

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 098**

51 Int. Cl.:

C14C 11/00 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2014** **PCT/EP2014/052686**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014** **WO14128031**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2014** **E 14703863 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2020** **EP 2959023**

54 Título: **Procedimiento para la producción de preparaciones de poliuretano acuosas**

30 Prioridad:

22.02.2013 EP 13156341

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2021

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

ADAMS, STEFAN;
BACH, VOLKER;
HÄBERLE, KARL y
TREIBER, REINHARD

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 833 098 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

Procedimiento para la producción de preparaciones de poliuretano acuosas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dispersiones de poliuretano acuosas así como a su uso como imprimación de adherencia para acabados en particular en cueros engrasados y/o hidrofobizados.

5 Como acabado del cuero se designa la capa protectora que se aplica sobre el cuero seco tras el curtido, engrase y/o hidrofobización, para proteger el cuero en particular frente al ensuciamiento y deterioro o modificar las propiedades de superficie del cuero en cuanto a las propiedades tal como pintura o brillo. El mezclado del cuero con agentes de engrase y/o hidrofobización confiere al cuero la blandura deseada así como el comportamiento repelente al agua deseado. Entre otras cosas se exige a un acabado del cuero que se adhiera bien sobre el cuero. En particular en el
10 caso de cueros muy engrasados y/o hidrofobizados no es sin embargo satisfactoria la adherencia de la mayoría de los sistemas de acabado del cuero. Por tanto se han demandado coadyuvantes de acabado del cuero, que se aplican antes del verdadero acabado del cuero como la denominada imprimación fosfatante sobre el cuero engrasado y/o hidrofobizado y que confieren al acabado del cuero aplicado a continuación una elevada fuerza adhesiva, sin reducir esencialmente al mismo tiempo la acción del engrase y/o hidrofobización.

15 El documento DE 198 24 484 A1 describe la producción de dispersiones de poliuretano acuosas. En este sentido se neutralizan en un polímero de poliuretano antes de su dispersión del 65 al 95 % en mol de los grupos ácido. Por el documento EP 441 196 A2 se conocen dispersiones de poliuretano acuosas, que se preparan facilitándose un poliuretano polimérico en un disolvente orgánico, neutralizándose el poliuretano, dispersándose en agua y separándose el disolvente orgánico.

20 Para muchas aplicaciones tal como para imprimaciones de adherencia, en particular imprimaciones de adherencia sobre cuero, son deseables dispersiones de poliuretano ("PU"), en las que las partículas de PU dispersadas presentan un diámetro de partícula promedio bajo. Sin embargo, un tamaño de partícula pequeño causa en muchos casos una viscosidad comparativamente alta de la dispersión. Debido a ello, las dispersiones de PU en las que las partículas presentan un tamaño de partícula promedio pequeño se vuelven más difícilmente manejables, con frecuencia debido
25 a una alta viscosidad, que las dispersiones de PU con el mismo contenido en sólidos y un tamaño de partícula más grande.

Sin embargo es deseable que las dispersiones de PU se preparen con altos contenidos en sólidos, para mantener lo más bajo posible el uso de recursos para el transporte y el almacenamiento de las mismas.

30 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento para la producción de dispersiones de PU, que presentaran un bajo tamaño de partícula y que pudieran obtenerse fácilmente a partir de dispersiones de PU con alto contenido en sólidos. Además debía poder realizarse fácilmente el procedimiento para la preparación de tales dispersiones de PU.

El objetivo se solucionó mediante un procedimiento para la preparación de dispersiones de poliuretano que comprenden las siguientes etapas:

- 35 A) facilitar una solución al menos de un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse en al menos un disolvente
B) neutralizar parcialmente el al menos un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse con al menos un agente de neutralización, neutralizándose del 1 al 60 % en mol de los grupos que pueden ionizarse contenidos en el poliuretano polimérico,
40 C) dispersar el al menos un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse en agua
D) separar el al menos un disolvente
E) dado el caso diluir la dispersión tras la separación del disolvente con agua adicional
F) añadir agentes de neutralización tras la separación del disolvente.

45 Los poliuretanos poliméricos que llevan grupos que pueden ionizarse adecuados (a continuación denominados también como "poliuretanos poliméricos" o "poliuretanos") son en principio todos los poliuretanos poliméricos que llevan grupos que pueden ionizarse y que pueden procesarse para dar dispersiones de poliuretano ("PU") acuosas. El experto conoce en sí procedimientos para la preparación de soluciones de poliuretanos de acuerdo con la etapa A).

Por ejemplo, los poliuretanos poliméricos adecuados pueden contener los siguientes componentes o pueden estar constituidos por los siguientes componentes:

- 50 a) al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de isocianatos orgánicos que presenta una funcionalidad NCO promedio de manera aritmética de 1,9 a 2,3 [monómero I],
b) al menos un polialcohol divalente de un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 o una mezcla de polialcoholes de un peso molecular promedio en número de 500 a 5000, que presenta una funcionalidad promedio de manera aritmética de grupos OH alcohólicos de 1,6 a 2,3 [monómero II],
55 c) al menos un alcohol que contiene de 1 a 3 grupos OH alcohólicos así como al menos un grupo que puede ionizarse [monómero III],

b) ninguno, uno o varios alcoholes divalentes de un peso molecular promedio en número de 62 a 499 o una mezcla de alcoholes de un peso molecular promedio en número de 62 a 499, que presenta una funcionalidad promedio de manera aritmética de grupos OH alcohólicos de 1,9 a 2,3 [monómero IV],

e) ninguno, uno o varios polieteralcoholes monohidroxilados [monómero V] y

f) ninguna, una o varias poliaminas que presentan al menos dos grupos -N-H [monómero VI].

Como monómeros I son de interés en particular tanto diisocianatos alifáticos, aromáticos como también aralifáticos tal como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-di-(isocianatociclohexil)-metano, trimetilhexandiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, así como isopropenildimetiltolulendiisocianato. Además se tienen en consideración, en el contexto de los monómeros I, los poliisocianatos derivados de estos diisocianatos, dado el caso con funcionalidad superior, que contienen grupos carbodiimida, alofanato, isocianurato, uretano y/o biuret así como monoisocianatos tal como fenilisocianato, ciclohexilisocianato, hexilisocianato o dodecilisocianato. Preferentemente se usan 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno y sus mezclas, hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano así como 4,4'-di(isocianatociclohexil)-metano. Para la producción de productos que no amarillean con la acción de la luz se usan preferentemente monómeros I alifáticos.

Como dioles (b) (monómeros II) se tienen en consideración preferentemente dioles de peso molecular superior (b), que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol.

En el caso de los dioles (b) se trata por ejemplo de poliesterpolioles, que se conocen por ejemplo de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, página 62 a 65. Preferentemente se usan poliesterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso pueden estar sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno, y/o pueden ser insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido dodecandicarboxílico y ácido sebácico.

Como alcoholes polihidroxilados se tienen en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tal como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren neopentilglicol así como alcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol.

Además se tienen en consideración también policarbonato-dioles, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados componentes de estructura para los poliesterpolioles.

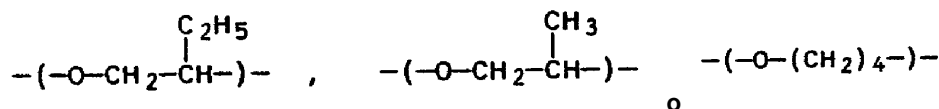
Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición de lactonas, que presentan grupos hidroxilo terminales, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en consideración preferentemente aquellas que se han derivado de ácidos hidroxicarboxílicos de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20, preferentemente un número impar de 3 a 19, por ejemplo ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Los componentes iniciadores adecuados son por ejemplo los alcoholes dihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente de estructura para los poliesterpolioles. Los correspondientes polímeros de la ϵ -caprolactona se prefieren especialmente. Pueden usarse también poliesterdioles o polieterdioles de bajo peso molecular como iniciadores para la preparación de polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden usarse también los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos que se corresponden con las lactonas.

Además se tienen en consideración como monómeros (b) polieterdioles. Éstos pueden obtenerse en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tal como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. Se prefiere especialmente politetrahidrofurano con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, y sobre todo de 1000 a

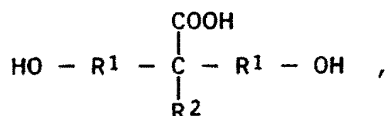
4500 g/mol.

Los poliesterdioles y polieterdioles pueden usarse también como mezclas en la relación 0,1 : 1 a 1 : 9.

- 5 Como monómeros II son adecuados en particular polieteralcoholes dihidroxilados, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo en presencia de catalizadores adecuados tal como trifluoruro de boro, o mediante adición de estos compuestos, dado el caso en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tal como aminas o alcoholes. Son especialmente adecuados como monómeros II polieterdioles, que contienen al menos en el 70 % en peso unidades iguales o distintas de la estructura



- 10 Como grupos ionógenos (que pueden ionizarse) de los monómeros III se consideran aquellos grupos que se encuentran parcial o completamente ionizados en sí o tras modificación adecuada, por ejemplo mediante neutralización o cuaternización, en medio acuoso, excluyéndose sin embargo grupos -N-H. Esta modificación puede realizarse por regla general antes, durante y/o tras la preparación del poliuretano polimérico. Preferentemente se modifica tras la preparación del poliuretano polimérico.
- 15 Ejemplos de grupos ionógenos son funciones ácido tal como grupos carboxilo o grupos ácido sulfónico, que pueden modificarse mediante neutralización con bases, o aminas terciarias, que pueden cuaternizarse o transformarse mediante adición de ácido en iones amonio. Para la conversión de grupos ionógenos mediante neutralización son adecuadas bases inorgánicas u orgánicas tal como hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, amoníaco o aminas primarias, secundarias así como preferentemente
- 20 terciarias, por ejemplo trietilamina, dimetilaminoetanol o dimetilaminopropanol, así como ácidos inorgánicos u orgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido acético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido oxálico o ácido fosfórico. Como agentes de cuaternización son adecuados yoduro de metilo, cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, cloroacetato de etilo o bromoacetamida.
- 25 Preferentemente se usan como monómeros III ácidos dihidroxicarboxílicos o ácidos sulfónicos que contienen de 4 a 10 átomos de C, N-alquildialcanolaminas tal como N-metildietanolamina o N-etildietanolamina. Se prefieren especialmente ácidos dihidroxicarboxílicos que contienen de 5 a 10 átomos de C de fórmula general



en la que R¹ es un grupo alquileo y R² es un grupo alquilo, en particular ácido dimetilolpropiónico.

- 30 De manera ventajosa, en los poliuretanos poliméricos usados de acuerdo con la invención en la preparación acuosa por gramo de poliuretano polimérico se encuentran ionizados de 0,1 a 1,2 mMol de los grupos ionógenos de los monómeros III incorporados.

- 35 Como monómeros IV se tienen en consideración entre otras cosas 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, sorbitol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol así como dibutilenglicol.

- 40 Como monómeros V que dado el caso van a usarse de manera conjunta son especialmente interesantes aquellos polieteralcoholes monohidroxilados, cuyo peso molecular promediado en número M_n asciende a de 500 a 10.000, preferentemente de 1000 a 5000. Éstos pueden obtenerse por ejemplo mediante alcoxilación de alcoholes monohidroxilados tal como metanol, etanol o n-butanol, usándose como agente de alcoxilación, por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno. Preferentemente asciende el grado de etoxilación de los monómeros V a más del 60 % en peso.

- 45 Los monómeros VI presentan preferentemente un peso molecular de 32 a 500. Ejemplos de monómeros adecuados VI son diaminas tal como 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina), 4,4'-di-(aminociclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2- y 1,3-diaminopropano, hidrazina, hidrato de hidrazina, triaminas tal como dietilentriamina o tetraminas tal como N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano. Como monómeros VI se tienen en consideración sin embargo también cetaminas tal como se han descrito en el documento DE-B-27 25 589, cetazinas, tal como aquellas del documento DE-B-28 11 148 y del documento US-A 4 269 748, sales de amina tal como aquellas en el documento USA 4 292 226 u

oxazolidinas tal como se describen en el documento DE-B-27 32 131 y el documento US-A 4 192 937. En este sentido se trata de poliaminas enmascaradas, de las que se liberan en presencia de agua de manera intermediaria las correspondientes poliaminas. Como monómeros VI son adecuadas en particular también aquellas poliaminas, que llevan uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos. Preferentemente, los poliuretanos poliméricos usados de acuerdo con la invención no contienen incorporados ningún monómero VI.

Otros ejemplos de monómeros I a VI adecuados para la estructura de los poliuretanos poliméricos se han descrito por ejemplo en High Polymers, vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, Nueva York, vol. 1, 1962, pág. 32 a 42, pág. 44 a 54 y volumen II, 1964, pág. 5 a 6 y pág. 198 a 199.

Preferentemente, los poliuretanos poliméricos usados de acuerdo con la invención contienen incorporados solo aquellos monómeros I a IV, que presentan dos grupos isocianato o dos grupos OH alcohólicos. Las cantidades de los monómeros I a VI incorporados se miden ventajosamente de modo que la relación de equivalentes $NCO/(OH + -N-H)$ para los monómeros I incorporados, los grupos OH de los monómeros II a V incorporados así como los grupos $-N-H$ de los monómeros VI incorporados ascienda a de 0,95 a 1,0.

En una forma de realización preferente de la invención se han medido las cantidades de los monómeros I a VI incorporados de modo que las relaciones de equivalentes de OH/NCO para

los monómeros II / monómeros I incorporados asciende a	de 0,2 a 0,6
los monómeros III / monómeros I incorporados asciende a	de 0,2 a 0,8
los monómeros IV / monómeros I incorporados asciende a	de 0 a 0,2 y
los monómeros V / monómeros I incorporados asciende a	de 0 a 0,2

y la relación de equivalentes de NH/NCO de

los monómeros VI / monómeros I incorporados asciende a	de 0 a 0,1,
--	-------------

de modo que la funcionalidad promedio de manera aritmética de los monómeros I a V incorporados en total, promediada a través de la suma de los grupos NCO de los monómeros I y los grupos OH alcohólicos de los monómeros II a V asciende a de 1,8 a 2,3, de modo que la relación de equivalentes de $NCO/(OH + -NH)$ para los monómeros I incorporados, los grupos OH de los monómeros II a V incorporados así como los grupos $-N-H$ de los monómeros VI incorporados asciende a de 0,9 a 1,0 y en el caso de la incorporación conjunta de monómeros VI al mismo tiempo la relación de equivalentes de NCO/OH para los monómeros I incorporados y la suma de los monómeros II a V incorporados es mayor de 1, de modo que los monómeros II presentan un grado de etoxilación inferior al 30 % en peso, de modo que los monómeros V presentan un grado de etoxilación de al menos el 40 % en peso y de modo que por gramo de poliuretano polimérico en la preparación acuosa se encuentran ionizados de 0,05 a 2 mMol de los grupos ionógenos de los monómeros III incorporados.

Los disolventes preferentes son aquellos que pueden disolver completamente los poliuretanos poliméricos. Disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, butanona, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona. El poliuretano polimérico se prepara por regla general en ausencia de agua.

En una forma de realización preferente se separa de manera destilativa el disolvente en una etapa D) posterior tras la dispersión del poliuretano polimérico en agua. En una forma de realización preferente se usan por tanto disolventes que tienen un punto de ebullición que se encuentra por debajo del del agua.

Los disolventes preferentes son acetona, tetrahidrofurano y butanona. Es especialmente preferente acetona.

Por regla general se seleccionan los componentes a) a f) así como sus respectivas cantidades molares de modo que la relación NCO: RG con

NCO la cantidad molar de grupos isocianato y

RG la suma de la cantidad molar de los grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición

asciende a de 1 : 1 a 3 : 1, preferentemente de 1,05 : 1 a 2:1, de manera particularmente preferente de 1,1 : 1 a 1,5 : 1.

En una forma de realización preferente se encuentra la relación NCO : RG lo más próxima posible a 1 : 1.

La poliadición de los componentes a) a f) se realiza en general a temperaturas de reacción de 20 a 180 °C, preferentemente de 40 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 100 °C con presión normal o una presión hasta 10 bar.

Los tiempos de reacción necesarios pueden extenderse durante pocos minutos a algunas horas. Se conoce en el

campo de la química de poliuretano cómo se influye el tiempo de reacción mediante un parámetro distinto tal como la temperatura, concentración de los monómeros, reactividad de los monómeros o presencia de catalizadores.

Para la aceleración de la reacción de los diisocianatos pueden usarse conjuntamente los catalizadores habituales. Para ello se tienen en consideración en principio todos los catalizadores usados habitualmente en la química de poliuretano.

Estos son por ejemplo aminas orgánicas, en particular aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y/o compuestos metálicos orgánicos de ácido de Lewis. Como compuestos metálicos orgánicos de ácido de Lewis se tienen en cuenta por ejemplo compuestos de estaño, tal como por ejemplo sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexanoato de estaño(II) y laurato de estaño(II) y las sales de dialquilestano(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestano, diacetato de dibutilestano, dibutirato de dibutilestano, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, maleato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano y diacetato de dioctilestano. También son posibles complejos metálicos tal como acetilacetatos del hierro, del titanio, del aluminio, del zirconio, del manganeso, del níquel y del cobalto. Otros catalizadores metálicos se describen por Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29.

Los compuestos metálicos orgánicos de ácido de Lewis preferentes son diacetato de dimetilestano, dibutirato de dibutilestano, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano, acetilacetato de zirconio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio.

Pueden usarse como catalizadores también catalizadores de bismuto y de cobalto así como sales de cesio. Como sales de cesio se tienen en consideración a este respecto aquellos compuestos en los que se usan los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, representando n los números 1 a 20.

Se prefieren a este respecto carboxilatos de cesio, en los que el anión pertenece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a de 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferentes presentan como aniones monocarboxilatos de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, representando n los números 1 a 20. En este sentido han de mencionarse en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Como aparatos de polimerización se tienen en consideración recipientes agitadores, en particular cuando mediante el uso conjunto de disolventes se proporciona una baja viscosidad y una buena disipación de calor.

El poliuretano polimérico usado o bien preparado en la etapa A) presenta por regla general hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 2 % en peso de grupos NCO que no han reaccionado. En una forma de realización, el poliuretano polimérico usado o bien preparado en la etapa A) presenta hasta el 1 % en peso o hasta el 0,5 % en peso de grupos NCO que no han reaccionado.

Los poliuretanos poliméricos disueltos facilitados de acuerdo con la etapa A) llevan grupos ionizables. Los grupos ionizables adecuados son por ejemplo aquellos que están contenidos en el monómero III, tal como por ejemplo funciones de ácido tal como grupos carboxilo o ácido sulfónico, que pueden modificarse adicionalmente mediante neutralización con bases, o aminas terciarias.

Los grupos que pueden ionizarse preferentes son grupos carboxilo o ácido sulfónico.

De acuerdo con la invención se neutralizan parcialmente los grupos que pueden ionizarse contenidos en el poliuretano polimérico. Se neutralizan del 1 al 60 % en mol de los grupos que pueden ionizarse contenidos en el poliuretano polimérico.

Los grupos que pueden ionizarse ácidos tal como grupos carboxilo o ácido sulfónico se neutralizan por regla general mediante agentes de neutralización básicos.

Los agentes de neutralización básicos adecuados son, por ejemplo, bases inorgánicas u orgánicas. Las bases inorgánicas adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, carbonatos de metal alcalino tal como carbonato de sodio, hidrogenocarbonatos de metal alcalino tal como hidrogenocarbonatos de sodio o amoníaco.

Las bases preferentes son bases orgánicas. Las bases orgánicas preferentes son aminas primarias o secundarias así como de manera especialmente preferente aminas terciarias, tal como por ejemplo trietilamina, dimetilaminoetanol o dimetilaminopropanol. En particular se prefiere trietilamina.

También es posible usar mezclas de bases.

Los grupos que pueden ionizarse básicos se neutralizan por ejemplo mediante agentes de neutralización y debido a ello se ionizan.

Los agentes de neutralización ácidos adecuados son por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos tal como ácido

clorhídrico, ácido acético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido oxálico o ácido fosfórico.

Los grupos amino terciarios pueden cuaternizarse por ejemplo mediante agentes de cuaternización adecuados. También este proceso se designa en el contexto de esta solicitud como neutralización.

5 Como agentes de cuaternización son adecuados, por ejemplo, yoduro de metilo, cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, cloruro de bencilo, cloroacetato de etilo o bromoacetamida.

Tras la facilitación del poliuretano polimérico así como durante o tras la neutralización parcial se dispersa el poliuretano polimérico en agua. Esto se realiza según procedimientos conocidos por el experto mediante adición de agua y mezclado de la mezcla, por ejemplo con agitadores adecuados.

10 Es posible a este respecto, por ejemplo, añadir un poliuretano polimérico parcialmente neutralizado en agua. Otra posibilidad es añadir un poliuretano polimérico no neutralizado o parcialmente neutralizado en agua, que contiene un agente de neutralización.

En otra forma de realización preferente de la invención permanece el al menos un disolvente en la dispersión de PU.

En una forma de realización preferente, tras la dispersión del poliuretano polimérico se separa el al menos un disolvente usado de la dispersión de PU. Por regla general se realiza esto de manera destilativa.

15 Las dispersiones de PU así obtenidas presentan preferentemente un contenido en sólidos relativamente alto. Preferentemente, las dispersiones de PU así obtenidas presentan un contenido en sólidos del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 50 % en peso, en particular preferentemente del 25 al 40 % en peso.

20 Los poliuretanos poliméricos contenidos en las preparaciones presentan en N,N-dimetilformamida (DMF) por regla general un valor K de 20 a 60. El valor K es un índice de viscosidad relativo, que se determina en analogía a la norma DIN 53 726 a 25 °C. Éste contiene la velocidad de flujo de una solución al 1 % en peso del poliuretano en DMF, con respecto a la velocidad de flujo de DMF puro y caracteriza el peso molecular promedio del poliuretano.

25 En una forma de realización preferente se diluyen las dispersiones de PU así obtenidas antes de la adición de otros agentes de neutralización con agua adicional. La dilución con agua adicional en la etapa E) puede realizarse en principio en cualquier momento tras la dispersión del poliuretano polimérico en agua de acuerdo con la etapa C). Preferentemente se realiza la etapa E) entre las etapas C) y F).

30 En una forma de realización preferente de la invención se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de manera que se prepara una dispersión de PU con un alto contenido en sólidos, dado el caso se almacena ésta en esta forma y se transporta al sitio del uso y solo poco antes del uso se diluye de acuerdo con la etapa E). El espacio de tiempo entre las etapas C) y E) como también entre E) y F) así como el uso de la dispersión de PU no es crítico. En una forma de realización de la invención se realiza la etapa E) poco antes del uso de la dispersión de PU preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención. La etapa E) puede realizarse, por ejemplo, hasta una hora, tres horas, seis horas, 10 horas o 24 horas antes del uso de la dispersión de PU preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención. Es también posible realizar la etapa E) hasta dos días, tres días, cuatro días una semana antes del uso de la dispersión de PU preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención. En otra forma de realización se realiza la etapa E) hasta dos semanas, tres semanas, cuatro semanas o un mes antes del uso de la dispersión de PU preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención. En otra forma de realización se realiza la etapa E) hasta dos meses, tres meses, cuatro meses o un año o dos años antes del uso de la dispersión de PU preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 De acuerdo con la invención se añade a la dispersión de PU preparada de acuerdo con las etapas A) a E) otro agente de neutralización. Los agentes de neutralización adecuados son en principio los mismos que para la etapa B). En este sentido puede usarse en la etapa F) el mismo al menos un agente de neutralización que en la etapa B). Es igualmente posible usar en la etapa F) al menos otro agente de neutralización distintos que en la etapa B).

Preferentemente se usa en la etapa F) hidróxido de sodio, amoníaco o trietilamina.

En una forma de realización preferente se usa en las etapas B) y F) trietilamina como base.

45 En otra forma de realización se usa en la etapa B) trietilamina como base y en la etapa F) amoníaco.

En otra forma de realización se usa en la etapa B) trietilamina como base y en la etapa F) hidróxido de sodio.

50 Por regla general se añade en la etapa F) tanto agente de neutralización que se neutralicen al menos el 50 % de los grupos que pueden ionizarse existentes en el poliuretano polimérico. Preferentemente, tras la etapa F) al menos el 60 %, de manera especialmente preferente al menos el 70 y en particular preferentemente al menos el 80 % de los grupos que pueden ionizarse existentes en el poliuretano polimérico se encuentran en forma iónica.

En una forma de realización de la invención se añade en la etapa F) tanto agente de neutralización que todos los grupos que pueden ionizarse existentes en el poliuretano polimérico se encuentren en forma iónica.

Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de manera que las etapas C) a F) se realizan en el orden indicado anteriormente. En una forma de realización se realizan las etapas A) a F) en el orden indicado.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible modificar dispersiones de PU (preparaciones de PU) con una alta proporción de sólidos, que presentan un tamaño de partícula comparativamente grande, en un momento discrecional en dispersiones de PU que presentan un tamaño de partícula más bajo.

Por ejemplo pueden prepararse dispersiones de PU con una alta proporción de sólidos, dado el caso almacenarse y por ejemplo transportarse a su sitio de destino. Puede diluirse entonces in situ la dispersión de PU y puede modificarse mediante adición de otro agente de neutralización en una dispersión de PU con diámetro de partícula más bajo.

Por ejemplo puede modificarse una dispersión de PU con un diámetro de partícula promedio (promedio en número, determinado mediante dispersión de luz dinámica) de 50 a 200 nm y un contenido en sólidos del 25 al 40 % en peso en una dispersión de PU con un diámetro de partícula promedio de 5 a 45 nm y un contenido en sólidos del 10 al 24 % en peso. Es posible a este respecto mantener la viscosidad en un intervalo que sea muy adecuado para el procesamiento posterior, por ejemplo de 5 a 200 mPas (viscosimetría de rotación, determinada como en los ejemplos con respecto a esta solicitud).

Otra propiedad del procedimiento de acuerdo con la invención es que puede realizarse muy fácilmente. Procedimientos convencionales para la producción de dispersiones de PU tienen el inconveniente de que presentan durante la producción, en particular durante la separación destilativa de componentes individuales tal como disolventes tal como acetona, butanona o tetrahidrofurano, una fuerte tendencia a la formación de espuma. Esto conduce con frecuencia a que el rendimiento espacio-tiempo de los aparatos usados se reduce o que deben añadirse a la dispersión de PU agentes antiespumantes como aditivos.

Se ha mostrado sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una tendencia muy baja a la formación de espuma. Mediante esto puede reducirse mucho el uso de agentes antiespumantes o puede no tener lugar en absoluto. Además puede aumentarse el rendimiento espacio-tiempo de los aparatos usados con respecto a los procedimientos según el estado de la técnica.

Las dispersiones de PU, que se han preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención, son adecuadas por ejemplo como imprimación de adherencia para acabados habituales en el comercio sobre cueros engrasados y/o hidrofobizados. Sorprendentemente, a este respecto no se reduce esencialmente la acción del engrase y/o hidrofobización. El uso conjunto de aditivos de bajo peso molecular no es necesario.

De manera conveniente se aplican las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención con un contenido en sólidos del 1 al 20 % en peso sobre el cuero.

La aplicación puede realizarse de manera en sí conocida mediante afelpado, colada, inyección o impresión. A continuación se seca la imprimación de adherencia, por regla general a temperaturas de 60 a 80 °C. La cantidad de aplicación asciende habitualmente a de 1 a 15 g de masa seca por metro cuadrado. A continuación de la imprimación de adherencia se aplica de manera en sí conocida el acabado. El acabado está constituido por regla general por varias capas y se aplican de manera coloreada requerimientos modernos correspondientemente de manera habitual mediante coloración con pigmentos y/o colorantes solubles. Además de estas partes constituyentes de color contienen las preparaciones para el acabado en general aglutinante, por ejemplo a base de soluciones o dispersiones de polímero, así como coadyuvantes tal como plastificantes o agentes endurecedores, aditivos que aumentan el brillo o de mateado, agentes para la mejora del tacto, agentes auxiliares para el planchado o coadyuvantes de nivelación. Con frecuencia se distribuye la estructura de un acabado en una o varias capas base de acabado, así como a continuación de esto una o varias capas de terminación (apresto).

Tras la aplicación de las capas individuales se seca por regla general y dado el caso se plancha.

Como alternativa al modo de realización descrito, puede realizarse el acabado del cuero también de modo que la preparación de imprimación fosfatante no se aplique de por sí sobre el cuero, sino mezclada con la preparación para la primera capa base de acabado.

Ejemplos

Mediciones

Los contenidos en NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909.

La determinación de los contenidos en sólidos se realizó según la norma DIN-EN ISO 3251.

Los tamaños de partícula se han determinado a través de dispersión de luz dinámica en un Malvern Zetasizer APS.

Las viscosidades indicadas se determinaron por medio de viscosimetría de rotación según la norma DIN 53019 a 23 °C con una velocidad de giro de 500/s con un viscosímetro de rotación de la empresa Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE.

Abreviaturas

DBTL	dilaurato de dibutilestaño
DMPA	ácido dimetilolpropiónico
Lupranol 1000	poli(óxido de propileno), peso molar 2000 g/mol
TDI	toluendiisocianato, 20 % de isómero 2,6, 80 % de isómero 2,4
TEA	triethylamina

Ejemplo comparativo 1

- 5 Una mezcla de 87,1 g (0,50 mol) de TDI, 400 g (0,20 mol) de Lupranol 1000, 40,2 g (0,30 mol) de DMPA y 0,2 g de DBTL se hizo reaccionar durante 5,5 horas a 95 °C. A continuación se enfrió hasta 30 °C y se determinó el contenido en grupos NCO: 0,26 % en peso, con respecto a la mezcla de reacción. Entonces se diluyó con 400 g de acetona y se introdujeron mediante agitación 29,1 g (0,29 mol, se corresponde con el 96 % en mol, con respecto a DMPA) de TEA así como 1750 g de agua.

Para la destilación se calentó la dispersión que contiene acetona hasta 50 °C y se redujo lentamente la presión, hasta que se hubieron alcanzado 100 mbar.

- 10 La destilación no pudo realizarse debido a la fuerte formación de espuma, debieron añadirse 5 gotas de agente desespumante Silicone Antifoam de la empresa Aldrich. Después pudo realizarse la destilación en el intervalo de 1,5 horas.

Se obtuvieron 2380 g de una PUD finamente dividida con un contenido en sólidos del 23,4 % en peso.

Ejemplo 2

- 15 Una mezcla de 87,1 g (0,50 mol) de TDI, 400 g (0,20 mol) de Lupranol 1000, 40,2 g (0,30 mol) de DMPA y 0,2 g de DBTL se hizo reaccionar durante 5,5 horas a 95 °C. A continuación se enfrió hasta 30 °C y se determinó el contenido en grupos NCO: 0,26 % en peso, con respecto a la mezcla de reacción. Entonces se diluyó con 400 g de acetona y se introdujeron mediante agitación 12,1 g (0,12 mol, se corresponde con el 40 % en mol, con respecto a DMPA) de TEA así como 1250 g de agua.

- 20 Para la destilación se calentó la dispersión que contiene acetona hasta 50 °C y se redujo lentamente la presión, hasta que se hubieron alcanzado 100 mbar.

Se obtuvieron 1730 g de una PUD finamente dividida con un contenido en sólidos del 31,2 % en peso.

Durante la destilación se produjo solo poca formación de espuma, la destilación pudo realizarse en el intervalo de 1,5 horas. El uso de agentes antiespumantes no fue necesario.

- 25 A la dispersión destilada se añadieron 17,7 g (0,17 mol, se corresponde con el 56,6 % en mol, con respecto a DMPA). El contenido total en TEA ascendía por consiguiente a 29,8 g (0,29 mol, se corresponde con el 96 % en mol con respecto a DMPA).

Se obtuvieron 2440 g de una PUD finamente dividida con un contenido en sólidos del 22,8 % en peso.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2
Contenido en sólidos tras adición de TEA (% en peso)	23,4	
Tamaño de partícula tras adición de TEA (nm)	17,3	
Viscosidad tras adición de TEA (mPas con 500/s, 25 °C)	56	
Contenido en sólidos tras la primera adición de TEA (% en peso)		31,2
Tamaño de partícula tras la primera adición de TEA (nm)		110
Viscosidad tras la primera adición de TEA (mPas con 500/s, 23 °C)		11
Contenido en sólidos tras la segunda adición de TEA (% en peso)		22,8
Tamaño de partícula tras la segunda adición de TEA (nm)		13,5
Viscosidad según la segunda adición de TEA (mPas con 500/s, 23 °C)		43

El ejemplo muestra que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tras la primera neutralización puede

transportarse y almacenarse solo el 73 % de la masa, que se obtiene según el ejemplo comparativo. Tras la segunda neutralización se obtiene un producto que se corresponde totalmente con el producido según el estado de la técnica.

El rendimiento espacial del reactor se ha mejorado en el procedimiento de acuerdo con la invención y puede prescindirse del uso de agentes antiespumantes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de preparaciones de poliuretano acuosas, que comprende las siguientes etapas:
 - A) facilitar una solución al menos de un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse en al menos un disolvente
 - 5 B) neutralizar parcialmente el al menos un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse con al menos un agente de neutralización, neutralizándose del 1 al 60 % en mol de los grupos que pueden ionizarse contenidos en el poliuretano polimérico,
 - C) dispersar el al menos un poliuretano polimérico que lleva grupos que pueden ionizarse en agua
 - D) dado el caso separar el al menos un disolvente
 - 10 E) dado el caso diluir la mezcla tras la separación del disolvente con agua adicional
 - F) añadir agentes de neutralización tras la separación del disolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas C) a F) se realizan en el orden indicado.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el caso del al menos un grupo que puede ionizarse se trata de un grupo carboxilo o grupo ácido sulfónico.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliuretano polimérico contiene al menos un poliol que lleva grupos carboxilo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el caso del al menos un agente de neutralización se trata de una base orgánica.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el caso del al menos un agente de neutralización se trata de una amina.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el caso del al menos un agente de neutralización se trata de una trietilamina.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que acetona se usa como disolvente.
- 25 9. Uso de dispersiones de poliuretano, preparadas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, para la producción de cuero.
10. Uso de dispersiones de poliuretano, preparadas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, como imprimación de adherencia en la producción de cuero.