con isocianato y al menos un grupo hidrofílicante de manera iónica o de manera potencialmente iónica y un compuesto A4 que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo hidrofílicante de manera no iónica; y
 - (iv) una poliamina A5;

caracterizada porque el contenido de segmento duro del componente A de poliuretano está entre el 5 % y el 22 % en peso y el módulo 100% de un recubrimiento producido con la dispersión de poliuretano no es superior a 1,8 MPa según se determina por el procedimiento definido en la descripción.
- 15 2. La dispersión de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un poliol A2 y un poliol A6.
3. La dispersión de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende un componente A3 y un componente A4.
4. La dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación de módulo 100 % a contenido de segmento duro es inferior a 17,0 MPa /% en peso.
- 20 5. La dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido de segmento duro es al menos 9,0 % en peso.
6. La dispersión de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la proporción de PDI en el componente A1 de diisocianato es al menos 80 % en moles y la relación de módulo 100% a contenido de segmento duro es inferior a 14,0 MPa /% en peso.
- 25 7. La dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido de segmento duro es al menos 10,0 % en peso.
8. La dispersión de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la proporción de PDI en el componente A1 de diisocianato es al menos 50 % en moles pero inferior a 80 % en moles.
- 30 9. Composición de recubrimiento que comprende la dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente un componente B de isocianato.
11. Uso de la dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o de la composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 para el recubrimiento de fibras o sustratos flexibles o para la producción de cuero sintético.
- 35 12. Material seleccionado entre el grupo que consiste en fibras o sustratos flexibles recubiertos con la dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o la composición de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10.
- 40 13. Cuero sintético que comprende la dispersión de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o la composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.

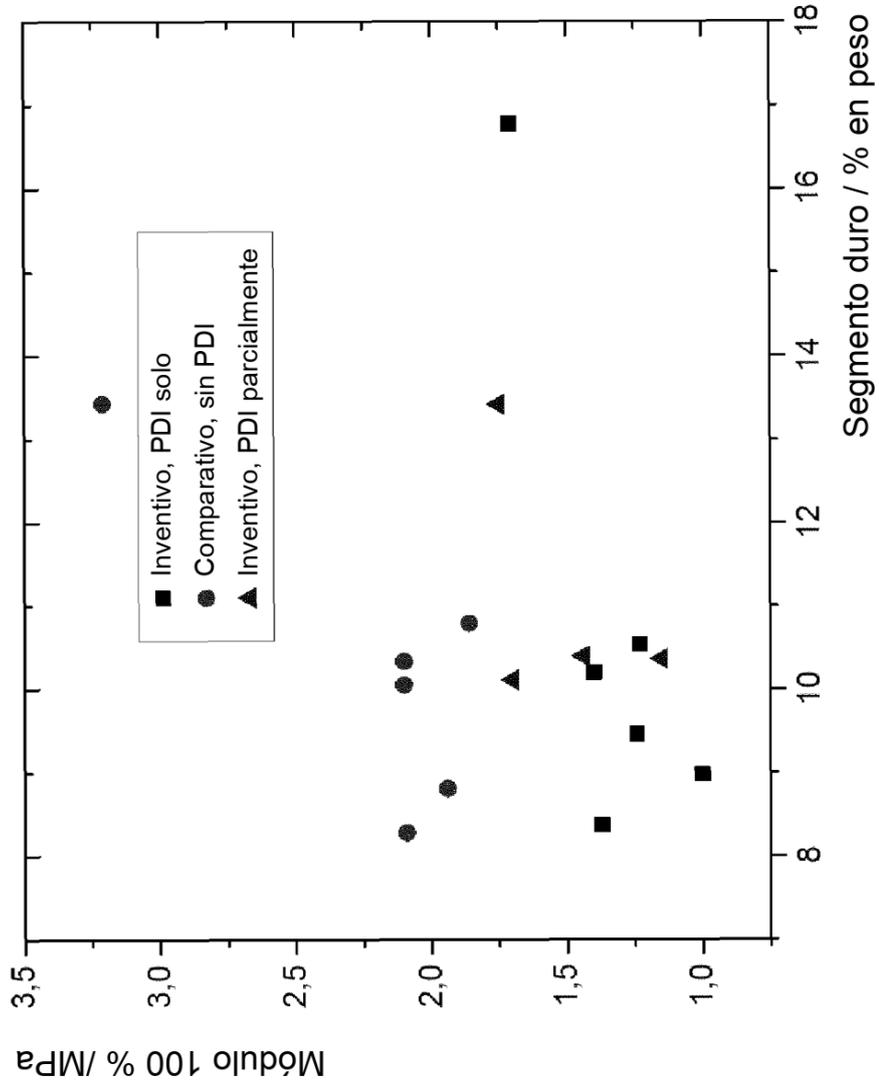


Figura 1