



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 183**

51 Int. Cl.:
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01949324 .6**

96 Fecha de presentación : **09.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1290074**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

54 Título: **Mezclas de aglutinantes acuosos.**

30 Prioridad: **22.05.2000 DE 100 25 304**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2009

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Rische, Thorsten;**
Schütze, Detlef-Ingo;
Meixner, Jürgen;
Hassel, Tillmann;
Komorek, Roland y
Schmalstieg, Lutz

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 310 183 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).

ES 2 310 183 T3

DESCRIPCIÓN

Mezclas de aglutinantes acuosos.

5 La invención se refiere a dispersiones de poliuretano-poliurea acuosas modificadas con sol de sílice y a su uso como agente de revestimiento con resistencia a productos químicos y permeabilidad al vapor de agua mejoradas así como propiedades mecánicas mejoradas, especialmente para el campo del material textil y cuero.

10 En el caso del revestimiento de materiales textiles y cuero se usan de manera creciente sistemas acuosos. Los requisitos de sistemas de revestimiento de este tipo son sobre todo altas resistencias frente a productos químicos y agua, alta capacidad de carga mecánica así como alta resistencia a la tracción y resistencia a la rotura y adherencia. Las dispersiones de poliuretano cumplen ampliamente estos requisitos. Las distintas posibilidades para la preparación de tales dispersiones se resumieron por ejemplo por D. Dieterich en un artículo de revisión [D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281 (1981)].

15 Tal como está a partir de los documentos US-A 5 041 494, US-A 5 354 808 y US-A 5 554 686 así como a partir de los documentos EP-A 0 924231 y EP-A 0 924230, la resistencia química y mecánica de revestimientos a partir de dispersiones de poliuretano-poliurea, a continuación denominadas dispersiones PUR, puede mejorarse cuando se modifican las dispersiones PUR con grupos alcoxisilano. A partir del documento US-A 4 755 425 se han conocido 20 láminas reflectantes con propiedades mejoradas repelentes al agua y a la suciedad, que pueden obtenerse, entre otros modos, a partir de dispersiones de poliuretano que contienen soles de sílice.

Una mejora adicional de la resistencia a productos químicos y la dureza de dispersiones PUR modificadas con alcoxisilano se consigue en relación con soles de sílice y está descrita en detalle en los documentos US-A 5 945 476, 25 US-A 5 952 445, US-A 5 859 118, US-A 5 932 652 así como el documento EP-A-0 924 232.

Las combinaciones conocidas hasta ahora según el estado de la técnica de dispersiones PUR modificadas con alcoxisilano y soles de sílice tienen, sin embargo, la desventaja de que la preparación de las dispersiones PUR modificadas con alcoxisilano en comparación con las dispersiones de poliuretano habituales es mucho más compleja. Además, los 30 silanos necesarios para la obtención de las dispersiones PUR modificadas con alcoxisilano son de difícil acceso en comparación y muy costosos, por lo cual un uso comercial sólo es posible de manera limitada en campos especiales.

Por tanto, la presente invención se basó en el objetivo de proporcionar dispersiones PUR alternativas para el campo del revestimiento de materiales textiles y cuero, que por un lado presentan las ventajas de los productos modificados con silano, concretamente las resistencias a productos químicos mejoradas en comparación con las dispersiones PUR 35 convencionales en caso de comportamiento de hinchamiento igualmente bueno en agua así como propiedades mecánicas mejoradas y por otro lado en el caso de su preparación pueda prescindirse de etapas de procedimiento costosas con compuestos de partida de difícil acceso tales como los alcoxisilanos.

40 Sorprendentemente se encontró que las dispersiones PUR, que no disponen de grupos alcoxisilano, en combinación con soles de sílice también corresponden al perfil de propiedades descrito anteriormente. Además, se encontró que estas dispersiones en comparación con las dispersiones PUR convencionales presentan entre otras cosas una permeabilidad al vapor de agua claramente mejorada y no se modifican sus niveles de brillo. Además, las dispersiones según la invención son de más fácil acceso que los agentes de revestimiento PUR permeables al vapor de agua conocidos según el estado de la técnica (documento DE 4 236 569 A1) y presentan una mejor permeabilidad al vapor de 45 agua en caso de comportamiento de hinchamiento igualmente bueno en agua.

Por tanto es objeto de la invención el uso de composiciones de aglutinantes a partir de una combinación de 50 el 40 - 95%, preferiblemente el 50 - 90% y con especial preferencia el 60 - 85% de una dispersión PUR (A) y el 5 - 60%, preferiblemente el 10 - 50% y con especial preferencia el 15 - 40% de una dispersión de sol de sílice 55 (B),

considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso, para la preparación de capas permeables al vapor de agua, preferiblemente sobre sustratos flexibles.

60 Con especial preferencia, es objeto de la invención el uso de los agentes de revestimiento descritos como aglutinantes para materiales textiles y cuero.

En principio básicamente son adecuadas todas las dispersiones PUR no modificadas con alcoxisilano del estado de la técnica. Las dispersiones PUR (A) según la invención están formadas en general por:

65 A1. poliisocianatos,

A2. polioles poliméricos con pesos moleculares medios de 400 a 6000,

ES 2 310 183 T3

A3. eventualmente monoalcoholes o monoaminas,

A4. polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular inferior a 400,

- 5 conteniendo preferiblemente uno o varios de los compuestos (A3) y/o (A4) un grupo iónico o estando capacitado para la formación de un grupo iónico. Este grupo iónico puede ser catiónico o preferiblemente aniónico. La incorporación de compuestos de esta clase de productos con por ejemplo grupos carboxilo libres en el poliuretano significa que estas agrupaciones pueden transferirse mediante neutralización en grupos iónicos, es decir están capacitados para la formación de un grupo iónico y

10

A5. polioxialquilen éter con al menos uno grupo hidroxilo o amino.

- Los diisocianatos (A1) adecuados son básicamente aquéllos de intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como por ejemplo 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianato de pentano, 1,5-diisocianato de 2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato de hexano, 1,10-diisocianato de decano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftalina o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

- Preferiblemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática. Componentes de partida (A1) con muy especial preferencia son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano.

- Como poliisocianatos (A1) son adecuados adicionalmente cualquier poliisocianato formado por al menos dos diisocianatos, preparado mediante modificación de diisocianatos alifáticos sencillos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona, tal como se describen a modo de ejemplo, por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, los documentos DE-A-1 670 666, DE-A-1 954 093, DE-A-2 414 413, DE-A-2 452 532, DE-A-2 641 380, DE-A-3 700 209, DE-A-3 900 053 y DE-A-3 928 503 o los documentos EP-A-0 336 205, EP-A-0 339 396 y EP-A-0 798 299.

- Los polioles poliméricos (A2) en el intervalo de peso molar de 400 - 6000 son los habituales tales como los que ya se usan desde hace tiempo para los poliuretanos, con una funcionalidad OH de al menos 1,8 a aproximadamente 4 tal como por ejemplo poliácridatos, poliésteres, polilactonas, poliéteres, policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Preferiblemente se usan polioles en un intervalo de peso molar de 600 a 2500 con una funcionalidad OH de 2 a 3.

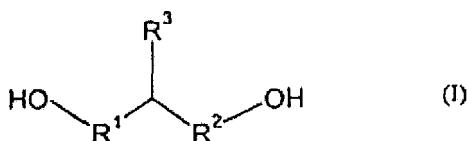
- Además de la utilización de componentes OH difuncionales se tiene en consideración, tal como se conoce a partir de la bibliografía, también la planificación del prepolímero de poliuretano con un alcohol monofuncional (A3). Los monoalcoholes (A3) adecuados son monoalcoholes preferiblemente alifáticos con 1-18 átomos de C tal como por ejemplo etanol, n-butanol, monobutil éter de etilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol o 1-hexadecanol.

- Los polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular inferior a 400 (A4), que pueden usarse como alargadores de la cadena en poliuretanos o dispersiones de poliuretano, se describen en gran número también en la bibliografía correspondiente. Como ejemplo se mencionan: etanodiol, 1,4-butanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, glicerina así como hidrazina, etilendiamina, 1,4-diaminbutano, Isoforondiamina, dietilentriamina y 4,4-diaminodicitlohexilmetano.

50

Las dispersiones de poliuretano según la invención pueden contener además polioxialquilen éteres hidrófilos (A5) con al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen un alto porcentaje (aproximadamente del 30% en peso al 100% en peso) de unidades estructurales que se derivan del óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres formados de manera lineal de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula I general

55



60

- 65 en la que R^1 y R^2 significan independientemente entre sí en cada caso un resto alifático, cicloalifático o aromático divalente con de 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o nitrógeno y R^3 representa un poliéster o preferiblemente un poliéter no hidroxiterminado. Con especial preferencia R^3 representa un resto poli(óxido de etileno) alcoxiterminado.

ES 2 310 183 T3

Los componentes hidroxilo (A2), (A3) y (A4) pueden contener dobles enlaces que pueden proceder por ejemplo de alcoholes grasos o ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga. Es posible una funcionalización con dobles enlaces olefínicos por ejemplo mediante la incorporación de grupos alílicos o de ácido acrílico o ácido metacrílico así como sus respectivos ésteres.

Los componentes (A3) o (A4), que contienen un grupo iónico o están capacitados para la formación de un grupo iónico, son por ejemplo ácido dimetilolpropionico, ácido hidroxipivalico, la sal de sodio del ácido 2-(2-aminoetilamino)-etansulfónico, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butendiol y NaHSO_3 así como unidades estructurales que pueden transferirse en grupos catiónicos tales como N-metil-dietanolamina. Preferiblemente se usan aquellos componentes (A3) o (A4) que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato.

La preparación de las dispersiones de poliuretano acuosas (A) se efectúa de la manera habitual conocida: puede hacerse reaccionar el componente de poliisocianato con el polioli polimérico y alargadores de cadena de bajo peso molecular para dar un poliuretano, usándose de manera conjunta eventual y ventajosamente un disolvente que después eventualmente puede separarse de nuevo. Como disolventes son adecuados los disolventes de barniz habituales ya por sí conocidos, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, 1-metoxipropil-2-acetato, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, bencina para barniz, mezclas que contienen sobre todo compuestos aromáticos sustituidos superiores, tales como por ejemplo están en el comercio bajo las denominaciones Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon), Cypar® (Shell), Ciclo Sol® (Shell), Tolu Sol® (Shell), Shellsol® (Shell), ésteres de ácido carbónico, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas, tales como β -propiolactona, γ -butirolactona, ε -caprolactona, ε -metilcaprolactona, diacetato de propilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, acetato de dietilenglicoletil- y -butil éter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama o cualquier mezcla de tales disolventes.

En una etapa adicional se transfieren a continuación grupos capacitados para la neutralización en forma de sal y se genera con agua la dispersión. Según el grado de neutralización y el contenido en grupos iónicos, la dispersión puede ajustarse de manera muy finamente dividida, de modo que tiene prácticamente el aspecto de una disolución, pero también son posibles ajustes muy gruesos que también son suficientemente estables. Sin embargo son ventajosos bajos tamaños de partícula medios de < 300 nm o altos porcentajes de grupos hidrófilos, dado que esto mejora la emulsificación del poliisocianato y con ello la calidad de la película de barniz. También puede variarse el contenido en sólidos en límites amplios de por ejemplo el 20 - 60%.

Las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice según la invención contienen en la parte de poliuretano (A) preferiblemente un porcentaje en sólidos del 20 - 60% y con especial preferencia del 30 - 50%.

Las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice según la invención están formadas preferiblemente de dispersiones PUR (A), que se han preparado según el procedimiento de acetona conocido en la bibliografía.

Entonces se llevan a reacción (alargamiento de la cadena) grupos isocianato en exceso mediante la reacción con compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos. Para esto se usan preferiblemente agua o las poliaminas ya mencionadas en (A4), con especial preferencia di- así como triaminas, hidrazina y la sal de sodio del ácido 2-(2-aminoetilamino)-etansulfónico. También es posible la terminación con una monoamina tal como por ejemplo dietilamina, dibutilamina, etanolamina, N-metiletanolamina o N,N-dietanolamina.

Además es posible modificar las dispersiones de poliuretano modificadas con sol de sílice según la invención mediante poliácridatos. Para esto se realiza en presencia de la dispersión de poliuretano una polimerización en emulsión de monómeros olefínicamente insaturados, por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico y alcoholes con 1-18 átomos de C, estireno, ésteres de vinilo o butadieno, tal como se describe por ejemplo en los documentos DE-A-1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 y EP-A-0 308 115. Los monómeros contienen uno o varios dobles enlaces olefínicos. Además, los monómeros pueden contener grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epoxilo, metilol o acetoacetoxilo. La polimerización en emulsión puede efectuarse antes o tras la modificación con los soles de sílice.

Para la aplicación se usan las dispersiones de poliuretano según la invención solas o bien en combinación con otros aglutinantes acuosos. Tales aglutinantes acuosos pueden estar formados por ejemplo por polímeros de poliéster, de poliácridato, de poliepóxido o poliuretano. También es posible la combinación con aglutinantes endurecibles por radiación, tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A-0 753 531.

Soles de sílice (B)

Los soles de sílice según la invención son disoluciones coloidales de dióxido de silicio amorfo en agua. Se obtienen mediante neutralización de vidrio soluble, tal como se describe por ejemplo en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (volumen 21, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, capítulo 5, página 456 y siguientes). Los soles de sílice pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo los nombres comerciales Levasil® (Bayer AG), Ludox® (DuPont), Nalcoag® (Nalco), Snowtex® (Nissan). Las partículas de SiO_2 presentan diámetros entre 1-150 nm. En las dispersiones según la invención se usan preferiblemente soles de sílice, cuyas partículas de SiO_2 presentan un diámetro entre 5 y 100 nm. Con especial preferencia se usan los soles de sílice con un diámetro de partícula de SiO_2 medio de 7 a 50 nm. Los soles de sílice pueden estar ajustados de ambas maneras, básica ($\text{pH} > 7$) y ácida ($\text{pH} < 7$). El contenido

ES 2 310 183 T3

en sólido de soles de sílice se encuentra habitualmente entre el 1-60%, preferiblemente el 20-40% y con especial preferencia el 25-35%. En el caso de dispersiones PUR hidrofílicas de manera no iónica y/o iónica se prefiere el uso de tipos de sol de sílice básicos.

5 Los agentes de revestimiento según la invención pueden prepararse mediante el mezclado de una dispersión PUR (A) y un sol de sílice (B) según todas las técnicas de mezclado conocidas.

Las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice según la invención contienen un porcentaje del 40 - 95% de una dispersión PUR (A) y un porcentaje del 5 - 60% de una dispersión de sol de sílice (B), considerándose que los
10 datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se añaden hasta el 100% en peso.

En una forma de realización preferida un porcentaje del 50 - 90% de una dispersión PUR (A) y un porcentaje del 10 - 50% de una dispersión de sol de sílice (B), considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso.

15 Con especial preferencia, las dispersiones según la invención contienen un porcentaje del 60-85% de una dispersión PUR (A) y un porcentaje del 15-40% de una dispersión de sol de sílice (B), considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso.

20 Un procedimiento de preparación especialmente preferido de las dispersiones según la invención es la posibilidad de introducir los soles de sílice durante la preparación de la dispersión PUR. El prepolímero sintetizado según uno de los procedimientos de preparación conocidos se dispersa para esto en el sol de sílice o una mezcla de sol de sílice/agua en lugar de agua pura. Mediante esto es posible una reducción de los costes del procedimiento para la etapa de mezclado posterior así como de los costes de instalaciones para la parte de una unidad de mezclado.

25 Además es posible añadir agentes reticulantes antes de la aplicación. Para esto son adecuados preferiblemente agentes reticulantes de poliisocianato hidrófilos o hidrofílicos.

30 Las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice según la invención se usan como aglutinantes en revestimientos y adhesivos. Pueden utilizarse revestimientos a base de las dispersiones PUR según la invención por ejemplo sobre metal, plástico, papel, cuero, materiales textiles, fieltro, madera, vidrio, fibras de vidrio, sustratos minerales. Una aplicación especialmente preferida es el revestimiento de materiales textiles y cuero.

35 Las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice pueden usarse como tales o en combinación con los aditivos y adyuvantes conocidos a partir de la tecnología de barnices, tales como por ejemplo espesantes no iónicos y/o aniónicos, materiales de relleno, pigmentos, ceras, modificadores del tacto, colorantes, disolventes, adyuvantes de dispersión para la preparación de revestimientos.

40 La aplicación de los materiales de revestimiento puede efectuarse de maneras conocidas, por ejemplo mediante extensión, vertido, revestimiento por rasqueta, pulverización, laminado o inmersión. El secado de la película de barniz puede efectuarse a temperatura ambiente o temperatura superior, pero también mediante secado a hasta 200°C.

45 Las dispersiones según la invención son adecuadas especialmente para el revestimiento o para el recubrimiento y para la impregnación de materiales textiles tejidos y no tejidos.

Las dispersiones según la invención sirven para la preparación de sustratos flexibles recubiertos permeables al vapor de agua, especialmente material textil y cuero.

50 Como sustrato se tienen en cuenta preferiblemente materiales flexibles, especialmente material textil y cuero.

Las dispersiones que van a usarse según la invención pueden almacenarse y transportarse y pueden tratarse hasta cualquier momento posterior. Según la composición química seleccionada del poliuretano y según el contenido en sol de sílice se obtienen revestimientos con diferentes propiedades. Así pueden obtenerse capas adhesivas blandas, productos termoplásticos y de goma elásticos de los más distintos grados de dureza hasta duroplásticos duros como
55 vidrio.

60 Las dispersiones que van a usarse según la invención se aplican por regla general sin aditivos adicionales sobre el sustrato. Esto puede efectuarse mediante extensión directa sobre el sustrato con ayuda de cuchillas rascadoras, rodillos o rasquetas de alambre.

Por regla general se aplican varios trazos uno después del otro, sin embargo preferiblemente dos, de modo que el espesor total del revestimiento del/de los trazo(s) de base y cubierta asciende de 10 μm a 100 μm , preferiblemente de 20 μm a 60 μm . Como trazo de base puede usarse una pasta que se seca para dar una capa microporosa, tal como se describe en el documento DE-A 2 020 153. El trazo de cubierta aplicado a continuación protege el material compuesto
65 total frente a la abrasión y la solitación mecánica.

Sin embargo también es posible la aplicación del material compuesto de revestimiento de trazo de base y de cubierta según el denominado procedimiento inverso. A este respecto, en primer lugar se aplica y se seca el trazo

ES 2 310 183 T3

de cubierta sobre un soporte separador. Tras la aplicación de un segundo trazo de base o de adhesión se introduce a presión el sustrato en la capa todavía húmeda. Tras el secado se produce un material compuesto sólido de revestimiento y sustrato, que se separa del soporte separador y en su estructura corresponde ampliamente al revestimiento directo descrito anteriormente.

5

Ejemplos

Sustancias utilizadas

10

A. Impranil® DLN (Bayer AG): dispersión de poliésterpoliuretano alifática aniónica al 40% con las siguientes propiedades (norma DIN 53504): módulo al 100%: 2 MPa; resistencia a la tracción: 20 MPa; alargamiento de rotura: 700%.

15

B. Impranil® DLN-SD (Bayer AG): dispersión de poliésterpoliuretano alifática aniónica al 40% con las siguientes propiedades (norma DIN 53504): módulo al 100%: 2 MPa; resistencia a la tracción: 20 MPa; alargamiento de rotura: 700%.

20

C. Impranil® DLP (Bayer AG): dispersión de poliésterpoliuretano alifática aniónica al 50% con las siguientes propiedades (norma DIN 53504): módulo al 100%: 1,3 MPa; resistencia a la tracción: 15 MPa; alargamiento de rotura: 650%.

25

D. Impranil® DLV (Bayer AG): dispersión de poliésterpoliéterpoliuretano alifática aniónica al 40% con las siguientes propiedades (norma DIN 53504): módulo al 100%: 2,5 MPa; resistencia a la tracción: 20 MPa; alargamiento de rotura: 500%.

30

E. Levasil® 100/30 (Bayer AG): dispersión de sol de sílice aniónica al 30% con las siguientes propiedades: superficie específica: 100 m²/g; tamaño de partícula medio: 30 nm; pH = 10.

35

F. Levasil® 200/30 (Bayer AG): dispersión de sol de sílice aniónica al 30% con las siguientes propiedades: superficie específica: 200 m²/g; tamaño de partícula medio: 15 nm; pH = 9.

40

G. Levasil® 300/30 (Bayer AG): dispersión de sol de sílice aniónica al 30% con las siguientes propiedades: superficie específica: 300 m²/g; tamaño de partícula medio: 9 nm; pH = 10.

45

H. Levasil® VP AC 4038 (Bayer AG): dispersión de sol de sílice aniónica al 30% con las siguientes propiedades: superficie específica: 200 m²/g; tamaño de partícula medio: 15 nm; pH = 9.

50

I. Bayderm® Vorgrund APV (Bayer AG): dispersión de poliéter-poliuretano blanda, aniónica, aromática al 20% con las siguientes propiedades: módulo al 100%: 0,4 MPa; resistencia a la tracción 5,7 MPa con alargamiento del 1150%.

55

J. Euderm® Grundscharz D-C (Bayer AG): formulación que contiene el 26% de negro de carbón, el 0,2% de un silicato laminar así como el 8,6% de un poli(ácido acrílico) neutralizado con etanolamina.

60

K. Euderm® Filler VF01 (Bayer AG): adyuvante de dispersión, que contiene el 2,5% de un silicato laminar, el 1,5% de una silicona no funcional, así como el 1,5% de aceite de pata de buey y el 3,3% de caseína. La formulación está ajustada de manera alcalina con amoníaco.

65

L. Bayderm® Soft Q (Bayer AG): emulsión antiadhesiva, que contiene el 5% de lanolina, el 20% de espesante de poliuretano asociativo, así como el 1% de combinación de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición.

M. Primal® Dispersion 32 A (Rohm and Haas): al 35% con las siguientes propiedades: módulo al 100% 0,3 MPa, resistencia a la tracción 4,0 MPa con alargamiento del 880%.

N. Bayderm® Grund 50 DU (Bayer AG): dispersión de poliéster-poliuretano aromática - alifática al 40% de dureza media con las siguientes propiedades: módulo al 100% 4,7 MPa; resistencia a la tracción 33 MPa con alargamiento del 600%.

O. Euderm® Mattierung SN (Bayer AG): agente de deslustrado de transferencia en seco habitual en el comercio; que contiene el 19% de un ácido silícico de precipitación con tamaño de partícula medio de 4,3 µm.

P. Reticulante: disolución al 50% compuesta por Desmodur N 3100 en diacetato de propilenglicol; contenido en NCO 8,6%, funcionalidad NCO 2,8.

ES 2 310 183 T3

Q. Bayderm® Finish DLF (Bayer AG): dispersión de poliéster - PUR alifática al 40% muy dura (Shore A > 90) para aprestos con los siguientes datos de película: módulo al 100% 17,5 MPa; resistencia a la tracción 42,1 MPa con alargamiento del 560%.

R. Aglutinante según el siguiente procedimiento de preparación:

En un matraz de 2 l se disponen 500 g de diisocianato de hexametileno (HDI) y 1,25 g de éster dibutílico del ácido fosfórico. Se añaden con agitación 615 g de copoliéster de trimetilolpropano - óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de inicio - (62,5% en peso de OP; 17,5% en peso de OE, encontrándose el porcentaje de óxido de etileno como bloque terminal; datos de identificación: Mn: 4800; OHZ (índice de hidroxilo): 35; F: 3). Se calienta hasta 100°C de temperatura interna y se agita a esta temperatura durante 30 min. Se enfría la mezcla básica hasta 80°C. Se añaden 500 g de un copoliéster de propilenglicol - óxido de etileno/óxido de propileno de inicio - (50% en peso de OP; 50% en peso de OE; encontrándose el 19% del porcentaje de OE como bloque terminal; datos de identificación: Mn: 2000, OHZ: 56, F: 3), aumentando la temperatura de nuevo hasta 100°C. Se agita a 100°C, hasta que el contenido en NCO ha bajado hasta el 13%. Tras la adición de 0,6 g más de éster dibutílico del ácido fosfórico se somete el producto a 5 kPa (50 mbar) y 160°C a una destilación en capa fina, para separar el exceso de HDI.

Resultó una resina de baja viscosidad con un contenido en NCO del 3,06% (producto previo). En 250 g de esta resina se mezclan con 16 g de un isocianatos (mezcla de isocianurato/uretdiona del diisocianato de hexametileno, con el 15% en peso de uretdiona; contenido en NCO del 22%). El producto resultante tiene un contenido en NCO del 4,2%; una viscosidad de 2400 mPa s (22°C) y un peso equivalente de 1000 g por equiv. de NCO.

S. Endurecedor: formulación de isofofordiamina en butanona, que contiene el 2,17% de agua; 600 g de endurecedor corresponden a 1 equiv. de NH₂.

Ejemplos de preparación

1.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 1)

En un recipiente de reacción con agitador, embudo de decantación y refrigerador de reflujo se disponen 337,5 g de dispersión PUR A y se añaden por goteo 112,5 g de dispersión de sol de sílice E en el plazo de 10 min. con agitación. A continuación se agita otros 30 min. a temperatura ambiente.

2.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 2)

Realización análoga a 1.) sin embargo 300,0 g de dispersión PUR A y 150,0 g de dispersión de sol de sílice E.

3.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 3)

Realización análoga a 1.) sin embargo 225 g de dispersión PUR A y 225 g de dispersión de sol de sílice E.

4a.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 4a)

Realización análoga a 1.) sin embargo 360,0 g de dispersión PUR B y 90,0 g de dispersión de sol de sílice E.

4b) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 4b)

Realización análoga a 1.) sin embargo 360,0 g de dispersión PUR A y 90,0 g de dispersión de sol de sílice E.

5.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 5)

Realización análoga a 1.) sin embargo 360,0 g de dispersión PUR B y 90,0 g de dispersión de sol de sílice F.

6.) Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 6)

Realización análoga a 1.) sin embargo 360,0 g de dispersión PUR B y 90,0 g de dispersión de sol de sílice G.

ES 2 310 183 T3

7.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 7)*

Realización análoga a 1.) sin embargo 360,0 g de dispersión PUR B y 90,0 g de dispersión de sol de sílice H.

8.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 8)*

En un recipiente de reacción con agitador, embudo de decantación y refrigerador de reflujo se disponen 360,0 g de dispersión PUR C y 171,8 g de agua destilada y se añaden por goteo 90,0 g de dispersión de sol de sílice E en el plazo de 10 min. con agitación. A continuación se agita otros 30 min. a temperatura ambiente.

9.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 9)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 337,5 g de dispersión PUR C, 161,0 g de agua destilada y 112,5 g de dispersión de sol de sílice E.

10.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 10)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 300,0 g de dispersión PUR C, 143,1 g de agua destilada y 150,0 g de dispersión de sol de sílice E.

11.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 11)*

Realización análoga a 1.) sin embargo 225,0 g de dispersión PUR C, 107,4 g de agua destilada y 225,0 g de dispersión de sol de sílice E.

12.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 12)*

Realización análoga a 1.) sin embargo 666,6 g de dispersión PUR D, 114,2 g de agua destilada y 133,4 g de dispersión de sol de sílice G.

13.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 13)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 640,0 g de dispersión PUR D, 109,7 g de agua destilada y 160,0 g de dispersión de sol de sílice G.

14.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 14)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 600,0 g de dispersión PUR D, 102,9 g de agua destilada y 200,0 g de dispersión de sol de sílice G.

15.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 15)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 533,4 g de dispersión PUR D, 91,4 g de agua destilada y 266,6 g de dispersión de sol de sílice G.

16.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 16)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 400,0 g de dispersión PUR D, 68,6 g de agua destilada y 400,0 g de dispersión de sol de sílice G.

17.) *Dispersión PUR modificada con sol de sílice (PUR 17)*

Realización análoga a 8.) sin embargo 640,0 g de dispersión PUR D, 109,7 g de agua destilada y 160,0 g de dispersión de sol de sílice H.

Parte de aplicación industrial*Material textil*

- 5 Las propiedades de las dispersiones PUR para el revestimiento de materiales textiles se determinan en películas libres, que se preparan tal como sigue:

En un aparato de aplicación de películas, compuesto por dos rodillos pulidos, que pueden ajustarse hasta una distancia exacta, se inserta un papel separador delante del rodillo trasero. Con una galga de espesores de hojas se
 10 ajusta el espacio entre el papel y el rodillo delantero. Esta distancia corresponde al espesor de película (mojada) del revestimiento resultante, y puede ajustarse hasta el tiraje deseado de cada trazo. El revestimiento es también posible de manera consecutiva en varios trazos. Para la aplicación de los trazos individuales se vierten los productos (las formulaciones acuosas se ajustan previamente mediante la adición de amoníaco/poli(ácido acrílico) hasta una
 15 viscosidad de 4500 mPa s) en la hendidura entre el papel y el rodillo delantero, se retira el papel separador de manera perpendicular hacia abajo, generándose sobre el papel la película correspondiente. Si se aplican varios trazos, se seca cada trazo individual y se inserta de nuevo el papel.

La determinación del módulo de elasticidad se realizó según la norma DIN 53504 en películas > 100 μm de
 20 grosor.

La determinación del tamaño de partícula medio (está indicada la media numérica) de las dispersiones PUR se efectuó por medio de espectroscopia de correlación láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited).

La fuente de éster acético se evaluó tras 2 horas de almacenamiento en acetato de etilo mediante medición de
 25 diferencias de longitud y anchura.

Las permeabilidades al vapor de agua (PVA) se miden según las condiciones tal como están depositadas en el documento DS 2109 TM1, del British Textile Technology Group, Manchester, Inglaterra.

30

TABLA 1

Combinaciones de poliuretano A/sol de sílice E con distintos porcentajes de sol de sílice

35

	PUR A	PUR 1	PUR 2	PUR 3
40 Contenido en sólidos [% en peso]	41,4	39,2	39,2	39,0
Valor de pH	6,9	9,1	9,1	9,6
45 Proporción de PUR A / sol de sílice E	∞	3/1	2/1	1/1
50 Tamaño de partícula medio	151 nm	194 nm	194 nm	195 nm
Módulo de elasticidad (100%)	2,2 MPa	3,6 MPa	4,3 MPa	7,4 MPa
55 Fuente de éster acético	295%	187%	163 %	120 %

60

Los resultados citados en la tabla 1 muestran que con concentración creciente de sol de sílice en comparación con la dispersión PUR A no modificada (Impranil® DLN) resultan una resistencia a productos químicos claramente mejorada así como propiedades mecánicas mejoradas.

65

ES 2 310 183 T3

TABLA 2

Combinaciones de poliuretano B/sol de sílice con distintos tipos de sol de sílice

	PUR B	PUR 4a	PUR 5	PUR 6	PUR 7
Contenido en sólidos [% en peso]	41,0	39,0	39,0	39,0	38,9
Valor de pH	6,9	9,0	8,4	9,3	9,1
Tipo de sol de sílice	-	Levasil® 100/30	Levasil® 200/30	Levasil® 300/30	Levasil® VP AC 4038
Proporción de PUR/sol de sílice-	-	4/1	4/1	4/1	4/1
Módulo de elasticidad	3,4 MPa	3,2 MPa	3,7 MPa	5,4 MPa	3,7 MPa
Fuente de éster acético	310 %	295%	266 %	295 %	295 %

Los resultados en la tabla 2 muestran que pueden usarse una pluralidad de distintos tipos de sol de sílice.

TABLA 3

Combinaciones de poliuretano C/sol de sílice con distintos porcentajes de sol de sílice

	PUR C (al 35%)	PUR 8	PUR 9	PUR 10	PUR 11
Contenido en sólidos [% en peso]	35,0	34,0	35,0	34,1	35,2
Valor de pH	7,47	7,69	7,77	8,46	8,92
Proporción de PUR C / sol de sílice E	∞	4/1	3/1	2/1	1/1
Tamaño de partícula medio	148,3	151,1	197,4	207,6	199,4
Módulo de elasticidad (100%)	0,9	1,6	1,9	2,3	4,4
Fuente de éster acético	120%	73%	78%	48%	48%

ES 2 310 183 T3

Los resultados citados en la tabla 3 muestran que con concentración creciente de sol de sílice en comparación con la dispersión PUR C no modificada (Impranil\I\ DLP) resultan una resistencia a productos químicos claramente mejorada así como propiedades mecánicas mejoradas.

TABLA 4

Permeabilidades al vapor de agua de dispersiones PUR modificadas con sol de sílice

Dispersión PUR	Proporción de PUR / sol de sílice	PVA [g/m ² d]
PUR A	∞	1100
PUR 4b	4/1	14690
PUR 1	3/1	14210
PUR D	∞	1120
PUR 15	2/1	18000

Los resultados en la tabla 4 muestran que con el uso de las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice según la invención en comparación con las dispersiones no modificadas (PUR A o PUR D) se alcanzan permeabilidades al vapor de agua mucho más altas (factor 14-18).

Cuero

A) Acabado del cuero

A1) Ensayo de capa superior

Para el ensayo de capa superior se imprimó napa de vacuno sin acabar para muebles según la siguiente fórmula.

En primer lugar se imprimó previamente el cuero con una formulación de 330 partes de la capa de imprimación I con 100 partes de isopropanol y 600 partes de agua (pulverizar en cruz).

Para la imprimación se produce una mezcla de 75 partes del color J, 75 partes del adyuvante de dispersión de transferencia en seco K; 50 partes del agente antiadhesivo L; 150 partes de la dispersión de acrilato M, 150 partes de la dispersión PUR N y 475 partes de agua. Se pulveriza esta mezcla dos veces (una cruz en cada caso) sobre el cuero imprimado previamente. Se seca durante 5 min. a 70°C. Se plancha el cuero de manera hidráulica (80°C, 20 kPa (200 bar), 6 s) y a continuación se aplica otra capa de pulverización de la mezcla anterior (una cruz). Tras secar se plancha de nuevo (80°C, 5 kPa (50 bar), placa de transferencia).

Sobre el cuero así imprimado se aplican capas superiores para la preparación de muestras.

Las formulaciones de capa superior eran al 12% en PUR (modificado con sol de sílice) (sustancia seca) y contenían el 2,2% de agente reticulante P. Como referencia se utilizó una combinación 2:1 de poliuretano Q con el producto utilizado para la preparación de los tipos modificados con sol de sílice, así como el correspondiente producto puro. Antes de la aplicación por pulverización se ajustaron las formulaciones con un espesante habitual en el comercio hasta una viscosidad de salida (copa DIN, 4 mm) de 19 s.

Se pulverizaron las formulaciones en una cantidad de 5 g por 2,3 dm² (1/4 pie al cuadrado) sobre el cuero imprimado. A continuación se secaron los cueros durante 5 min. a 80°C y se plancharon de manera hidráulica (80°C, 20 kPa (200 bar), 3 s).

Se sometieron a prueba las muestras para determinar la solidez al roce y solidez al pandeo.

TABLA 5

Acabado del cuero

Dispersiones PUR modificadas con sol de sílice como aglutinante de capa superior en cueros para muebles, reticuladas con agente reticulante P			
Aglutinante	Roces en mojado	Dobleces en seco	Dobleces en mojado
PUR Q / PUR D (2/1)	600 / x	100.000 / xx	20.000 / o
PUR D	40 / xx *	100.000 / o	20.000 / o
PUR 15	530 / x	100.000 / o	20.000 / o
PUR 16	560 / x-xx	100.000 / o	20.000 / o
* El fieltro de prueba normalizado no puede mantenerse en la conducción del aparato de pruebas de solidez al roce (Bally-Finishtester) debido a la capacidad de bloqueo de la película durante la prueba.			

Leyenda: en el caso de todos los roces y dobleces, el número delante de la barra indica la cantidad de dobleces o roces; el símbolo detrás de la barra es una valoración del deterioro del revestimiento: o = no deteriorado, x = poco deterioro, xx = deterioro medio, xxx = deterioro fuerte.

Los resultados citados en la tabla 5 muestran que en el caso de los aglutinantes según la invención a diferencia de PUR D puro se suprime la capacidad de bloqueo típica para PU, sin perder la solidez física. En el área de las dobleces en seco, las dispersiones según la invención se encuentran en relación al nivel de propiedades incluso claramente por encima del estado de la técnica (PUR Q/PUR D (2/1)).

A2) Imprimaciones con PUR modificado con sol de sílice

Se preparan formulaciones acuosas, que contienen: X% de PUR modificado con sol de sílice; 5% de color J; 5% de agente de mateado O; 5% de adyuvante de dispersión K.

La cantidad utilizada X% del PUR modificado se mide de modo que las formulaciones son al 12% en sustancia seca con respecto a este PUR. Como referencia se utiliza una imprimación correspondiente con PUR no modificado.

Estas formulaciones se ajustan con un espesante asociativo habitual en el comercio hasta una viscosidad de salida (vaso de precipitados DIN; tobera 4 mm) de 16 s. Se pulverizan las formulaciones una vez sobre napa de vacuno sin acabar para muebles (10 ml sobre 4,6 dm² (1/2 pies al cuadrado)) y se secan durante 5 minutos a 80°C. Se plancha (Rotopress, 90°C, 6 m/min.) y se pulveriza dos veces más (con secado intermedio) las formulaciones iguales.

Los cueros así imprimados se someten a prueba para determinar la resistencia al pandeo en frío.

TABLA 6

Acabado del cuero

Resultados de pandeo en frío de dispersiones PUR modificadas con sol de sílice como aglutinante de imprimación sobre cueros		
Agutillante	Dobleces en frío (10.000) Imprimación (-10°C)	Imprimación (-25°C)
PUR D	o	o
PUR 12	o	o
PUR 17	o	o
PUR 13	o	o
PUR 14	o	o
PUR 15	xx	xx
PUR 16	xx	xx-xxx
Leyenda: o = no deteriorado, x = poco deterioro, xx = deterioro medio, xxx = deterioro fuerte		

Los resultados de pandeo en frío citados en la tabla 6 muestran que las dispersiones PUR modificadas con sol de sílice incluso con un alto porcentaje de aditivo de sol de sílice (PUR 14) son adecuadas como imprimación y son idénticas al PUR D, sometido a prueba para la comparación en condiciones de aplicación idénticas y que representa el estado de la técnica.

B) *Revestimiento de cuero*

B1) *Revestimiento de cuero (LEVACAST)*

Preparación del revestimiento

1) *Modo de proceder general*

En un aparato de aplicación de películas, compuesto por dos rodillos pulidos, que pueden ajustarse hasta una distancia exacta, se inserta un papel separador delante del rodillo trasero. Con una galga de espesores de hojas se ajusta el espacio entre el papel y el rodillo delantero. Esta distancia corresponde al espesor de película (mojada) del revestimiento resultante, y puede ajustarse hasta el tiraje deseado de cada trazo. El revestimiento es también posible de manera consecutiva en varios trazos.

Para la aplicación de los trazos individuales se vierten los productos (las formulaciones acuosas se ajustan previamente mediante la adición de amoníaco/poli(ácido acrílico) hasta una viscosidad de 4500 mPa s) en la hendidura entre el papel y el rodillo delantero, se retira el papel separador de manera perpendicular hacia abajo, generándose sobre el papel la película correspondiente. Si se aplican varios trazos, se seca cada trazo individual y se inserta de nuevo el papel.

2) *Preparación de un trazo de LEVACAST y adhesión con cuero*

En un vaso de precipitados se mezcla de manera intensa el aglutinante con el endurecedor durante 30 s. Las proporciones en cantidades de aglutinante/endurecedor se calculan a partir de la proporción en equivalentes seleccionada de NCO (aglutinante)/amina (endurecedor) en combinación con las cantidades de equivalentes indicadas para estos componentes. La mezcla se vierte en la hendidura entre el papel y el rodillo delantero (por motivos de viscosidad no gotea a través de la misma). Inmediatamente se retira el papel de manera perpendicular hacia abajo por la hendidura entre los rodillos, produciéndose la película correspondiente sobre el papel. Sobre esta película se aplica el cuero (cuero al cromo de fibra corta) en estado aún adhesivo y se pega por capas con un rodillo de goma a mano con presión razonable. Después se seca la muestra en la cámara secadora con circulación de aire durante 5 min. a 80°C. Se enfría hasta temperatura ambiente y se retira el papel separador. Los cueros desdoblados revestidos así obtenidos se someten a prueba para determinar la solidez al pandeo (norma DIN 53351 = EN 13334) y la permeabilidad al vapor de agua (norma DIN 53333 = EN 12991).

ES 2 310 183 T3

Para la preparación de los cueros revestidos según este procedimiento se seleccionaron de manera uniforme los siguientes parámetros:

Proporción en equivalentes de aglutinante/endurecedor = 1,08/1; espesor de película (en mojado): 0,2 mm.

Estos parámetros corresponden aproximadamente a los habituales en condiciones técnicas de preparación.

Ensayos de revestimiento

a) Referencia; revestimiento de LEVACAST puro

Tal como se describió anteriormente en 2, se mezcló el aglutinante R con el endurecedor S y se generó una película sobre el soporte separador. Se adhirió la película con cuero (cuero al cromo de fibra corta); tras el secado se retiró el cuero revestido del soporte separador.

b) Revestimientos de LEVACAST con trazos de cubierta de PUR

Tal como se describió anteriormente en 1, se produjeron trazos de cubierta. Se seleccionó la anchura de hendidura de modo que resultó un tiraje de sólido de 25 g por metro cuadrado (0,07 mm en un contenido de producto seco del 40%). Se secaron los trazos de cubierta. Se usaron como trazos de cubierta:

b1) 8 a 2 - combinación de dispersión PUR Q y D (trazo de cubierta habitual);

b2) dispersión PUR D pura en comparación a b3, inadecuados como tales debido al agarre en gran medida de bloque;

b3) PUR 15

Entonces se insertaron de nuevo papeles revestidos con los trazos de cubierta y se revistieron con LEVACAST y se adhirieron con cuero tal como se describió anteriormente en a). Las probetas de ensayo así obtenidas se sometieron a prueba para determinar las solidesces al pandeo y la permeabilidad al vapor de agua (tabla 7).

TABLA 7

Revestimiento de cuero

Comparación de cuero revestido con LEVACAST con distintos trazos de cubierta				
	Dobleces en seco	Dobleces en mojado	Dobleces a -10°C	PVA
Ningún trazo de cubierta	100000 / o	20000 / o	20000 / o	1,6
Trazo de cubierta b1	80000 / o -x	20000 / o	20000 / o -x	0,6
Trazo de cubierta b2	100000 / o	20000 / o	20000 / o	0,8
Trazo de cubierta b3	90 000 / o -x	20 000 / o	20 000 / o	1,4

El agarre obtenido con el trazo de cubierta b3 es deslizante y corresponde al del trazo de cubierta b1 usado habitualmente.

Los números de PVA se entienden en mg/cm² h.

REIVINDICACIONES

1. Uso de dispersiones PUR acuosas modificadas con sol de sílice, de una combinación de

- A) el 40 - 95% de una dispersión PUR no modificada con alcoxisilano, y
- B) el 5 - 60% de una dispersión de sol de sílice

considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso para la preparación de revestimientos permeables al vapor de agua.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usan dispersiones PUR acuosas modificadas con sol de sílice, de una combinación de

- A) el 50 - 90% de una dispersión PUR no modificada con alcoxisilano, y
- B) el 10 - 50% de una dispersión de sol de sílice

considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso.

3. Uso según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se usan dispersiones PUR acuosas modificadas con sol de sílice, de una combinación de

- A) el 60 - 85% de una dispersión PUR no modificada con alcoxisilano, y
- B) el 15 - 40% de una dispersión de sol de sílice

considerándose que los datos en porcentaje se refieren al peso de las partes no volátiles y se suman hasta el 100% en peso.

4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los revestimientos se generan sobre sustratos.

5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en el caso de los sustratos se trata de sustratos flexibles.

6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en el caso de los sustratos flexibles se trata de materiales textiles.

7. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en el caso de los sustratos flexibles se trata de cuero.

8. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en el caso de los sustratos se trata de aquéllos con superficies minerales.

9. Uso según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque las dispersiones PUR acuosas modificadas con sol de sílice contienen como componente adicional aditivos y adyuvantes conocidos a partir de la tecnología de barnices seleccionados del grupo constituido por espesantes no iónicos y/o aniónicos, materiales de relleno, pigmentos, ceras, modificadores del tacto, colorantes, disolventes, adyuvantes de dispersión.