

PREPARACIÓN DE UN REVESTIMIENTO, ADHESIVO, PELÍCULA O LÁMINA

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un revestimiento, adhesivo,
5 película o lámina, los productos así obtenidos y la mezcla de formulación a utilizar en el proceso.

Se han desarrollado varios métodos para la aplicación sin solventes o con alto contenido de sólidos en la industria del poliuretano para preparar recubrimientos o películas.

Un enfoque es la reacción de un poliisocianato o de un prepolímero de poliuretano
10 funcionalizado con isocianato con un poliol. De esta forma se pueden preparar revestimientos flexibles con una resistencia media. Una desventaja de este método es que la vida útil de la mezcla se limita a unas pocas horas.

Además, si bien se requiere una reacción dentro de 2 a 3 minutos, solo hay una reacción parcial dentro de ese período de tiempo y una reacción posterior tiene lugar
15 continuamente entre los componentes que no reaccionaron durante el almacenamiento a temperatura ambiente. En consecuencia, los revestimientos a veces quedan pegajosos inmediatamente después del curado y, por ejemplo, una pieza textil recubierta no se puede enrollar.

Un segundo enfoque es la reacción entre un poliisocianato bloqueado y una poliamina
20 o poliol. Especialmente con poliaminas se pueden obtener películas fuertes. Cuando el agente de bloqueo es una cetoxima, como la butanona oxima, se evaporará durante la reacción, pero normalmente parte de la butanona oxima permanecerá dentro de la capa. El resultado es que, también tras la aplicación, puede haber una liberación de vapores tóxicos y olores del revestimiento. Otros tipos de agentes bloqueadores, como los tipos de dimetilpirazol y triazol,
25 ésteres malónicos o acetoacetatos y las ϵ -caprolactamas necesitan un largo tiempo de desbloqueo y permanecerán parcialmente en el revestimiento como moléculas no polimerizadas. También en estos casos las capas de revestimiento tienen olor residual.

Otra posibilidad es la combinación de un poliisocianato y una poliamina cuyas funciones amina se desactivan mediante la reacción con un éster maleico bajo la formación de
30 un aspartato. A pesar de la desactivación de las funciones amina, la combinación con un poliisocianato tendrá una vida útil demasiado limitada.

Un método alternativo es el uso de poliisocianatos bloqueados internamente que actúan como reticulantes principalmente en revestimientos en polvo. En este método, una uretdiona incorporada actúa como agente de bloqueo interno. Durante el calentamiento
35 prolongado, la uretdiona se desbloquea bajo la formación de dos funciones isocianato, que además reaccionan con un material que contiene hidrógeno reactivo. El tiempo de curado a

180°C es de al menos 15 min, lo que es un tiempo inaceptable para la mayoría de las aplicaciones.

Todos estos sistemas tienen algunos aspectos negativos como una vida útil demasiado corta, un tiempo de reacción demasiado largo y/o la evaporación de vapores tóxicos.

El EP 1233991 describe un proceso para la preparación de revestimientos en el que una mezcla de un compuesto funcional de poliisocianato, poliepóxido, polianhídrido o policetona y un compuesto que contiene hidrógeno reactivo (fuente de protones), cuya mezcla no es reactiva a temperatura ambiente, se aplica sobre un sustrato, después de lo cual la mezcla reacciona a temperaturas elevadas. El compuesto que contiene hidrógeno reactivo es un sólido, que puede estar presente en la mezcla como un polvo fino o como una dispersión en un medio.

El EP 1423446 describe el uso de dihidrazidas cristalinas en combinación con prepolímeros líquidos con funcionalidad de isocianato, que pueden reaccionar en unos pocos minutos a 140°C a 180°C, en donde un primer sistema reactivo reacciona sin que ocurra una reacción sustancial del segundo sistema reactivo y posteriormente un segundo sistema reactivo reacciona a temperaturas más altas.

El EP 1425327 describe el uso de dihidrazidas cristalinas en combinación con prepolímeros líquidos con funcionalidad de isocianato, que pueden reaccionar en unos pocos minutos a 140°C a 180°C, donde la temperatura de reacción y, en consecuencia, la velocidad de reacción puede ajustarse según se desee mediante la adición de un aditivo a la mezcla de revestimiento, o a uno de los reactivos de la mezcla de revestimiento, antes de la mezcla con el otro componente.

Ni EP 1233991, ni EP 1423446, ni EP 1425327 mencionan en ninguna parte los beneficios de usar componentes que tienen una cantidad sustancial de carbono nuevo. Todos los ejemplos de estas tres publicaciones emplean componentes derivados del petróleo en la preparación de los revestimientos.

Además, sigue existiendo la necesidad de revestimientos, adhesivos, películas o láminas fabricados con materiales de base biológica en lugar de materiales a base de petróleo. Este trabajo, en especial, proporciona una nueva forma de utilizar recursos renovables de base biológica para preparar productos ecológicos de alto rendimiento para su aplicación como revestimiento, adhesivo, película o lámina. Actualmente existe un gran impulso para las empresas y la industria química en particular, por la responsabilidad corporativa y el uso de fuentes de materias primas sostenibles o renovables.

En este sentido, los materiales de base biológica se pueden diferenciar de los materiales derivados del petróleo, por ejemplo, por sus proporciones de isótopos de carbono

usando el método estándar internacional de radioisótopos D6866 de ASTM. Los materiales completamente de base biológica pueden tener una proporción de isótopos de carbono del 100% de base biológica. De acuerdo con ciertas modalidades, los materiales de base biológica pueden tener una proporción de isótopos de carbono de base biológica de 1% a 99.9%. La proporción de isótopos de carbono, determinada, por ejemplo, por el Método Estándar Internacional De Radioisótopos D6866 de ASTM, es indicativa de una composición compuesta, en su totalidad o en una parte significativa, por productos biológicos o materiales agrícolas renovables (incluidos materiales vegetales, animales y marinos) o materiales forestales. ASTM D6866 informa sobre el porcentaje de contenido de carbono de base biológica, en relación con el carbono total y no con la masa total de la muestra o el peso molecular. Como se usa en el presente documento, el término "derivado del petróleo" se refiere a un producto derivado o sintetizado a partir del petróleo o una materia prima petroquímica u otra materia prima fósil.

El EP 2697062 describe las películas monocapa y multicapa como un paquete de barrera flexible que tiene un contenido de base biológica de alrededor del 10% al 100% según la ASTM D6866, pero se centra en una mezcla de Polietileno de Baja Densidad (LDPE) y Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE).

El EP 2918633 describe una composición de resina termoplástica para su uso como material interior de vehículos con una cantidad de carbono moderno de 15% en peso a 35% en peso, medida de acuerdo con la ASTM D6866, pero la composición de resina se basa en polietileno derivado de biomasa.

WO 2018108609 describe la preparación de un polímero para ser utilizado como agente espesante que comprende de 28% en peso a 100% en peso de contenido de carbono de base biológica, en relación con la masa total de carbono en su unidad de repetición, medida según la ASTM D6866, pero el polímero es un poliacrilato.

US 2012116004 describe un proceso para fabricar un látex híbrido de poliuretano/acrílico a base de agua de base biológica, en el que incluye al menos un 50% de carbono de base biológica, según lo determinado por la ASTM D6866, pero el látex es una dispersión de poliuretano/poliacrilato.

US 2013131222 describe polímeros de poliuretano que comprenden como parte de su estructura polimérica ω -hidroxi ácidos grasos de origen biológico o derivados de los mismos y procesos para la preparación de los mismos. La atención se centra en el método para preparar los diversos ω -hidroxi ácidos grasos de origen biológico o derivados. Los poliuretanos elaborados a partir de ellos se preparan utilizando también extensores de cadena, tales como dioles cortos y aminas cortas o hidrazidas, pero estos extensores de cadena no están presentes como una dispersión o como un polvo fino y, por lo tanto, no es el

caso que tal mezcla no esté presente o tenga baja reactividad a temperatura ambiente.

US 2017/008997 describe una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos del 10 al 80% en peso, preferiblemente del 20 al 60% en peso, más preferiblemente del 25 al 50% en peso que comprende partículas de un poliuretano dispersado en un medio dispersante, principalmente agua, en el que el poliuretano se puede obtener haciendo reaccionar un polioliol y un isocianato, en donde el polioliol comprende al menos un resto graso dímero seleccionado entre un resto diácido graso dímero, un resto diol graso dímero y un resto diamina graso dímero; y al menos un resto de ácido furano dicarboxílico. El residuo de ácido furano dicarboxílico se deriva preferiblemente de fuentes renovables y/o de base biológica; el contenido de carbono renovable de dicho residuo de ácido furano dicarboxílico se determina al menos en un 50% utilizando ASTM D6866, preferiblemente al menos un 65% en peso o incluso un 80% en peso. La dispersión de poliuretano se deriva preferiblemente de fuentes renovables y/o de base biológica y tiene un contenido de carbono renovable de al menos el 50%, preferiblemente al menos el 65% o del 80%, según se determina utilizando ASTM D6866.

Es deseable preparar un revestimiento, adhesivo, película o lámina, a partir de componentes con alto contenido de sólidos o sin agua o sin disolventes, que tengan una cantidad sustancial de carbono nuevo, sin efecto perjudicial sobre las demás propiedades del revestimiento, adhesivo, película o lámina. Los consumidores están muy interesados en productos "naturales", incluidos los productos con un alto porcentaje de compuestos "naturales" y/o compuestos que ayudan a reducir el agotamiento de fósiles, reducen nuestra huella de dióxido de carbono y se derivan de materiales renovables.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar un revestimiento, adhesivo, película o lámina, a los productos así obtenidos y a la mezcla de formulación a utilizar en el proceso, que sea más respetuoso con el medio ambiente y con una menor huella de carbono que la del proceso de la técnica anterior, productos, mezcla de formulación sin ningún efecto perjudicial sobre cualquiera de las propiedades (y en algunos casos, incluso la mejora de algunas propiedades) del revestimiento, adhesivo, película o lámina obtenidos. La presente invención aprovecha la invención descrita en el documento EP 1233991, incorporado aquí como referencia.

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un revestimiento, sustrato revestido, adhesivo, película o lámina, en cuyo proceso se elabora una mezcla de formulación que comprende un sistema reactivo de un compuesto o polímero con poliisocianato funcional, policetona funcional, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional y/o carbonato policíclico funcional y una dispersión o polvo fino de un compuesto que contiene hidrógeno reactivo, cuya mezcla no es o es poco reactiva a temperatura

ambiente, se aplica sobre un sustrato, generalmente a una temperatura en el rango de 10 a 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente, dando como resultado un sustrato revestido con la mezcla de formulación, seguido de la reacción de los compuestos mencionados anteriormente, elevando la temperatura, en donde más del 40% del carbono en la cantidad combinada de la mezcla de formulación es carbono moderno, de acuerdo con la ASTM D6866. Preferiblemente, incluso más cantidad de carbono en la cantidad combinada de la mezcla de formulación, es carbono moderno de acuerdo con la ASTM D6866, como más del 45% o incluso más preferiblemente, más del 50% del carbono en la cantidad combinada de la mezcla de formulación, es carbono moderno según la ASTM D6866.

5

10

El compuesto o polímero con funcionalidad de isocianato que se utiliza en el proceso de la presente invención es preferiblemente un prepolímero de poliuretano con funcionalidad de isocianato obtenido, haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato con un compuesto reactivo con isocianato o una mezcla de compuestos reactivos con isocianato, en particular polioles.

15

La mezcla de formulación preferiblemente no contiene ninguna dispersión de poliuretano (acuosa) ni agua. Además, la mezcla de formulación generalmente tiene un alto contenido de compuestos orgánicos no volátiles, preferiblemente por encima del 80%, más preferiblemente por encima del 85% o incluso del 90%, lo más preferiblemente alrededor del 100%. Un compuesto orgánico volátil (COV) se define como cualquier compuesto orgánico que tiene un punto de ebullición inicial inferior o igual a 250°C medido a una presión atmosférica estándar de 101.3 kPa.

20

Preferiblemente, el compuesto que contiene el hidrógeno reactivo es un compuesto que es cristalino a una temperatura inferior a 30°C. El compuesto mantiene su forma cristalina después de molerlo o dispersarlo en un material no reactivo.

25

Preferiblemente, el compuesto que contiene hidrógeno reactivo es una polihidrazida y/o polisemicarbazida y/o piperazina, mientras que, más preferiblemente, el compuesto es ácido adípico dihidrazida y/o ácido malónico dihidrazida y/o carbodihidrazida.

30

Preferiblemente, el compuesto de polihidrazida o polisemicarbazida funcional y/o la carbodihidrazida están presentes en la mezcla como un polvo fino o como una dispersión en un material que no reacciona con la función hidrazida o semicarbazida. Esto es favorable por las razones descritas en EP 1233991.

35

Preferentemente, el material no reactivo frente a la función hidrazida o semicarbazida contiene carbono moderno según la ASTM D6866, como por ejemplo aceite de ricino, succinato de di(2-etilhexilo), sebacato de dimetilo, sebacato de dibutilo, carbonato de dioctilo y tri-ésteres de ácido cítrico.

Preferiblemente, la temperatura a la que se hacen reaccionar los compuestos, que son

el compuesto o polímero con poliisocianato funcional, con policetona funcional, con poliepóxido funcional, con polianhídrido funcional y/o con carbonato policíclico funcional y el compuesto que contiene hidrógeno reactivo, se encuentra entre 110°C y 180°C, más preferiblemente entre 120°C y 170°C.

5 En el contexto de la presente invención, el término 'no o poco reactivo a temperatura ambiente' se refiere a que la mezcla de formulación comprende un sistema reactivo de un poliisocianato funcional, policetona funcional, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional y/o policíclico carbonato funcional. o polímero y una dispersión o polvo fino de un compuesto que
10 contiene hidrógeno reactivo no reacciona a temperatura ambiente o reacciona muy lentamente a temperatura ambiente, de manera que la viscosidad de la mezcla permanece similar o que el aumento de la viscosidad se limita a duplicar la viscosidad original de la mezcla de formulación fresca después de 8 horas.

En el contexto de la presente invención, la dispersión o polvo fino de un compuesto que contiene hidrógeno reactivo se obtiene dispersando el material que contiene hidrógeno
15 reactivo, en el segundo material por métodos convencionales que pueden realizarse, por ejemplo, mediante un dispersor o un molino perlado. El rendimiento de las películas o revestimientos será mejor cuando el tamaño de partícula del material que contiene hidrógeno reactivo, sea pequeño. Una excelente calidad de película o revestimiento se obtiene cuando el tamaño de partícula se encuentra entre 0.5 y 200 micras. Un tamaño de partícula más
20 preferible se encuentra entre 0.5 y 60 micras y el tamaño más preferible se encuentra entre 0.5 y 15 micras.

Los compuestos o polímeros con poliisocianato funcional, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o con policetona funcional se preparan de manera que contengan carbono moderno, de acuerdo con la ASTM D6866. Esto se puede lograr mediante el uso de
25 monómeros que tienen un origen de biomasa, como productos biológicos o materiales agrícolas renovables (incluidos materiales vegetales, animales y marinos) o materiales forestales, como polioles a base de aceite vegetal, diisocianatos a base de aceite vegetal, polioles a base de azúcar, diisocianatos a base de aminoácidos, polioles a base de aminoácidos. Los Ejemplos de tales monómeros, siempre que tengan un origen de biomasa, porque estos monómeros también podrían sintetizarse a partir del petróleo o de una materia
30 prima petroquímica, son diisocianato de pentametileno, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, diisocianato de tetrametileno, oligómeros con isocianato funcional tal como Tolonate X-Flo 100 (obtenible de Vencorex), diisocianatos a base de ácidos grasos dímeros tal como DDI 1410 (obtenible de BASF), L-lisina diisocianato éster etílico, poliol de politrimetileno éter (PO3G) de propanodiol bioderivado (tal como Cerenol de DuPont Tate &
35 Lyle, Velvetol de Allyssa Chemical o Ecoprol de SK Chemicals), polioles derivados de ácidos

grasos (tal como Priplast y Pripol de Croda, Sovermol y Lupranol Balance de BASF, Polioles Elevance C18 de Elevance Renewable Sciences, Radia de Oleon, BiOH de Cargill, Relca Bio PO de Stahl Polymers), aceite de ricino basado en polioles (tal como Albodur de Alberdingk Boley o Poliol de ricino 114 y Poliol de ricino 115 de ricino International), polioles de poliéster derivados del ácido succínico (tal como EG-110 y DGTA-56 de GC Innovations, Bio-Hoopol de Synthesia Technology), polioles de poliéster derivados del ácido sebácico (tal como Poliol P-2050 de Kuraray), polioles de poliéster derivados del ácido azelaico (tal como Emerox de Emery Oleochemicals), polioles de policarbonato de base biológica (tal como BENEBiOL de Mitsubishi Chemicals y ciertos tipos de PCDX de Asahi Kasei). Alternativamente, también se pueden emplear polioles sintetizados a partir de dióxido de carbono capturado, que contendrá carbono moderno de acuerdo con la ASTM D6866 si la fuente del dióxido de carbono es, en su totalidad o en una parte significativa, de productos biológicos o materiales agrícolas renovables (incluyendo materiales vegetales, animales y marinos) o materiales forestales. Una descripción general extensa sobre de diversos polioles de recursos renovables se presenta en el capítulo 7 del libro “Chemistry and Technology of Polyol for Polyurethanes” 2ª edición, volumen 2, de Mihail Ionescu, del 2016, ISBN 978-1-91024-298-8.

Preferiblemente, el compuesto o polímero de poliisocianato funcional o poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional, se prepara utilizando uno o más componentes de poliol que contienen carbono moderno, de acuerdo con la ASTM D6866, porque el total de componentes de poliol comprende generalmente las partes en peso más grandes en el compuesto o polímero de poliisocianato funcional, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional. Los componentes de polioles preferidos son los polioles derivados de ácidos grasos de base biológica, que tienen la ventaja adicional de que el revestimiento, película o lámina curada, resultante de la mezcla de formulación, hecha con el compuesto o polímero, tiene propiedades hidrofóbicas y tiene una mejor resistencia a la hidrólisis, en comparación con los polioles de poliéster derivados de cadenas de carbono más cortas. Se prefiere especialmente el uso de una combinación de tipos de componentes de poliol para obtener propiedades beneficiosas de cada tipo, para superar las posibles propiedades desventajosas de los componentes de poliol individuales, tal como, por ejemplo, buena resistencia a la hidrólisis y mala estabilidad a la luz, así como mala resistencia a la abrasión para polioles de poliéster y pobre o modesta resistencia a la hidrólisis y buena estabilidad a la luz, así como buena resistencia a la abrasión para polioles de poliéster.

Preferiblemente, la cantidad de polioles de poliéster, en particular polioles de poliéster de base biológica en la cantidad total de compuestos de poliol utilizados en la preparación del poliisocianato funcional o poliepóxido funcional, el compuesto o polímero con funcionalidad de polianhídrido o con funcionalidad de policetona está por debajo del 90% en peso,

preferiblemente por debajo del 70% en peso. Además, la cantidad de polioles de poliéster, en particular polioles de poliéster de base biológica, en la cantidad total de compuestos de polioles usados es preferiblemente al menos 10% en peso. Usando una cantidad de poliéster polioles, en particular polioles de poliéster de base biológica, tal como polioles de poliéster de base biológica derivados de ácidos grasos, dentro de este rango, proporciona una mejor resistencia a la hidrólisis.

Una combinación preferida de tipos de polioles para usar en la preparación del compuesto o polímero de poliisocianato funcional o poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional, es una combinación de poliéter poliol, en particular, poliéter poliol de base biológica y poliéster poliol, en particular polioles de poliéster de base biológica, en relación de peso entre 90/10 a 10/90, más preferido en relación de peso entre 70/30 a 30/70, lo más preferido, en relación de peso entre 65/35 y 35/65.

De manera similar a la descrita en el documento EP 1233991, todos los aditivos necesarios y relevantes para el revestimiento que se prefieran para la aplicación y las propiedades pueden estar presentes en la mezcla de formulación, tal como rellenos, colorantes, pigmentos, siliconas, ignífugos, agentes matificantes, agentes de fluidez, agentes espumantes, plastificantes, modificadores de viscosidad, agentes de nivelación, promotores de adhesión, modificadores de reología, absorbentes ultravioleta (UV), estabilizadores de luz de amina impedida (HALS), aditivos que mejoran la textura tal como sílice o ceras o perlas poliméricas para mejorar el tacto superficial del revestimiento. Dichos aditivos también se pueden utilizar para aumentar la cantidad de carbono moderno según ASTM D6866 en el revestimiento, sustrato revestido, adhesivo, película o lámina, siempre que contengan dicho carbono moderno de acuerdo con la ASTM D6866.

Si se desea, se puede añadir una cantidad de disolvente o plastificante al compuesto o polímero poliisocianato funcional, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional, que puede desearse para reducir la viscosidad del compuesto o polímero con funcionalidad poliisocianato, poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional. Sin embargo, se prefiere que no se agregue ningún solvente, para que la mezcla de formulación completa no contenga solvente y, por lo tanto, esté libre de compuestos orgánicos volátiles (VOC).

El poliisocianato funcional o poliepóxido funcional, polianhídrido funcional o policetona funcional compuesto o polímero también se puede convertir de tal manera que el grupo funcional se bloquee (denominado en adelante como prepolímero bloqueado o polímero bloqueado). En el caso de un grupo funcional isocianato, esto se puede lograr con agentes bloqueadores tales como cetoxima, tal como butanona oxima o acetona oxima o dimetilpirazol y triazol, ésteres malónicos o acetoacetatos o ϵ -caprolactamas. Tal prepolímero bloqueado o

polímero bloqueado, en el que se han bloqueado los grupos funcionales de isocianato, también se puede emplear en el contexto de la presente invención, lo que luego da como resultado un proceso para la preparación de un revestimiento, sustrato revestido, adhesivo, película o lámina, en cuyo proceso una mezcla de formulación comprende un sistema reactivo de un prepolímero bloqueado o polímero bloqueado, en el que se han bloqueado los grupos funcionales isocianato y una dispersión o polvo fino de un compuesto que contiene un hidrógeno reactivo, cuya mezcla no es o es poco reactiva a temperatura ambiente, se aplica sobre un sustrato, lo que da como resultado un sustrato recubierto con la mezcla de revestimiento, seguido de la reacción de los compuestos mencionados anteriormente elevando la temperatura a una temperatura lo suficientemente alta como para desbloquear el prepolímero bloqueado o el polímero bloqueado para liberar los grupos isocianato de modo que los grupos isocianato puedan reaccionar con el compuesto que contiene un hidrógeno reactivo, en donde más del 40% del carbono en la cantidad combinada de la mezcla de formulación es carbono moderno según ASTM D6866.

La mezcla de formulación se puede aplicar a varios sustratos y se pueden usar varias técnicas. Algunas aplicaciones donde se utiliza el proceso de la invención son de especial interés. Por ejemplo, el proceso se puede utilizar para la preparación de un textil revestido para tapicería, artículos de moda o calzado, que puede ser en forma de cuero sintético. Dicho proceso puede comprender la preparación de una capa de adhesión sobre un soporte, por ejemplo, un tejido, seguida de la aplicación de la mezcla de formulación de la presente invención sobre la capa de adhesión y curado de esta mezcla a una temperatura elevada, que puede estar entre 80°C y 250°C, posteriormente se aplica opcionalmente una capa de laca. El revestimiento también puede gofrarse a una temperatura de 80°C a 250°C. Alternativamente, se puede utilizar un proceso de revestimiento de transferencia para la preparación de un sustrato revestido para tapicería, artículos de moda o calzado, que puede tener la forma de un cuero sintético, que puede comprender la preparación de una capa previa a la piel sobre un portador, tal como papel desprendible, seguido de la preparación de una capa intermedia mediante la aplicación de una mezcla de la presente invención sobre la capa previa de piel y curado de esta mezcla a una temperatura elevada, que puede estar entre 80°C y 250°C, después de lo cual se aplica una capa adhesiva sobre la capa intermedia en la que se lamina un soporte, por ejemplo, una tela y el material así obtenido se seca y cura y posteriormente se despega el soporte y luego, opcionalmente, se aplica una capa de laca encima de la capa previa de piel. Los Ejemplos de sustratos son uretano termoplástico (TPU), cuero sintético, cuero natural, cuero natural acabado, elastómeros de uretano, textiles sintéticos y textiles naturales, cuero revestido, cloruro de polivinilo revestido, revestimiento no tejido, sustratos de poliuretano coagulados revestido, polipropileno, tereftalato de polietileno, poliolefinas,

poliolefinas modificadas, estructuras laminadas y espuma, que puede ser un material polimérico o natural que comprende espuma de celda abierta y/o espuma de celda cerrada.

La presente invención se elaborará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de trabajo no limitantes, ejecutados de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica.

- 5 No hace falta decir que son posibles muchas otras modalidades, todas dentro del alcance de protección de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un prepolímero de poliuretano con isocianato funcional

- 10 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 152.7 g (688 mmol) 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (en lo subsiguiente indicado como IPDI) y 80.0 g (381 mmol) diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (en lo subsiguiente indicado como TMDI) se agregaron a una mezcla a 70°C de 359.3 g (180 mmol) de Relca Bio PO 2056 (biopoliéster con un peso molecular de 2000; obtenible de Stahl Polymers), 160.0 g (160 mmol) de Velvetol H1000 (un biopoliéter poliol con un peso molecular de 1000; obtenible de Allyssa Chemical) y 15 48.0 g (329 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.05 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante tres horas a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 3.98%.

Ejemplo 2: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

- 20 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 151.8 g (684 mmol) IPDI y 80.0 g (381 mmol) TMDI se agregaron a una mezcla a 70°C de 360.2 g (180 mmol) de Relca Bio PO 1056 (biopoliéster con un peso molecular de 2000; obtenible de Stahl Polymers), 160.0 g (160 mmol) de Velvetol H1000 (un biopoliéter poliol con un peso molecular de 1000; obtenible de Allyssa Chemical) y 25 48.0 g (329 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.05 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante tres horas a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 3.84%.

Ejemplo 3: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

- 30 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 163.6 g (737 mmol) IPDI y 89.6 g (427 mmol) TMDI se agregaron a una mezcla a 70°C de 498.8 g (249 mmol) de Relca Bio PO 1056 (biopoliéster con un peso molecular de 2000; obtenible de Stahl Polymers) y 48.0 g (329 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.01 g de K-Kat 348 (obtenible de 35 King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante una hora a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de

poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 5.73%.

Ejemplo 4: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

5 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 162.9 g (734 mmol) IPDI y 89.6 g (427 mmol) TMDI se agregaron a una mezcla a 70°C de 355.5 g (178 mmol) de Relca Bio PO 1056 (biopoliéster con un peso molecular de 2000; obtenible de Stahl Polymers), 144.0 g (72 mmol) de Velvetol H2000 (un biopoliéster poliol con un peso molecular de 2000; obtenible de Allyssa Chemical) y 48.0 g (329 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.01 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante una hora a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 5.65%.

Ejemplo 5: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

15 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 178.6 g (805 mmol) IPDI and 112.0 g (381 mmol) TMDI se agregaron a una mezcla a 70°C de 293.4 g (309 mmol) de Bio-Hoopol 11920 (biopoliéster con un peso molecular de 950; obtenible de Synthesia Technology), 160.0 g (160 mmol) de Velvetol H1000 (un biopoliéster poliol con un peso molecular de 1000; obtenible de Allyssa Chemical) y 56.0 g (384 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.05 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 80°C y se hizo reaccionar durante tres horas a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 5.10%.

Ejemplo 6: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

25 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 207.1 g (1233 mmol) de diisocianato de hexametileno se añadieron a una mezcla a 70°C de 288.9 g (289 mmol) de Relca Bio PO 1120 (biopoliéster con un peso molecular de 1000; obtenible de Stahl Polymers), 256.0 g (256 mmol) de Velvetol H1000 (un biopoliéster poliol con un peso molecular de 1000; obtenible de Allyssa Chemical) y 48.0 g (329 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.01 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 80°C y se hizo reaccionar durante dos horas a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 4.82%.

Ejemplo 7: Preparación de películas y medición de contenido de carbono moderno según ASTM D6866

35 50 g de producto de los Ejemplos 1 a 6 se mezclaron cada una con una cantidad estequiométrica (con respecto al contenido restante de NCO) de una dispersión 1:1 de

dihidrazida adípica en aceite de ricino. Se prepararon películas de un espesor de 200 μm y se calentaron durante 2 min a 160°C. Las películas obtenidas fueron flexibles y secas (no pegajosas).

- 5 El contenido de carbono moderno según la ASTM D6866 se midió para ser del 53% para la película del Ejemplo 1, 52% para la película creada del Ejemplo 2, 45% para la película creada del Ejemplo 3, 50% para la película creada del Ejemplo 4, 44% para la película creada del Ejemplo 5, 57% para la película creada del Ejemplo 6.

Ejemplo Comparativo 8: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional

- 10 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 192 g (1142 mmol) diisocianato de hexametileno se añadieron a una mezcla a 70°C de 304 g (304 mmol) de Voranol PPG1000 (polipropileno glicol con un peso molecular de 1000; obtenible de Dow), 80 g (40 mmol) de Voranol PPG2000 (polipropileno glicol con un peso molecular de 2000; obtenible de Dow), 4.0 g (30 mmol) de trimetilolpropano, 16 g (154 mmol) de 2,2-dimetil-1,3-propanediol y 204 g (219 mmol) de Hoopol S1015-120 (un poliéster, obtenible de Synthesia), mientras se agitaba. A
- 15 continuación, 0.01 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante una hora a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 3.85%.

20 **Ejemplo Comparativo 9: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional**

- Bajo una atmósfera de nitrógeno, 186 g (1106 mmol) diisocianato de hexametileno se añadieron a una mezcla a 70°C de 48 g (24 mmol) de Voranol PPG2000 (polipropileno glicol con un peso molecular de 2000; obtenible de Dow), 4.0 g (30 mmol) de trimetilolpropano, 8 g
- 25 (77 mmol) de 2,2-dimetil-1,3-propanediol and 554 g (595 mmol) de Hoopol S1015-120 (un poliéster, obtenible de Synthesia), mientras se agitaba. A continuación, 0.01 g de K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 100°C y se hizo reaccionar durante una hora a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 3.70%.
- 30

Ejemplo 10: pruebas de resistencia a la hidrólisis

- Se crearon películas del producto de los Ejemplos 1 a 6, como se describió en la primera parte del Ejemplo 7. De manera similar, se crearon películas de los productos del Ejemplo Comparativo 8 y el Ejemplo Comparativo 9. Las propiedades mecánicas de las películas se
- 35 midieron con un dinamómetro modelo AG/MC de Acquati Guiseppe, antes y después de la prueba de hidrólisis. La prueba de hidrólisis se realizó de acuerdo con el método C ISO-1419

al someter las muestras a una temperatura de 70°C y 95% de humedad relativa durante 28 días. El valor en M-100, expresado en MPa (10^6 N/m²), es la tensión de la película cuando se estira al 100%. Si una película se vuelve demasiado débil tras la hidrólisis, esto se hará evidente al comparar el valor M-100 antes y después de la hidrólisis.

5 Los resultados se recogen en la siguiente Tabla.

Película del Ejemplo	M-100 original (MPa)	M-100 después de la prueba de hidrólisis por 28 días, en % vs M-100 original	% de poliéster sobre el total de polioles
1	1.4	150	63
2	0.7	150	63
3	3.1	84	91
4	2.5	104	64
5	1.8	94	57
6	1.5	147	49
Comp. 8	1.1	164	34
Comp. 9	2.7	60	90

15 Las películas de los Ejemplos 1 a 6 y del Ejemplo Comparativo 8 permanecieron como una película después de completar la prueba de hidrólisis y no se deterioró demasiado y se pudo medir el M-100 después de la prueba de hidrólisis. La película del Ejemplo Comparativo 9 se había deteriorado más en la prueba de hidrólisis y solo quedaba el 60% del M-100 original. Los Ejemplos 1, 2, 4 y 6 se prepararon con entre el 49% en peso y el 64% en peso de la masa total de componentes de poliol que consisten en poliol de poliéster basado en ácidos grasos de base biológica. El Ejemplo 3 se hizo con un 91% en peso de la masa total de componentes de polioles que consisten en poliéster poliol a base de ácidos grasos de base biológica. El Ejemplo Comparativo 8 se elaboró con un 34% en peso de la masa total de componentes de polioles que consisten en poliéster poliol de hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanediol y ácido hexanodiólico. El Ejemplo Comparativo 9 se elaboró con 90% en peso de la masa total de los componentes del poliol consistentes en poliéster poliol de hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanediol y ácido hexanodiólico.

20 La resistencia a la hidrólisis de la película del Ejemplo 3 es mejor que la resistencia a la hidrólisis de la película del Ejemplo Comparativo 9, aunque el % en peso del poliéster sobre la masa total de polioles es similar, mientras que el poliéster en el Ejemplo 3 es un poliéster poliol a base de ácidos grasos de base biológica.

25 Las resistencias a la hidrólisis de las películas de los Ejemplos 1, 2, 4 y 6 fueron buenas y también la resistencia a la hidrólisis del Ejemplo Comparativo 8 fue buena, aunque el % en peso del poliéster sobre la masa total de componentes polioles fue mayor, estando entre 49% en peso y 64% en peso para los Ejemplos 1, 2, 4 y 6, en comparación con el Ejemplo

Comparativo 8, en donde fue únicamente del 34% en peso, mientras que el poliéster en los Ejemplos 1, 2, 4 y 6 es un poliéster poliál a base de ácidos grasos de base biológica.

Ejemplo 11: Preparación de un prepolímero de poliuretano isocianato funcional bloqueado

- 5 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 195.0 g (1161 mmol) de diisocianato de hexametileno se añadieron a una mezcla a 70°C de 257.5 g (257 mmol) de Relca Bio PO 1120 (biopoliéster con un peso molecular de 1000; obtenible de Stahl Polymers), 233.6 g (117 mmol) de Velvetol H2000 (un biopoliéster poliál con un peso molecular de 2000; obtenible de Allyssa Chemical) y 43.8 g (300 mmol) de 2,2,4-trimetil pentanodiol, mientras se agitaba. A continuación, 0.01 g de
- 10 K-Kat 348 (obtenible de King Industries) se añadieron como catalizador. La mezcla se mantuvo a 80°C y se hizo reaccionar durante dos horas a esta temperatura bajo la formación de un prepolímero de poliuretano. La mezcla de reacción se enfrió. Se midió el contenido restante de NCO y fue de 5.25%. A continuación, 70.1 g (959 mmol) de se añadió acetona oxima y la mezcla se mantuvo a 70°C durante una hora. Se comprobó la ausencia de señal de
- 15 isocianato en el espectro infrarrojo.

Ejemplo 12: Preparación de una película de prepolímero de poliuretano isocianato funcional bloqueado

- 100 g de producto del Ejemplo 11 se mezclaron con una cantidad estequiométrica (con respecto al contenido NCO después del desbloqueo) de 13.1 g de una dispersión 1:1 de
- 20 dihidrazida adípica en aceite de ricino. Se prepararon películas con un espesor de 250 µm y se calentaron durante 3 min a 190°C. Las películas obtenidas fueron flexibles y secas (no pegajosas). La M-100 de una película fresca, medida como se describe en el Ejemplo 10, fue de 0.8 MPa.

- La resistencia a la hidrólisis se probó de la misma manera que se describe en Ejemplo
- 25 10. El M-100 de la película tras 4 semanas de exposición en la prueba de hidrólisis, fue del 160% del valor original.

El contenido de carbono moderno según la ASTM D6866 se extrapoló al 55%, al comparar la composición con el Ejemplo 6.

30

35