

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 788**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2006.01)

D06M 15/227 (2006.01)

D06M 15/233 (2006.01)

D06M 15/568 (2006.01)

C09D 125/04 (2006.01)

D06M 13/148 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 23/12 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07704075 .6**

96 Fecha de presentación: **23.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1984556**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

54 Título: **MÉTODO PARA TRATAR SUSTRATOS.**

30

Prioridad:

03.02.2006 EP 06101261

24.03.2006 EP 06111691

27.10.2006 DE 102006051415

73

Titular/es:

BASF SE

67056 Ludwigshafen , DE

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

08.02.2012

72

Inventor/es:

HÄBERLE, Karl;

SIEMENSMEYER, Karl;

NÖRENBERG, Ralf;

ELIZALDE, Oihana;

HECHAVARRIA FONSECA, Maria Teresa;

REICHERT, Jürgen y

STROBEL, Rolf

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

08.02.2012

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 2 373 788 T3

DESCRIPCIÓN

Método para tratar sustratos

La presente invención se refiere a un método para tratar sustratos textiles, caracterizado porque se emplea al menos una formulación acuosa que contiene

- 5 (A) al menos un aglutinante a base de acrilato que no contiene comonómeros incorporados al polímero, que puedan disociarse por el efecto de temperaturas en el rango de 100 a 250°C por mol de un equivalente de forma ldehído,
- (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida (C) con al menos un diol, triol o poliol (D), o
- (C) al menos una carbodiimida polimérica y
- (D) al menos un diol, triol o poliol.

- 10 La presente invención se refiere además a formulaciones acuosas que son adecuadas para realizar el método de la invención, así como a un método para preparar las formulaciones acuosas de la invención.

La presente invención se refiere además a sustratos textiles tratados según el método de la invención.

- 15 Muchos sustratos, como por ejemplo los textiles y el cuero, solo reciben las propiedades de uso deseadas después de un tratamiento. Los tratamientos adecuados pueden ser, por ejemplo, impresión, recubrimiento o tinturado. En tal caso son altas las exigencias para un buen tratamiento. Los sustratos deben tener una alta solidez al uso, por ejemplo solidez al frotamiento, solidez al lavado y solidez al frotamiento en mojado. El tratamiento debe permitir actuar bien a las sustancias activas y a los materiales que generan un efecto especial, principalmente a los colorantes. Además, el tratamiento no debe tener efectos desventajosos para la salud. Por ejemplo, no deben
- 20 causarse emisiones que pongan en riesgo la salud, como por ejemplo de formaldehído. Finalmente, el tratamiento debe ser sencillo de aplicar.

Agentes de tratamiento corrientes aún pueden mejorarse respecto de las propiedades previamente mencionadas. Si bien en principio se conocen agentes de tratamiento libres de formaldehído, aún falta en general una buena solidez al frotamiento, al lavado y al frotamiento en mojado. En muchos casos ha de mejorarse la permanencia de color, que se determina por medio de la escala de grises.

- 25 En correspondencia con esto, se ha encontrado el método definido al principio.

- El método definido al inicio parte de al menos un sustrato textil. Por textil o sustratos textiles en el contexto de la presente invención pueden entenderse fibras textiles, productos textiles semiterminados y terminados y artículos terminados a partir de éstos, los cuales comprenden, por ejemplo, además de textiles para la industria de ropa, también alfombras y otros textiles para el hogar, así como productos textiles que sirven para propósitos industriales.
- 30 A éstos también pertenecen productos no formados, además productos lineales como cuerdas, hilos, hilazas, cordones, sogas, sedas y productos corporales como, por ejemplo, fieltro, tejidos, géneros de punto, tela sin tejer y guata. Los textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo algodón, lana o lino, o sintéticos, por ejemplo poliamida, poliéster, poliésteres modificados, tejidos mixtos de poliéster, tejidos mixtos de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, poliolefinas, como por ejemplo polietileno y polipropileno, policloruro de vinilo,
- 35 además microfibras de poliéster y tejidos de fibra de vidrio. Muy particularmente se prefieren poliésteres, algodón y poliolefinas como, por ejemplo, polietileno y polipropileno así como tejidos mixtos seleccionados, elegidos de tejidos mixtos de algodón-poliéster, tejidos mixtos de poliolefina-poliéster y tejidos mixtos de poliolefina-algodón.

- De acuerdo con la invención de trata el sustrato textil con al menos una formulación acuosa. Para esto se aplica una o varias formulaciones acuosas al sustrato textil a tratar y opcionalmente se realizan otros pasos de trabajo, por
- 40 ejemplo antes o después de la aplicación. En otra forma de realización se impregna el sustrato textil con formulación acuosa de la invención.

Mediante la aplicación o la impregnación sobre el sustrato textil pueden quedar preponderantemente o totalmente pigmentos (E) o principios activos (F) de la formulación acuosa de la invención, pero también pueden penetrar hasta una cierta fracción en el sustrato textil.

- 45 En una forma preferida de realización se trata de tal manera que el sustrato textil se imprime con la formulación acuosa. Para realizar la impresión pueden aplicarse métodos conocidos como, por ejemplo, métodos de serigrafía.

En otra forma de realización de la presente invención se trata de tal manera que el sustrato textil se tiñe con formulación acuosa. Para realizar el teñido pueden aplicarse métodos conocidos per se como, por ejemplo, fulardeo o agotamiento.

5 En otra forma de realización de la presente invención se trata de tal manera que el sustrato textil se recubra con formulación acuosa.

Para realizar el proceso de la invención se recubre empleando al menos una formulación que contiene:

(A) al menos un aglutinante a base de acrílico que no contenga comonómeros incorporados al polímero que puedan disociar, por mol, un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 a 250 °C; en el contexto de la presente invención también se denomina abreviadamente como aglutinante (A),

10 (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida (C) con al menos un diol, triol o poliol (D), o

(C) al menos una carbodiimida polimérica, denominada también como carbodiimida (C) en el contexto de la presente invención,

y

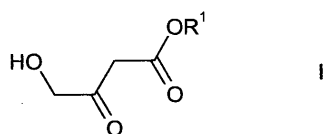
15 (D) al menos un diol, triol o poliol, también denominados brevemente en el contexto de la presente invención como diol (D), triol (D) o poliol (D) o como diol, triol o poliol (D).

El aglutinante (A) no comprende o no se refiere a un aglutinante que comprende comonómeros incorporados en el polímero, por ejemplo, N-metilol(met)acrilamida incorporada al polímero. Además, el aglutinante (A) no comprende ni se refiere a derivados de N-metilolurea.

20 De esta manera, la formulación acuosa empleada en el proceso de la invención usualmente no contiene aglutinante que contenga comonómero incorporado al polímero, que pueda disociar, por mol, un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 a 250°C o inferiores.

25 Por aglutinantes (A) a base de acrilatos se entienden en el contexto de la presente invención copolímeros que se obtienen preferentemente mediante copolimerización por radicales libres de al menos dos comonómeros, de los cuales al menos uno se selecciona de ácido (met)acrílico y (met)acrilatos, por ejemplo ésteres alquílicos(de C₁-C₂₀) de ácido (met)acrílico, preferible ésteres alquílicos(de C₁-C₁₀) de ácido (met)acrílico, y los cuales constituyen preferentemente al menos 50 % en peso del aglutinante (A).

30 En una forma de realización de la presente invención el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que como comonómero contiene incorporado al polímero a ácido (met)acrílico, un comonómero que tiene un grupo epóxido en la molécula como, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de ω-hidroxialquilo de C₂-C₁₀ o éster de ácido (met)acrílico de alcoholes de la fórmula general I



En cuyo caso

35 R¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₁₀ ramificado y preferentemente no ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, particularmente preferible alquilo de C₁-C₄ no ramificado como metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

40 Como poli(met)acrilatos en el contexto de la presente invención se mencionan copolímeros de uno o varios ésteres alquílicos de C₁-C₁₀ de ácido (met)acrílico que pueden contener incorporados al polímero, por ejemplo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o (met)-acrilato de hidroxialquilo de C₂-C₁₀ y opcionalmente un comonómero más o varios comonómeros más. Los otros comonómeros que pueden mencionarse a manera de ejemplo son viniloaromáticos como α-metilestireno, para-metilestireno y principalmente estireno, además (met)acrilamida, cloruro de vinilo, (met)acrilonitrilo.

Ejemplos de ésteres alquílicos de C₁-C₁₀ de ácido (met)acrílico particularmente adecuados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)-acrilato de n-decilo.

5 Ejemplos de ésteres de ω-hidroxi-alquileo de C₂-C₁₀ de ácido (met)acrílico particularmente adecuados son principalmente (met)acrilatos de ω-hidroxi de C₂-C₁₀ como (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y principalmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

10 En una variante preferida los aglutinantes (A) se seleccionan de tales poli(met)acrilatos que contienen incorporados al polímero los copolímeros de uno o varios ésteres alquílicos de C₁-C₁₀ de ácido (met)acrílico y ácido (met)acrílico y al menos un comonomero seleccionado de (met)acrilato de glicidilo y (met)-acrilato de hidroxialquilo de C₂-C₁₀, más opcionalmente otro o más comonomeros adicionales.

Aglutinantes (A) pueden tener un peso molecular M_n en el rango de 5.000 a 1.000.000 g/mol.

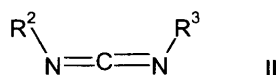
15 El aglutinante (A) puede prepararse preferentemente mediante (co)polimerización por radicales libres de los correspondientes comonomeros, preferiblemente mediante copolimerización en emulsión por radicales libres, que en el contexto de la presente invención también se denomina de manera simplificada polimerización en emulsión por radicales libres.

20 Si se desea emplear en la formulación acuosa empleada según la invención un aglutinante (A) que contiene ácido (met)acrílico incorporado al polímero, entonces pueden presentarse los grupos carboxilo del ácido (met)acrílico incorporado al polímero en forma libre o en forma neutralizada total o parcialmente, por ejemplo en forma neutralizada total o parcialmente con álcali, con amoníaco o con amina. Aminas particularmente adecuadas son, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo (alquilo de C₁-C₄)₃N, principalmente trietilamina, y alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N,N-dimetiletanolamina y N-(n-butil)etanolamina.

25 El aglutinante (A) se produce preferentemente en forma de partículas esféricas que están dispersas en agua. Las partículas esféricas pueden tener, por ejemplo, un diámetro promedio en el rango de 10 nm a 10 μm, preferiblemente 20 nm a 1 μm.

La formulación acuosa empleada en el proceso de la invención puede contener además al menos un producto de reacción (B) que puede obtenerse mediante reacción de al menos una carbodiimida (C) con al menos un diol, triol o poliol (D). Productos de reacción de este tipo también se denominan en el contexto de la presente invención brevemente como producto de reacción (B).

30 La carbodiimida (C), aunque no se incluye en el método según la reivindicación 1, puede tener por ejemplo la fórmula II



donde R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de

35 Alquilo de C₁-C₂₀, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo; preferible

40 Alquilo de C₁-C₁₀, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, particularmente preferible alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo;

45 Cicloalquilo de C₃-C₂₀, monocíclico o bicíclico, sin sustituir o sustituido con, por ejemplo, alquilo de C₁-C₆ o con isocianato, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, 2,5-dimetilciclopentilo, 2,6-dimetilciclohexilo, metil-cicloalquilo de C₅-C₇, isocianatociclohexilo, metil-[isocianato-cicloalquilo de C₅-C₇], arilo de C₆-C₁₄, sin sustituir o mono- o poli-sustituido con, por ejemplo, alquilo de C₁-C₆ o con isocianato o con isocianato-alquilo de C₁-C₆, principalmente con C(CH₃)₂-NCO, como por ejemplo -C₆H₃(CH₃)NCO, -C₆H₄-NCO, alquilarilo de C₇-C₁₅, principalmente -C(CH₃)₂-C₆H₄-C(CH₃)₂-NCO, meta o para, metil-cicloalquilo de C₅-C₇, sin sustituir o sustituido con isocianato o con isocianato-alquilo de C₁-C₆, principalmente con C(CH₃)₂-NCO, isoforilo, heteroarilo de C₃-C₆, por ejemplo imidazolilo.

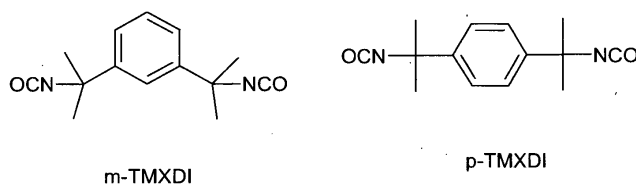
La carbodiimida (C) es preferiblemente una carbodiimida polimérica. Por carbodiimidas poliméricas se entienden en el contexto de la presente invención aquellos compuestos que tienen en el rango de 2 a 50, preferible hasta 20 grupos $-N=C=N$ por mol.

Carbodiimidas poliméricas son conocidas como tales y pueden prepararse mediante métodos conocidos per se, por ejemplo mediante condensación o policondensación de diisocianato en presencia de un catalizador, por ejemplo óxido de trialkilfosfano, acíclico o preferentemente cíclico, también como óxido de fosfoleno, óxido de triarilfosfino, alcanato de metal alcalino, por ejemplo etanolato de sodio, carbonato de metal alcalino, por ejemplo carbonato de sodio o carbonato de potasio, o amina terciaria, por ejemplo trietilamina. Catalizadores particularmente adecuados son óxidos de fosfolano y óxidos de fosfoleno, por ejemplo óxido-2 de 1-fenil-2-metilfosfoleno, óxido-3 de 1-fenil-2-metilfosfoleno, óxido-2 de 1-metilfosfoleno y óxido-3 de 1-metilfosfoleno. Véase, por ejemplo, US 2,853,473. Durante la condensación o policondensación, el dióxido de carbono se disocia en carbodiimida polimérica.

Ejemplos de carbodiimidas poliméricas pueden obtenerse mediante condensación o policondensación de al menos un diisocianato aromático, por ejemplo 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato o al menos un diisocianato alifático o cicloalifático como, por ejemplo, isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetandiisocianato.

Carbodiimidas poliméricas son copolicarbodiimidas, que pueden obtenerse mediante condensación o policondensación de al menos un diisocianato aromático, por ejemplo 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato, con al menos un diisocianato alifático o cicloalifático como por ejemplo isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetandiisocianato.

Muy particularmente preferible, la carbodiimida (C) es carbodiimida polimérica que puede obtenerse mediante policondensación de m-TMXDI o p-TMXDI

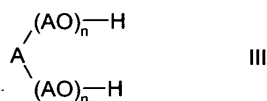


o mezclas de m-TMXDI y p-TMXDI con 2 a 20, preferiblemente hasta 15 y particularmente preferible a 10 grupos $-N=C=N$ por mol.

El reactante de carbodiimida (C) es al menos un diol (D), triol (D) o polioliol (D).

Ejemplos de dioles (D) adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butanediol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexandiol, 1,5-pentandiol, polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, polipropilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, politetrahidrofurano con un peso molecular M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno, principalmente copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Ejemplos de dioles preferidos (D) son además dioles aromáticos como, por ejemplo, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-difenildioli, hidroquinona-di-(para-hidroxibenzoato), bisfenol A así como productos de alcoxilación, principalmente productos de etoxilación y productos de propoxilación de los dioles aromáticos mencionados previamente, como por ejemplo compuestos de la fórmula general III



donde las variables son tal como se definen a continuación:

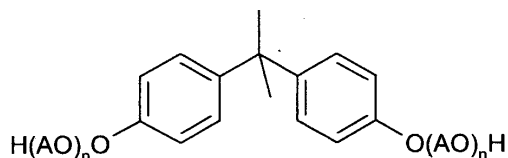
A es un residuo orgánico bivalente con uno hasta 40 átomos de C, preferible 2 a 30 átomos de C, preferentemente un diol orgánico, principalmente un residuo orgánico que tiene uno, preferiblemente al menos dos anillos de fenilo

que pueden estar sustituidos, por ejemplo para-O-C₆H₄-O-, para,para'-O-C₆H₄-C₆H₄-O-, para,para'-OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-O-,

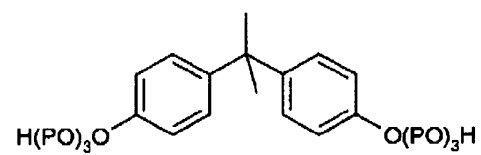
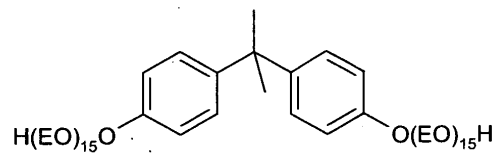
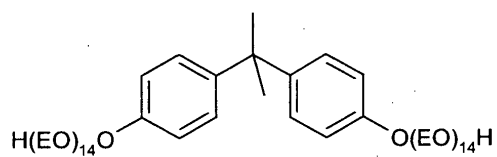
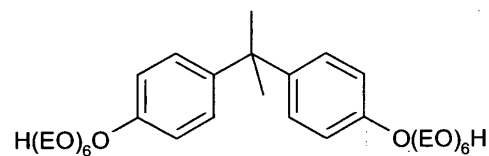
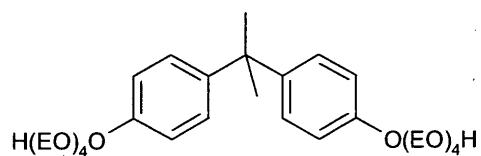
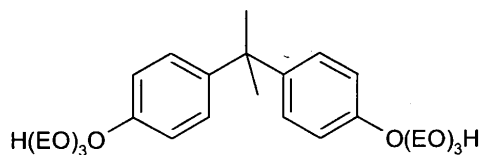
AO se selecciona de óxido de alquileo de C₂-C₄, por ejemplo óxido de butileno, principalmente óxido de etileno CH₂CH₂O ("EO") y óxido de propileno CH₂C(CH₃)O ("PO")

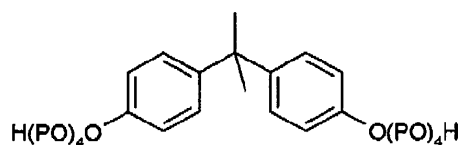
- 5 n es diferente o preferentemente igual y se selecciona de números en el rango de cero a 50, preferible 2 a 20 y particularmente preferible 3 a 15.

Se prefieren compuestos de la fórmula IV

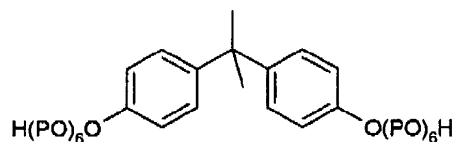


Ejemplos de dioles (D) muy particularmente preferidos son

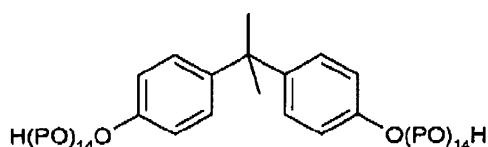




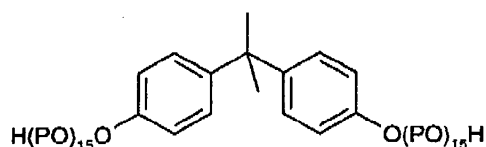
IV-PO.4



IV-PO.6



IV-PO.14



IV-PO.15

- 5 Ejemplos de trioles (D) adecuados son glicerina, 1,1,1-trimetiletoletano, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetilolbutano, 1,2,4-butantriol y 1,2,3-butantriol.

Ejemplos de polioles (D) adecuados son compuestos alifáticos con 4 o más grupos hidroxilo por molécula, por ejemplo diglicerina, sorbitol, manitol, pentaeritritol, pentaeritritol dimérico, glucosa, fructosa y manitol.

- 10 Para la reacción de carbodiimida (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D) es posible mezclar carbodiimida (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D) y preferentemente calentarlos conjuntamente, por ejemplo a temperaturas en el rango de 50 a 120°C, preferible 60 a 100 °C.

- 15 Para el caso en que se desea hacer reaccionar carbodiimida (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D) preferiblemente se seleccionan aquellas carbodiimidas que tienen al menos uno, preferible al menos dos grupos ubicados en los extremos, que puedan reaccionar con grupos hidroxilo. Ejemplos de grupos ubicados en los extremos particularmente bien adecuados son grupos carboxilo y grupos isocianato.

La reacción de carbodiimida (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D) pueden realizarse con o sin catalizador.

Es posible aislar y purificar el producto de reacción (B). Por ejemplo, puede separarse diol (D), triol (D) o poliol (D) no convertidos. Sin embargo, en una forma preferida de realización de la presente invención se prescinde de aislar y de purificar el producto de reacción (B) y éste se emplea opcionalmente con impurezas.

- 20 Carbodiimida (C) y diol (D) o triol (D) o poliol (D) pueden emplearse en cantidades estequiométricas. De esta manera es posible, por ejemplo, para el caso en que la carbodiimida (C) tenga dos grupos isocianato por molécula, hacerla reaccionar con dos moles de diol (D) o de triol (D) o de poliol (D).

En otra forma de realización se hacen reaccionar carbodiimida (C) y diol (D) o triol (D) o poliol (D) en proporción no estequiométrica entre sí y a continuación se purifica o se prescinde de la purificación.

- 25 El producto de reacción (B) contiene por lo regular al menos un grupo carbodiimida por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, para realizar el proceso de la invención la formulación acuosa empleada contiene al menos una carbodiimida (C). Las carbodiimidas (C) se describen previamente.

- 30 En una forma de realización de la presente invención, para realizar el proceso de la invención la formulación acuosa empleada contiene al menos un diol (D), triol (D) o poliol (D). Los dioles (D), trioles (D) y polioles (D) se describen previamente.

En una forma de realización de la presente invención se emplea al menos un producto de reacción (B), o sea en lugar de carbodiimida (C) o en lugar de diol, triol o poliol (D), o se emplea el producto de reacción (B) adicional a la carbodiimida (C) o adicionalmente al diol, triol o poliol (D), o se emplea el producto de reacción (B) adicional a la carbodiimida (C) y al diol, triol o poliol (D).

- 5 En una forma de realización de la presente invención, en la formulación acuosa que se emplea en el proceso de la invención se presentan conjuntamente carbodiimida (C) y opcionalmente diol (D) o triol (D) o poliol (D).

En una forma de realización de la presente invención se emplea al menos un producto de reacción (B) que puede obtenerse mediante reacción de al menos una carbodiimida (C), que contiene grupos isocianato, con dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o polietilenglicol.

- 10 En una forma de realización de la presente invención se emplea al menos un producto de reacción (B) que puede obtenerse mediante reacción de una carbodiimida polimérica, obtenible mediante policondensación de m-TMXDI o p-TMXDI o mezclas de m-TMXDI y p-TMXDI con 2 a 20, preferible hasta 15 y particularmente preferible hasta 10 grupos -N=C=N por mol, con polietilenglicol.

- 15 En una forma de realización de la presente invención la formulación acuosa contiene además al menos un pigmento (E).

Por pigmentos (E) en el contexto de la presente invención han de entenderse los colorantes orgánicos o inorgánicos prácticamente insolubles, dispersados en forma de partículas finas, según la definición en DIN 55944. Preferiblemente se selecciona al menos pigmento orgánico y/o pigmento metálico.

Los pigmentos orgánicos seleccionados a manera de ejemplo son

- 20 Monoazopigmentos: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 y 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;

Disazopigmentos: C.I. Pigment Orange 16, 34 y 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 y 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;

- 25 Pigmentos de antantrona: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

Pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Yellow 147 y 177; C.I. Pigment Violet 31;

Pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);

Pigmentos de quinacridona: C.I. Pigment Red 122, 202 y 206; C.I. Pigment Violet 19;

Pigmentos de quinoftalona: C.I. Pigment Yellow 138;

- 30 Pigmentos de dioxazina: C.I. Pigment Violet 23 y 37;

Pigmentos de flavantrona: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);

Pigmentos de indantrona: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) y 64 (C.I. Vat Blue 6);

Pigmentos de isoindolina: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 y 185;

- 35 Pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 y 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 y 185;

Pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);

Pigmentos de complejos metálicos: G.I. Pigment Yellow 117, 150 y 153; C.I. Pigment Green 8;

Pigmentos de perinona: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);

- 40 Pigmentos de perileno: C.I. Pigment Black 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (G.I. Vat Red 29) y 224; C.I. Pigment Violet 29;

Pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigment Green 7 y 36;

Pigmentos de pirantrona: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);

Pigmentos de tioindigo: C.I. Pigment Red 88 y 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);

5 Pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigment Black 1 (negro anilina); C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina); C.I. Pigment Brown 22.

Ejemplos de pigmentos particularmente preferidos son: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122 y 146, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3 y 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 y 43 y C.I. Pigment Green 7.

10 Otros pigmentos (E) adecuados son pigmentos metálicos como, por ejemplo, bronce oro, bronce plata, oropel. Además, también son adecuados pigmentos (E) que tienen diferentes colores dependiendo del ángulo de visión, como por ejemplo Colour Variable Pigments (pigmentos de color variable): Paliochrom, Variochrom así como pigmentos de cristal líquido con efectos especiales a base de fases de cristal líquido, colestérico, reticulado o altamente reticulado.

15 El diámetro promedio de pigmento (E) se encuentra usualmente en el rango de 20 nm a 1,5 µm, preferiblemente en el rango de 300 a 500 nm.

20 Para el caso en que el pigmento (E) se elige de los pigmentos con efectos se prefiere elegir pigmentos con efectos y con forma de plaquetas, por ejemplo con un diámetro promedio en el rango de 100 nm a 1,5 µm y un espesor en el rango de 20 nm a 200 nm, en cuyo caso el diámetro promedio es preferentemente al menos el doble de grande del grosor.

25 La formulación acuosa empleada para realizar el proceso de la invención puede contener además una o varias sustancias activas (F), adicionalmente o en lugar del pigmento (E). Sustancias activas (F) adecuadas pueden seleccionarse de retardantes de llama, fragancias, agentes eliminadores de insecticidas (insecticidas) y plastificantes. Como ejemplos de plastificantes particularmente preferidos pueden mencionarse compuestos de ésteres, seleccionados de los grupos de los ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o aromáticos esterificados con alcoholes y del ácido fosfórico esterificado al menos sencillamente con alcohol.

En una forma de realización de la presente invención los alcoholes son alcoholes de C₄-C₁₈, preferible alcoholes de C₆-C₁₄, ramificados o preferentemente no ramificados.

30 Ejemplos preferidos de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos completamente esterificados con alcohol son ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido melítico esterificados completamente con alcohol; a manera de ejemplo pueden mencionarse: ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-nonilo, ftalato de di-n-decilo, isoftalato de di-n-octilo, isoftalato de di-n-nonilo, isoftalato de di-n-decilo.

35 Ejemplos preferidos de ácidos di- o policarboxílicos esterificados completamente con alcohol de C₄-C₁₈ son, por ejemplo, adipato de di-n-butilo, adipato de diisobutilo, glutarato de di-n-butilo, glutarato de diisobutilo, succinato de di-n-butilo, succinato de diisobutilo así como mezclas de los compuestos previamente mencionados.

Ejemplos preferidos de ácidos esterificados al menos una vez con alcohol son alquil(de C₄-C₁₈) -di-aril(C₆-C₁₄)-fosfatos como fosfato de isodecildifenilo.

Otros ejemplos adecuados de plastificantes son, al menos, di- o polioles alifáticos o aromáticos esterificados una vez con ácido alquilcarboxílico de C₁-C₁₀.

40 Ejemplos preferidos de di- o polioles alifáticos o aromáticos esterificados al menos una vez con ácido alquilcarboxílico de C₁-C₁₀ es 2,2,4-trimetilpentan-1,3-diol-monoisobutirato.

45 Otros plastificantes adecuados son poliésteres que pueden obtenerse por policondensación de ácido dicarboxílico alifático y diol alifático o cicloalifático, por ejemplo ácido adípico o ácido succínico o 1,2-ciclohexandiol o 1,2- o 1,4-ciclohexandimetanol (como mezcla isomérica o como uno de los isómeros puros) y 1,2-propandiol, preferentemente con un M_w de 200 a 2.000 g/mol, y polipropilenglicolalquilfeniléter, preferentemente con un M_w de 450 a 5.000 g/mol.

Otros plastificantes adecuados son polipropilenglicoles eterificados con dos alcoholes diferentes con un peso molecular M_w en el rango de 400 a 800 g/mol, en cuyo caso preferentemente uno de los alcoholes puede ser un

alcohol, principalmente un alcohol de C₄-C₁₈ y el otro alcohol puede ser preferentemente un alcohol aromático, por ejemplo o-cresol, m-cresol, p-cresol y principalmente fenol.

Si se desea realizar un recubrimiento para impermeabilizar contra el agua o un recubrimiento llamado black-out (cubierta visual), como sustancia activa (F) pueden emplearse partículas sólidas negras o blancas como, por ejemplo, caolín, hollín o dióxido de titanio.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa empleada según la invención puede contener uno o varios adyuvantes (G). Los adyuvantes (G) pueden seleccionarse, por ejemplo, de agentes espesantes, solventes, humidificantes, antiespumantes, mejoradores de sensación al tacto, agentes dispersantes, agentes retenedores de agua, agentes anti-sedimentación y/o biocidas. Ejemplos de adyuvantes (G) adecuados se mencionan adelante.

En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas empleadas en el proceso de la invención contienen opcionalmente uno o varios materiales de microcápsulas (H), en el contexto de la presente invención también denominadas como microcápsulas o microcápsulas (H), y de hecho adicionalmente a o en lugar del pigmento (E).

Las microcápsulas contenidas según la invención son partículas con un núcleo de cápsula que se componen de manera preponderante en más de 95 % en peso, de material que acumula calor latente y de un polímero como pared de cápsula. El núcleo de cápsula es sólido o líquido dependiendo en tal caso de la temperatura. El tamaño promedio de partícula de las cápsulas (promedio Z por medio de dispersión de luz) es de 0,5 a 100 µm, preferible de 1 a 80 µm principalmente de 1 a 50 µm. La proporción de peso entre el núcleo de cápsula y la pared de la cápsula es en general de 50:50 a 95:5. Preferiblemente una proporción núcleo / pared de 70:30 a 93:7.

Los materiales acumuladores de calor latente son por definición sustancias que tienen una transición de fase en el rango de temperatura en el que debe tener lugar una transferencia de calor. Preferentemente, los materiales acumuladores de calor latente tienen una transición de fase sólido/líquido en el rango de temperatura de 0 a 70°C, principalmente de 10 a 50°C y muy particularmente preferible de 18 a 35°C, dependiendo de la aplicación deseada. Por lo regular el material acumulador de calor latente es una sustancia orgánica, preferiblemente lipofílica.

Como sustancias adecuadas deben nombrarse, por ejemplo:

- compuestos de hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos saturados o insaturados de C₁₅-C₄₀, que son ramificados o preferiblemente lineales, por ejemplo n-pentadecano (punto de fusión a 10°C), n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, particularmente preferible n-hexadecano con un punto de fusión a 18°C, n-octadecano con un punto de fusión a 28°C, n-eicosano con un punto de fusión a 35°C o parafinas con un punto de ablandamiento de 66 a 70°C,

- compuestos hidrocarburos aromáticos

- ácidos grasos saturados o insaturados de C₆-C₄₀ como ácido láurico, esteárico, oléico o behénico, preferiblemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico o láurico;

- alcoholes grasos así como los llamados oxoalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de α-olefinas y otras reacciones;

- aminas grasas de C₆-C₄₀, como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;

- ésteres como ésteres de alquilo de C₁-C₁₀ de ácidos grasos como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo así como preferiblemente sus mezclas eutécticas o cinamato de metilo;

- ceras naturales y sintéticas como ceras de ácido montánico, ceras de éster de montana, cera carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilenvinilo o ceras duras según el método Fischer-Tropsch;

- hidrocarburos halogenados.

Además, son adecuadas las mezclas de estas sustancias, siempre que el punto de fusión no se disminuya por fuera del rango deseado o que el calor de fusión de la mezcla sea demasiado bajo como para una aplicación práctica.

Por ejemplo, es ventajoso el uso de n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza de más de 80 % o de mezcla de alcanos tal como se producen como destilado industrial y que como tales son usuales en el comercio.

Además, puede ser ventajoso adicionar a las sustancias que forman el núcleo de las cápsulas compuestos que son solubles en las primeras a fin de impedir una reducción del punto de congelamiento que ocurre en parte en las sustancias no polares. De manera ventajosa se usan compuestos con un punto de fusión de 20 a 120 K superior que la propia sustancia de núcleo, tal como se describe en la US-A 5 456 852. Compuestos adecuados son ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas y compuestos de hidrocarburos alifáticos mencionados arriba como sustancias lipofílicas. Se adicionan en cantidades de 0,1 a 10 % en peso respecto del núcleo de la cápsula.

El material acumulador de calor latente se selecciona según el rango de temperatura en el que se desea la acumulación de calor.

Como polímero para la pared de la cápsula pueden usarse en principio los materiales libres de formaldehído conocidos para las microcápsulas para papeles de copia. De esta manera es posible, por ejemplo, encapsular en gelatina los materiales acumuladores de calor latente con otros polímeros según los métodos descritos en las GB-A 870476, US 2,800,457, US 3,041,289.

Los polímeros duroplásticos son los materiales de pared preferidos ya que son muy estables al envejecimiento. Por duroplásticos han de entenderse materiales de pared que debido al gran grado de reticulación no se ablandan, sino se descomponen a altas temperaturas. Materiales de pared duroplásticos adecuados son, por ejemplo, poliuretanos altamente reticulados así como metacrilatos poliméricos altamente reticulados.

Las resinas se usan como prepolímeros en los procesos conocidos para papeles para copias. El prepolímero aún es soluble en la fase acuosa y migra durante la policondensación a la interfase y envuelve las gotas de aceite. Los procesos para microencapsulación con resinas de formaldehído son de conocimiento común y se describen, por ejemplo, en las EP-A 0 562 344 y EP-A 0 974 394.

Las paredes de las cápsulas de poliuretano también se conocen de los papeles para copia. Las paredes de cápsula se generan mediante reacción de reactantes que tienen grupos NH_2 o grupos OH con di- y/o poliisocianatos. Isocianatos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de 2,4- y 2,6-toluideno. También pueden mencionarse poliisocianatos como derivados con estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Como reactantes se consideran: hidrazina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di- y poliaminas y aminoalcoholes. Tales métodos de poliadición interfacial se conocen, por ejemplo, de las US 4.021,595. EP-A 0 392 876 y EP-A 0 535 384.

Se prefieren microcápsulas cuya pared de cápsula sea un polímero de ácido metacrílico altamente reticulado. El grado de reticulación se logra en este caso con un contenido de agente de reticulación mayor o igual a 10 % en peso respecto de todo el polímero.

En las microcápsulas preferidas los polímeros que forman la pared se componen de 10 a 100 % en peso, preferentemente 30 a 95 % en peso de uno o varios ésteres alquílicos de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ del ácido acrílico y/o ácido metacrílico como monómero I. Además, los polímeros pueden contener, incorporados al polímero, hasta 80 % en peso, preferentemente 5 a 60 % en peso, principalmente 10 a 50 % en peso, de un monómero bi- o polifuncional como monómero II, el cual es insoluble en agua o es difícilmente soluble. Además, los polímeros pueden contener, incorporados al polímero, hasta 90 % en peso, preferentemente hasta 50 % en peso, principalmente hasta 30 % en peso de otros monómeros III.

Como monómeros I son adecuados los ésteres alquílicos de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ del ácido acrílico y/o metacrílico. Monómeros I particularmente preferidos son acrilatos de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y/o los correspondientes metacrilatos. Se prefieren acrilatos de iso-propilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo y los correspondientes metacrilatos. Además, puede mencionarse metacrilonitrilo. En general se prefieren los metacrilatos.

Monómeros II adecuados son monómeros bi- o polifuncionales que son insolubles o poco solubles en agua pero tienen una solubilidad desde buena hasta limitada en la sustancia lipofílica. Por baja solubilidad se entiende una solubilidad menor a 60 g/l a 20°C. Por monómeros bi- o polifuncionales se entienden compuestos, que tienen por lo menos 2 enlaces dobles etilénicamente no conjugados. Preferentemente se consideran monómeros de divinilo y polivinilo que producen una reticulación de la pared de cápsula durante la polimerización.

Monómeros bifuncionales preferidos son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, también los ésteres de dialilo y divinilo de estos dioles.

Monómeros preferidos de divinilo son diacrilato de etandiol, divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metacrilamida de metalilo y metacrilato de alilo. Particularmente se prefieren diacrilatos de propandiol, butandiol, pentandiol y hexandiol o los correspondientes metacrilatos.

5 Monómeros de polivinilo preferidos son triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, éter trialilo de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol.

Como monómeros III se consideran otros monómeros, se prefieren monómeros IIIa como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

10 Particularmente se prefieren monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico, anhídrido maléico, N-vinilpirrolidona, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico. Además, pueden mencionarse principalmente acrilamida de N-metilol, metacrilamida de N-metilol, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

15 Según otra forma preferida de realización, los polímeros que forman una pared se forman de 30 a 90 % en peso de ácido metacrílico, 10 a 70 % en peso de un éster alquílico del ácido (met)acrílico, preferible metacrilato de metilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de ciclohexilo, y 0 a 40 % en peso de otros monómeros insaturados etilénicamente. Estos monómeros insaturados etilénicamente pueden ser los monómeros I, II o III hasta ahora no mencionados para esta forma de realización. Puesto que por lo regular éstos no tienen un efecto esencial en las microcápsulas formadas de esta forma de realización, su contenido es preferiblemente < 20 % en peso principalmente <10 % en peso. Microcápsulas de este tipo se describen en la EP-A-1 251 954, a la cual se hace referencia expresamente.

20 Las microcápsulas (H) adecuadas para la utilización según la invención pueden prepararse mediante una, así llamada, polimerización in situ.

25 Microcápsulas (H) preferidas de la invención así como su producción es conocida de EP-A 0 457 154, DE-A 101 39 171, DE-A 102 30 581 y EP-A 1 321 182, a la cual se hace referencia expresamente. De esta manera se producen las microcápsulas de una manera que a partir de los monómeros, de un iniciador de radicales libres, de al menos un coloide protector y de la sustancia lipofílica a encapsularse se produce una emulsión estable aceite en agua, en la que están presentes como fase dispersa. La polimerización de los monómeros arranca después mediante calentamiento y se controla mediante aumento adicional de la temperatura, en cuyo caso los polímeros generados forman la pared de la cápsula, la cual envuelve la sustancia lipofílica.

30 Por lo regular se realiza la polimerización a 20 a 100°C, preferentemente a 40 a 80°C. La temperatura de dispersión y de polimerización debe encontrarse, por supuesto, por encima de la temperatura de fusión de las sustancias lipofílicas.

35 Después de alcanzar la temperatura final, la polimerización todavía continúa convenientemente por un tiempo aproximado de 2 horas con el fin de reducir los contenidos de monómeros residuales. Después de la propia reacción de polimerización a una conversión de 90 a 99 % en peso por lo regular es ventajoso liberar en gran medida los portadores de olor como los monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede lograrse de una manera conocida per se de manera física mediante remoción por destilación (principalmente por destilación con vapor de agua) o por arrastre con un gas inerte. Además, puede suceder químicamente tal como se describe en la WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización iniciada por un proceso redox tal como se describe en las DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y DE-A 44 35 422.

40 De esta manera pueden prepararse microcápsulas (H) con un diámetro promedio en el rango de 0,5 a 100 µm, en cuyo caso es posible ajustar los diámetros de partículas de una manera conocida per se mediante la fuerza de corte, la velocidad de agitación, el coloide de protección y su concentración.

45 Los coloides de protección son polímeros solubles en agua puesto que éstos reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m máximo a 45 hasta 70 mN/m y de esta manera garantizan la formación de paredes de cápsula cerradas así como forman microcápsulas preferiblemente con tamaños de partícula entre 1 y 30 µm, preferentemente 2 y 10 µm.

50 Por lo regular se producen microcápsulas (H) en presencia de al menos un coloide de protección orgánico que puede ser aniónico o neutral. También pueden emplearse conjuntamente coloides aniónicos y no iónicos. Preferiblemente se usan coloides de protección inorgánicos opcionalmente en mezcla con coloides de protección orgánicos o coloides de protección no iónicos.

Los coloides de protección orgánicos neutrales son derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona,

gelatina, goma arábica, xantano, alginato de sodio, caseína, polietilenglicoles, preferiblemente alcohol polivinílico y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado así como metilhidroxipropilcelulosa.

- 5 Como coloides de protección son adecuados poli(ácido metacrílico), los copolímeros del acrilato y del metacrilato de sulfoetilo, acrilatos y metacrilatos de sulfopropilo, de la N-(sulfoetil)-maleinimida, de los ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico así como del ácido vinilsulfónico.

Coloides de protección aniónicos preferidos son ácido naftalinsulfónico y condensados de ácido naftalinsulfónico – formaldehído así como, ante todo, poli(ácido acrílico) y condensados de ácido fenolsulfónico – formaldehído.

Los coloides de protección aniónicos y no iónicos se emplean por lo regular en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, respecto de la fase acuosa de la emulsión.

- 10 Se prefieren coloides de protección orgánicos, los llamados sistemas Pickering que hacen posible una estabilización por partículas sólidas muy finas y son insolubles en agua, pero son dispersables o son insolubles y no dispersables en agua pero son humedecibles por la sustancia lipofílica.

Su modo de acción y su empleo se describen en EP-A 1 029 018 y en EP-A 1 321 182, a cuyos contenidos se hace referencia de manera expresa.

- 15 En tal caso, un sistema Pickering puede componerse de partículas sólidas solas o adicionalmente de adyuvantes que mejoran la capacidad de las partículas de dispersarse en agua o la capacidad de las partículas de humedecerse por la fase lipofílica.

- 20 Las partículas inorgánicas sólidas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, cinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Pueden mencionarse hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de cinc. También pueden mencionarse silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcita. Particularmente se prefieren ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato tricálcico.

- 25 Los sistemas Pickering pueden adicionarse primero tanto a las fases de agua, como también a la emulsión revuelta de aceite en agua. Algunas partículas finas, sólidas se producen por una precipitación tal como se describe en la EP-A-1 029 018, así como en la EP-A-1 321 182.

- 30 Los ácidos silícicos altamente dispersas pueden dispersarse como partículas sólidas, finas. Pero también es posible usar las llamadas dispersiones coloidales de ácido silícico en agua. Las dispersiones coloidales son mezclas alcalinas, acuosas de ácido silícico. En el rango de pH alcalino las partículas se hinchan y son estables en agua. Para un uso de estas dispersiones como sistema Pickering es ventajoso si el valor de pH de la emulsión aceite en agua se ajusta a pH 2 a 7 con un ácido.

Los coloides de protección inorgánicos por lo regular se emplean en cantidades de 0,5 a 15 %, en peso respecto de la fase de agua.

- 35 En general los coloides orgánicos neutrales se emplean en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,5 a 10 % en peso, respecto de la fase de agua.

Las condiciones de dispersión para la preparación de la emulsión estable aceite en agua se seleccionan preferentemente de una manera conocida per se de tal modo que las gotas de aceite tienen el tamaño de las microcápsulas deseadas.

- 40 Las dispersiones de microcápsulas obtenidas por polimerización dan lugar en caso de secamiento por aspersión a un polvo de cápsula con buena capacidad de fluir. El secamiento por aspersión de la dispersión de microcápsulas puede efectuarse de manera usual. En general se procede de tal manera que la temperatura de entrada de la corriente de aire caliente se encuentre en el rango de 100 a 200°C, preferentemente 120 a 160°C, y la temperatura de salida de la corriente de aire caliente se encuentra en el rango de 30 a 90°C, preferentemente 60 a 80°C. La aspersión de la dispersión acuosa del polímero en la corriente de aire caliente puede por ejemplo por medio de una boquilla de uno o varios materiales o por medio de un disco rotante. El polvo polimérico se precipita normalmente por medio de ciclones o separadores de filtro. La dispersión acuosa del polímero aspergida y la corriente de aire caliente se conducen preferentemente en paralelo.

- 50 Opcionalmente se adicionan adyuvantes de aspersión al secamiento por aspersión a fin de facilitar el secamiento por aspersión, o de ajustar determinadas propiedades del polvo, por ejemplo poco polvo, capacidad de fluir o capacidad mejorada de redispersarse. Para el experto en la materia son corrientes una gran cantidad de agentes de

aspersión. Ejemplos de estos se encuentran en DE-A 19629525, DE-A 19629526, DE-A 2214410, DE-A 2445813, EP-A 407889 o EP-A 784449. Adyuvantes de aspersión ventajosos son, por ejemplo, polímeros solubles en agua del tipo del alcohol polivinílico o poliácetatos de vinilo parcialmente hidrolizados, derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de la vinilpirrolidona, gelatina, preferible alcohol polivinílico y poliácetatos de vinilo parcialmente hidrolizados así como metilhidroxipropilcelulosa.

El proceso de la invención puede realizarse en aparatos o máquinas corrientes. De esta manera el sustrato puede impregnarse, por ejemplo, con la formulación acuosa. Además, es posible asperger la formulación acuosa, recubrirla con raspador o aplicarla con ayuda de un raspador de aire.

Si se desea tratar sustratos textiles, (textiles), se prefiere fulardeo. Fulardeos adecuados contienen como elemento esencial dos rodillos que se comprimen entre sí a través de los cuales se conduce el textil. Por encima de los rodillos se introduce la formulación acuosa y humedece el textil. Mediante la presión se estruja el textil y se garantiza una capa constante.

En otra forma de realización el textil se conduce por un rodillo deflector a través de una tina con la formulación acuosa. A continuación la formulación acuosa en exceso se exprime por un par de rodillos que están montados por encima de la formulación acuosa y se garantiza una capa constante.

En una forma de realización de la presente invención, después de tratar el sustrato con formulación acuosa es posible tratarlo térmicamente, en uno o varios pasos de tratamiento. Por ejemplo, puede secarse térmicamente y/o fijarse térmicamente a temperaturas de 70 a 120°C por un lapso de tiempo de 30 segundos hasta 30 minutos y/o fijarse, opcionalmente después de secarse, a temperaturas de 140°C a 200°C por un lapso de tiempo de 30 segundos a 15 minutos.

Después de realizar el proceso de la invención se obtienen sustratos recubiertos, preferible impresos, preferible sustratos flexibles y particularmente preferidos sustratos textiles con todas las propiedades ventajosas, principalmente baja tendencia a agrisarse, y los cuales no disocian formaldehído. Los sustratos obtenibles de acuerdo con el proceso de la invención también son objeto de la presente invención y también se denominan como sustratos de la invención. Los sustratos de la invención contienen productos de reacción de carbodiimida (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D) empleados.

Otros objetos de la presente invención son formulaciones acuosas que contienen

(A) al menos un aglutinante a base de acrilato que no contiene incorporados al polímero monómeros que puedan disociar por mol un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 a 250°C,

(B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida (C), que tiene al menos un grupo ubicado en el extremo, con al menos un diol, triol o poliol (D), o

(C) al menos una carbodiimida que tiene al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato,

(D) al menos un diol, triol o poliol o

(E) opcionalmente al menos un pigmento,

(F) opcionalmente al menos una sustancia activa,

(G) opcionalmente al menos un adyuvante,

(H) opcionalmente al menos un material de microcápsula.

Las formulaciones acuosas de la invención pueden ser, por ejemplo, líquidos de teñido, líquidos de recubrimiento o líquidos de acabado y preferiblemente pastas de impresión.

Aglutinantes (A), productos de reacción (B), carbodiimidas (C) que tienen al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, dioles (D), trioles (D) o polioles (D), sustancias activas (F), materiales de microcápsula (H) y pigmentos (E) se han descrito previamente.

Si se desea emplear tales formulaciones acuosas de la invención que contengan uno o varios pigmentos (E), entonces se prefiere que el pigmento (E) se emplee en forma de una, así llamada, preparación de pigmento.

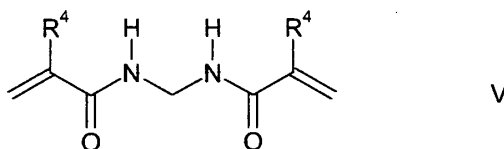
Preparaciones de pigmento en el contexto de la presente invención pueden prepararse mezclando intensamente uno o varios pigmentos (E) con un agente de dispersión. Como agentes de dispersión son adecuados, por ejemplo, surfactantes, principalmente surfactantes no iónicos como, por ejemplo, alcoholes grasos de C₁₀-C₃₀ poli-etoxilados u oxoalcoholes de C₁₁-C₃₁ poli-etoxilados.

- 5 Por adyuvantes (G) han de entenderse agentes espesantes (espesantes), solventes, antiespumantes, hidratantes, mejoradores de sensación al tacto, agentes de dispersión, emulsionantes, retenedores de agua, agentes anti-precipitantes y/o biocidas. Adyuvantes preferidos son espesantes y antiespumantes.

10 Formulaciones acuosas según la invención pueden contener, por ejemplo, uno o más espesantes naturales o preferentemente uno o varios espesantes sintéticos. Los espesantes naturales son aquellos espesantes que son productos naturales o que pueden obtenerse mediante procesamiento, como por ejemplo operaciones de purificación, principalmente extracción, de productos naturales. Ejemplos de espesantes naturales inorgánicos son filosilicatos como, por ejemplo, bentonita. Ejemplos de espesantes naturales orgánicos son preferentemente proteínas como, por ejemplo, caseína o preferiblemente polisacáridos. Espesantes naturales particularmente preferidos se seleccionan de agar-agar, carrageno, goma arábiga, alginatos como, por ejemplo, alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de amonio, alginato de calcio y alginato de propilenglicol, pectinas, poliosas, harina de algarrobo – pulpa (carob) y dextrinas.

20 Se prefiere el empleo de espesantes sintéticos que se seleccionan en general de soluciones líquidas de polímeros sintéticos, principalmente acrilatos, en aceite blanco, por ejemplo, o como soluciones acuosas. Los polímeros sintéticos empleados como espesantes contienen grupos ácidos que se neutralizan totalmente o hasta cierto porcentaje con amoníaco. Durante el proceso de fijación se libera amoníaco, por lo cual el valor de pH se reduce y empieza la propia fijación. La reducción del valor de pH necesaria para la fijación puede efectuarse de manera alternativa adicionando ácidos no volátiles como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido málico. Igualmente son adecuados el fosfato de di-amonio y el fosfato de sodio-di-amonio.

25 Espesantes sintéticos muy particularmente preferidos se seleccionan de copolímeros de 85 a 95 % en peso de ácido acrílico, 4 a 14 % en peso de acrilamida y 0,01 hasta máximo 1 % en peso del derivado de (met)acrilamida de la fórmula V



30 o 0,01 a máximo 1 % en peso de bis-(met)acrilato de etilenglicol o propilenglicol con pesos moleculares M_w en el rango de 100.000 a 2.000.000 g/mol, en los cuales los residuos R⁴ pueden ser diferentes o iguales y pueden significar metilo o hidrógeno.

Las formulaciones acuosas según la invención, pueden contener uno o varios solventes por los cuales, en el contexto de la presente invención, han de entenderse solventes orgánicos como, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol.

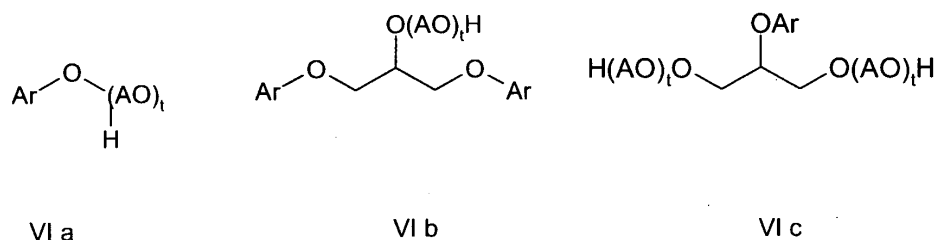
35 Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios antiespumantes, antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes que contienen silicio como, por ejemplo, aquellos de la fórmula HO-(CH₂)₃-Si(CH₃)[OSi(CH₃)₃]₂ y HO-(CH₂)₃-Si(CH₃)[OSi(CH₃)₃][OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₃], no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y principalmente óxido de etileno. También son adecuados antiespumantes libres de silicio como, por ejemplo, alcoholes poli-alcoxilados, por ejemplo alcoholes grasos alcoxilados, preferiblemente alcanoles de C₁₀-C₂₀, preferentemente no ramificados, alcanoles de C₁₀-C₂₀ no ramificados y 2-etilhexan-1-ol, etoxilados de 2 a 50 veces. Otros antiespumantes adecuados son ésteres alquílicos de C₈-C₂₀ de ácido graso, preferiblemente ésteres alquílicos de C₁₀-C₂₀ de ácido esteárico, en los que alquilo de C₈-C₂₀, preferiblemente alquilo de C₁₀-C₂₀ puede ser no ramificado o ramificado. Otros antiespumantes son ésteres trialquilo de ácido fosfórico, como por ejemplo fosfato de triisobutilo.

45 Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener, por ejemplo, uno o varios agentes humidificantes, preferiblemente humidificantes poco espumosos ya que la formación de espuma puede perjudicar la calidad del tratamiento por la formación de desigualdades. Como humidificantes se emplean, por ejemplo: productos de etoxilación y/o propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros en bloque de óxido de propileno – óxido de etileno, alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, además etoxilados de ácido oléico o alquilfenoles, étersulfatos de alquilfenol, poliglicósidos de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo, fosfatos de alquilo, o fosfatos de alquilfenilo.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener además uno o varios mejoradores de sensación al tacto que usualmente se seleccionan de siliconas, principalmente polidimetilsiloxanos, y de ésteres de ácido graso.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios agentes de dispersión. Ejemplos de agentes de dispersión adecuados son éteres de poliglicol sustituidos con arilo o alquilo, además sustancias que se describen en US 4,218,218, y homólogos donde y (de las fórmulas de US 4,218,218) se encuentra en el rango de 10 a 37.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios emulsionantes. Emulsionantes adecuados pueden ser catiónicos, aniónicos o preferiblemente no iónicos. Ejemplos de emulsionantes no iónicos son, por ejemplo, alcoholes grasos, oxoalcoholes y principalmente éteres de arilpoliglicol, mono- o poli-alcoxilados, preferiblemente propoxilados y principalmente poli-etoxilados, por ejemplo de 3 a 100 veces, por ejemplo de la fórmula VI a a VI c:



Aquí las variables se definen tal como sigue:

Ar: es, diferente o igual, arilo de C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, naftilo o fenantrilo, sin sustituir o mono- o poli-sustituido, principalmente con alquilo de C₁-C₄, ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, o con alquilarilo, por ejemplo estirilo; los residuos de fenilo sustituidos están sustituidos respectivamente con alquilo de C₁-C₄ en posición 2,6 o en posición 2,4,6.

t es, diferente o preferentemente igual y se selecciona de números en el rango de 1 a 100, preferible de 2 a 50 y particularmente preferible de 3 a 20.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios agentes retenedores de agua. Un ejemplo de agente retenedor de agua adecuado es urea.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios biocidas. Biocidas adecuados se encuentra comercialmente disponible, por ejemplo, de las marcas Proxel. A manera de ejemplo pueden mencionarse: 1,2-benzisotiazolin-3-ona ("BIT") (comercialmente disponible como marcas Proxel® de la empresa Avecia Lim.) y sus sales metálicas; otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT").

Ejemplos de agentes anti-sedimentación adecuados son silicatos y ácidos silícicos, por ejemplo con un diámetro promedio de partícula (principalmente diámetro de partícula secundario) en el rango de 10 a 500 nm, principalmente geles de sílice pirogénicos. Geles de sílice pirogénicos adecuados se encuentran disponibles comercialmente como marcas Aerosil®.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener como adyuvante (G), principalmente cuando se requieran para recubrir, uno o varios agentes espumantes, por ejemplo sales de amonio de ácidos grasos, preferiblemente estearato de amonio.

Aquí es posible que un adyuvante (G) asuma varias funciones. Por ejemplo, alcoholes grasos polietoxilados, como por ejemplo n-C₁₈H₃₇O(CH₂CH₂O)₁₅H pueden actuar simultáneamente como agente humidificante, emulsionante y de dispersión con poca espuma.

En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas según la invención contienen 1 a 15 % en peso, preferible 1,5 a 10 % en peso, particularmente preferible 2 a 5 % en peso de aglutinante (A). Esta forma de realización se prefiere cuando se desee que la formulación acuosa de la invención actúe como pasta de impresión para un proceso de impresión de sustratos. En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen 10 a 25 % en peso, preferible 12 a 20 % en peso de aglutinante (A). Esta forma de realización se prefiere cuando se desee que la formulación acuosa de la invención actúe para un proceso de recubrimiento de sustratos.

En otra forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen 0,5 hasta 15 % en peso, preferible hasta 5 % en peso de aglutinante (A). Esta forma de realización se prefiere cuando se desee que la formulación acuosa de la invención actúe como líquido para un proceso de teñido de sustratos.

- 5 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas según la invención contienen además 0,1 hasta 15 % en peso, preferible 0,9 hasta 6 % en peso de productos de reacción (B) o 0,1 hasta 15 % en peso, preferible 0,2 hasta 6 % en peso de carbodiimida (C), que tiene al menos un grupo ubicado en los extremos seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, de cero hasta 3 % en peso, preferible de 0,1 hasta 2,5 % en peso de diol (D), triol (D) o poliol (D), de cero hasta 10 % en peso, preferible de 0,05 hasta 3 % en peso de pigmento (E), de cero hasta un total de 10 % en peso, preferiblemente hasta 6 % en peso de adyuvante(s) (G), de
10 de cero hasta 60 % en peso, preferible al menos 2 % en peso y particularmente preferible de 10 hasta 60 % en peso de material de microcápsula (H). Aquí los datos en % en peso se refieren respectivamente a toda la formulación acuosa de la invención. Los datos de cantidades para el aglutinante (A) u otros componentes de la formulación acuosa de la invención se refieren respectivamente al contenido de sólidos del aglutinante (A), etc.

Las formulaciones acuosas según la invención contienen además agua.

- 15 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas según la invención comprenden un contenido de agua en el rango de 60 hasta 95 % en peso, preferible de 80 hasta 95 % en peso. Esta forma de realización se prefiere cuando se desea que la formulación acuosa de la invención actúe como pasta de impresión para un proceso de teñido de sustratos.

- 20 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agua en el rango de 20 hasta 80 % en peso, preferible de 30 hasta 70 % en peso. Esta forma de realización se prefiere cuando se desee que la formulación acuosa de la invención actúe para un proceso de recubrimiento de sustratos.

- 25 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agua en el rango de 90 hasta 98 % en peso. Esta forma de realización se prefiere cuando se desee que la formulación acuosa de la invención actúe como líquido para un proceso de teñido de sustratos.

- En una forma de realización de la presente invención la formulación acuosa de la invención a 23°C tiene una viscosidad dinámica en el rango de 10 hasta 100 dPa.s, preferible de 20 hasta 30 dPa.s, determinada, por ejemplo, mediante viscosimetría de rotación; por ejemplo, con un viscosímetro Haake. El rango de viscosidad mencionado previamente es válido principalmente cuando la formulación acuosa de la invención es una pasta de impresión.

- 30 En otra forma de realización de la presente invención la formulación acuosa de la invención es un líquido para teñir.

- Los líquidos para teñir de la invención contienen al menos un aglutinante (A), al menos una carbodiimida (C), al menos un diol (D), triol (D) o poliol (D), preferentemente al menos un pigmento (E) y/o al menos una sustancia activa (F) y opcionalmente uno o varios adyuvantes (G) y/u opcionalmente al menos un material de microcápsula (H). Aquí el (los) adyuvante(s) (G) pueden seleccionarse entre el (los) adyuvante(s) (G) previamente mencionados. Sin
35 embargo, el líquido de teñido preferentemente no contiene agentes espesantes.

Tejidos textiles, hilos, filamentos, géneros de punto o fieltros secados, tal como se usan en el teñido continuo con pigmentos, contienen una gran cantidad de aire. Por lo tanto, para realizar el proceso de teñido con pigmento es ventajoso emplear deaeradores. Estos de basan, por ejemplo, en copolímeros de poliétersiloxano. Pueden estar contenidos en cantidades de 0,01 hasta 2 g/l en el líquido de teñido de la invención.

- 40 Además, los líquidos de teñido de la invención pueden contener agentes de anti-migración. Agentes de antimigración adecuados son, por ejemplo, copolímeros en bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno con pesos moleculares M_n en el rango de 500 hasta 5000 g/mol, preferible de 800 hasta 2000 g/mol

- Además, a los líquidos de teñido de la invención pueden añadirse como aditivo uno o varios mejoradores de sensación al tacto. Estos son preferentemente polisiloxanos o ceras. Los polisiloxanos tienen en tal caso la ventaja
45 de la permanencia, mientras que las ceras se remueven lentamente durante el uso.

- Los líquidos de teñido de la invención tienen usualmente un valor de pH débilmente ácido, preferentemente en el rango de 4 hasta 6,5, o un valor de pH débilmente alcalino, por ejemplo en el rango de 7,1 hasta 9,5, ajustado por ejemplo con amoníaco. Las tensiones superficiales de los líquidos de teñido de la invención se ajustan de tal manera que es posible un humedecimiento del artículo. Son adecuadas, por ejemplo, tensiones superficiales de menos de
50 50 mN/m a 23°C.

En una forma de realización de la presente invención, el líquido de tñido de la invención por litro, contiene además de aglutinante (A), producto de reacción (B) o carbodiimida (C) y diol (D), triol (D) o poliol (D), 0 hasta 100 g, preferible 0,1 hasta 10 g de agente de humedecimiento, 0 hasta 100 g, preferible 0,1 hasta 10 g de antiespumante, 0 hasta 100 g, preferible 1 hasta 50 g de agente antimigración, 0,5 hasta 25 g, preferible 1 hasta 12 g de pigmento (E).

- 5 En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa de la invención a 23°C tiene una viscosidad dinámica en el rango por debajo de 100 mPa.s, medida a 20°C. El valor límite de viscosidad previamente mencionado es válido principalmente cuando la formulación acuosa de la invención es un líquido de tñido.

Las formulaciones acuosas según la invención son particularmente adecuadas para realizar el proceso de la invención. Además muestran una estabilidad al almacenamiento y estabilidad al corte particularmente buenas.

- 10 Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de las formulaciones acuosas de la invención. El método de la invención para preparar las formulaciones de la invención se logra mezclando, principalmente revolviendo

(A) al menos un aglutinantes a base de acrilato que no contiene incorporados al polímero comonomeros que puedan disociar por mol un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 hasta 250°C,

- 15 (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida (C), que tienen al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D) o

(C) al menos una carbodiimida que tiene al menos un grupo ubicado en el extremo seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, y

(D) al menos un diol, triol o poliol,

- 20 (E) opcionalmente al menos un pigmento,

(F) opcionalmente al menos una sustancia activa,

(G) opcionalmente al menos un adyuvante,

(H) opcionalmente al menos un material de microcápsula

y opcionalmente completando con agua.

- 25 La secuencia de la adición de los componentes (A) hasta (G) puede elegirse libremente. Si como adyuvante (G) se emplean uno o varios agentes espesantes, entonces se prefiere adicionar el o los agentes espesantes de último o inmediatamente antes de completar con agua.

El método de la invención para preparar las formulaciones de la invención puede realizarse en cualquier recipiente.

- 30 Si como adyuvante (G) se desea emplear uno o varios agentes espesantes, entonces se prefiere mezclar con un mezclador de alta velocidad, por ejemplo un Ultra-Thurax.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Nota preliminar:

El contenido de formaldehído libre (disociado) se determinó respectivamente según Law 112 y de acuerdo con métodos AATCC 112 (EN ISO 14 184, partes 1 y 2), DIN EN ISO 14184-1 y DIN EN ISO 14184-2.

- 35 1. Preparación de aglutinantes (A) y productos de reacción (B)

La distribución de diámetros de partícula de los copolímeros dispersados o emulsionados se determinó mediante Coulter Counter de la empresa Malvern según ISO 13321. Las viscosidades dinámicas se determinaron siempre con un viscosímetro Brookfield según DIN 51562-1 hasta 4.

1.1. Preparación de aglutinante (A.1)

- 40 Se prepararon las siguientes mezclas:

Mezcla I.1.1:

277 g de agua desionizada

17,9 g de solución acuosa de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$ al 28 % en peso, 244 g de acrilato de n-butilo, 132 g de estireno, 8 g de ácido acrílico recién destilado,

5 16 g de metacrilato de glicidilo.

Mezcla I.1.2: 4,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 100 ml de agua desionizada

10 En un tanque de 5 L con mezclador, suministro de nitrógeno y tres dispositivos de dosificación se cargó una suspensión que contenía 160 ml de agua desionizada y 9,1 g de semilla de poliestireno (diámetro promedio 30 nm, suspensión en agua al 33 % en peso) y 0,8 g de pirofosfato de sodio. Por la suspensión se condujo nitrógeno durante un lapso de tiempo de una hora. A continuación se calentó la mezcla a 80°C.

Después se inició simultáneamente con la adición de la mezcla I.1.1 y la mezcla I.1.2. La mezcla I.1.1 se adicionó durante 3 horas, la mezcla I.1.2 durante 3 horas 15 minutos. Durante la adición se mantuvo la temperatura a 80°C.

15 Después de finalizar la adición se revolvió todavía por 30 minutos a 80°C y a continuación para desodorizar se dosificaron simultáneamente una solución de 2 g de hidroperóxido de ter.-butilo (70 % en peso en agua) en 23 ml de agua destilada y una solución de 2 g de bisulfito de acetona en 23,5 ml de agua destilada durante un lapso de tiempo de 90 minutos. A continuación se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó una mezcla de 0,5 g 20 % en peso de solución de 1,2-benzisotiazolin-3-ona en propilenglicol y 10 ml de agua destilada y siguió revolviéndose por 10 minutos. A continuación, la dispersión obtenible de esta manera se filtró por una red de 125 μm . La duración de la filtración fue de 4 minutos. De esta manera se removieron aproximadamente 2 g de material coagulado.

20 Se obtuvo una dispersión acuosa de aglutinante (A.1). El contenido de sólidos fue de 39,4 % en peso, la viscosidad dinámica fue de 30 mPa.s y el valor de pH 3,8. Distribución de diámetros de partícula: máximo a 157 nm.

I.2 Preparación de aglutinante (A.2)

Se prepararon las siguientes mezclas:

Mezcla I.2.1:

25 203 g de agua desionizada

17,9 g de solución acuosa de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$ al 28 % en peso

245,2 g de acrilato de n-butilo, 134,8 g de estireno, 20 g de ácido acrílico recién destilado.

Mezcla I.2.2: 0,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 80 ml de agua desionizada

Mezcla I.2.3: 0,4 g de $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ en 80 ml de agua desionizada

30 En un tanque de 5 L con mezclador, suministro de nitrógeno y tres dispositivos de dosificación se cargó una suspensión que contenía 160 ml de agua desionizada y 9,1 g de semilla de poliestireno (diámetro promedio 30 nm, suspensión en agua al 33 %). Por la suspensión se condujo nitrógeno durante un lapso de tiempo de una hora. A continuación se calentó la mezcla a 75°C.

35 Después, simultáneamente se inició con la adición de mezcla I.2.1, mezcla I.2.2 y mezcla I.2.3. La mezcla I.2.1 se adicionó durante 3 horas, la mezcla I.2.2 y la mezcla I.2.3 durante 3 horas y 15 minutos. Durante la adición se mantuvo la temperatura en 75°C.

40 Después de finalizar la adición se revolvió todavía por 30 minutos a 75°C y después para desodorizar se dosificaron simultáneamente una solución de 2 g de hidroperóxido de ter.-butilo (70 % en peso en agua) en 23 ml de agua destilada y una solución de 2 g de bisulfito de acetona en 23,5 ml de agua destilada durante un lapso de tiempo de 90 minutos.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó una mezcla de 0,5 g de solución de 1,2-benzisotiazolin-3-ona en propilenglicol al 20 % en peso y 10 ml de agua destilada y siguió revolviéndose por 10 minutos.

Después con aproximadamente 4 g de amoníaco acuoso al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 5.

A continuación la dispersión obtenida de esta manera se filtró por una red de 125 μm . La duración de filtración fue de 4 minutos. De esta manera se removieron aproximadamente 2 g de material coagulado.

- 5 Se obtuvo una dispersión acuosa de aglutinante (A.2). El contenido de sólidos fue de 38,6 % en peso, la viscosidad dinámica fue de 45 mPa.s. La distribución de diámetros de partícula: máximo a 156 nm.

I.3 Preparación de aglutinante (A.3)

Se prepararon las siguientes mezclas:

Mezcla I.3.1:

203 g de agua desionizada

- 10 17,9 g de solución acuosa de $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$ al 28 % en peso

245,2 g de acrilato de n-butilo, 114,8 g de estireno, 20 g de ácido acrílico recién destilado,

20 g de acrilato de 2-hidroxietilo.

Mezcla I.3.2: 0,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 80 ml de agua desionizada

Mezcla I.3.3: 0,4 g de $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$ en 80 ml de agua desionizada

- 15 En un tanque de 5 L con mezclador, suministro de nitrógeno y tres dispositivos de dosificación se cargó una suspensión que contenía 160 ml de agua desionizada y 9,1 g de semilla de poliestireno (diámetro promedio 30 nm, suspensión en agua al 33 % en peso). Se condujo nitrógeno a través de la suspensión durante un lapso de tiempo de una hora. A continuación se calentó la mezcla a 75°C.

- 20 Después se inició simultáneamente con la adición de la mezcla I.3.1, mezcla I.3.2 y mezcla I.3.3. La mezcla I.3.1 se adicionó durante 3 horas, la mezcla I.3.2 y mezcla I.3.3 durante 3 horas 15 minutos. Durante la adición la temperatura se mantuvo en 75°C.

- 25 Después del finalizar la adición se revolvió todavía por 30 minutos a 75°C y a continuación para desodorar se dosificaron simultáneamente una solución de 2 g de hidroperóxido de ter.-butilo (70 % en peso en agua) en 23 ml de agua destilada y una solución de 2 g de bisulfito de acetona en 23,5 ml de agua destilada durante un lapso de tiempo de 90 minutos.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó una mezcla de 0,5 g de solución al 20 % en peso de 1,2-benzisotiazolin-3-ona en propilenglicol y 10 ml de agua destilada y siguió revolviéndose por 10 minutos.

Después se ajustó un pH de 4,9 con aproximadamente 4 g de amoníaco acuoso al 25 % en peso.

- 30 A continuación la dispersión así obtenible se filtró por una red de 125 μm . La duración de filtración fue de 4 minutos. De esta manera se removieron 2 g de material coagulado.

Se obtuvo una dispersión acuosa de aglutinante (A.3). El contenido de sólidos fue de 40,6 % en peso, la viscosidad dinámica fue de 400 mPa.s. La distribución de diámetros de partícula: máximo a 190 nm.

I.4 Preparación de aglutinante de comparación (V-A.4)

Se prepararon las siguientes mezclas:

- 35 Mezcla I.4.1:

403 g de agua desionizada

34,4 g de solución acuosa al 28 % en peso de $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$

486 g de acrilato de n-butilo, 96 g de acrilonitrilo, 6 g de ácido acrílico recién destilado,

12 g de N-metilolmetacrilamida disuelta en 68 g de agua.

Mezcla I.4.2: 3,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 100 ml de agua desionizada

5 En un tanque de 5 L con mezclador, suministro de nitrógeno y tres dispositivos de dosificación se cargó una emulsión compuesta de 285 ml de agua desionizada, 55 g de la mezcla I.4.1 y 5 g de la mezcla I.4.2. Se condujo nitrógeno a través de la emulsión durante un lapso de tiempo de una hora. A continuación se calentó la mezcla a 85°C.

Después se inició simultáneamente con la adición de los residuos de mezcla I.4.1 y mezcla I.4.2. La mezcla I.4.1 se adicionó durante 3 horas, la mezcla I.4.2 durante 3 horas 15 minutos. Durante la adición se mantuvo la temperatura a 85°C.

10 Después del finalizar la adición siguió revolviéndose aún por 30 minutos a 85°C y a continuación para desodorizar se dosificaron simultáneamente una solución de 1,8 g de hidroperóxido de ter.-butilo (70 % en peso en agua) en 21 ml de agua destilada y una solución de 2 g $\text{HO}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ en 25 ml de agua destilada durante un lapso de tiempo de 90 minutos.

15 A continuación se enfrió a temperatura ambiente ab, se adicionó una mezcla de 0,5 g de solución al 20 % en peso de 1,2-benzisotiazolin-3-ona en propilenglicol, 30 g de (E.2) (véase abajo) y 40 ml de agua destilada y siguió revolviéndose por 10 minutos.

A continuación, la dispersión obtenible de esta manera se filtró por una red de 125 μm . La duración de filtración fue de 4 minutos. De esta manera se removieron aproximadamente 2 g de material coagulado.

20 Se obtuvo una dispersión acuosa de aglutinante de comparación (V-A.4). El contenido de sólidos fue de 38,8 % en peso, la viscosidad dinámica fue de 30 mPa.s y el valor de pH de 4,3. La distribución de diámetros de partícula: máximo a 281 nm.

I.5 Preparación de productos de reacción (B.1-1) y (B.1-2)

La preparación de productos de reacción (B) se efectuó en atmósfera de gas protector (nitrógeno previamente secado).

25 Para preparar el producto de reacción (B.1-1) se procedió como sigue: Se secaron 500 g de carbodiimida (C. 1), una carbodiimida a base de meta-TMXDI con un contenido de NCO determinado por titulometría de 6,7 % en peso (correspondientes a aproximadamente 4,2 grupos de carbodiimida /molécula), 24 horas a 60°C en una estufa de calentamiento. A continuación se cargó la carbodiimida (C.1) secada de esta manera en un matraz de cuatro bocas, de 2 L, con tubo de secamiento, mezclador, termómetro y tubo de introducción de gas, se calentó a 60°C y se
30 adicionaron revolviendo 500 g de polioliol (D.8) (polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de 600 g/mol). Después se calentó a 90°C. La reacción de mezcla obtenible de esta manera primero fue blanca lechosa y luego se volvió transparente. Se enfrió a 80°C y se revolvió durante 90 minutos a 80°C. Después de enfrió y se obtuvo el producto de reacción (B.1-1), el cual era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contenía grupos isocianato.

35 Para preparar el producto de reacción (B.1-2) se hicieron reaccionar mutuamente 450 g de carbodiimida (C.1) y 550 g de polioliol (D.8) de manera análoga al procedimiento previamente descrito. Se obtuvo el producto de reacción (B.1-2) que también era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contenía grupos isocianato.

40 Para preparar el producto de reacción (B.1-3) se hicieron reaccionar entre sí 550 g de carbodiimida (C.1) y 450 g de polioliol (D.8) de manera análoga al procedimiento descrito previamente. Se obtuvo el producto de reacción (B.1-3) que también era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contenía grupos isocianato.

II. Preparación de formulaciones acuosas de la invención

II.1 Preparación de pastas de impresión según la invención

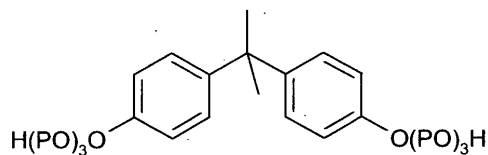
Se emplearon los siguientes ingredientes:

Carbodiimida (C):

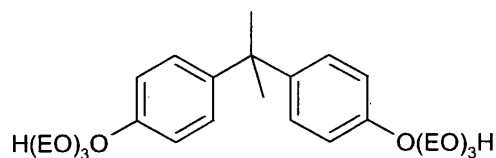
45 (C.1): Carbodiimida a base de meta-TMXDI con un contenido de NCO determinado por titulometría de 6,7 % en peso. Esto corresponde a aproximadamente 4,2 grupos de carbodiimida /molécula.

Dioles (D):

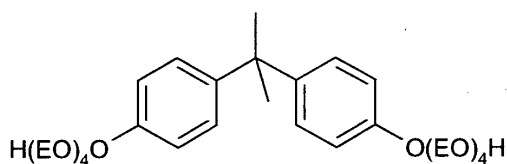
(D.1) Dipropilenglicol



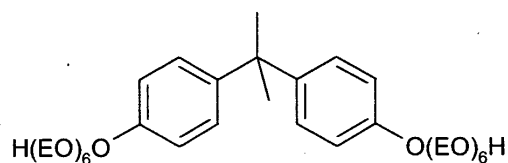
(D.2)
(IV-PO.3)



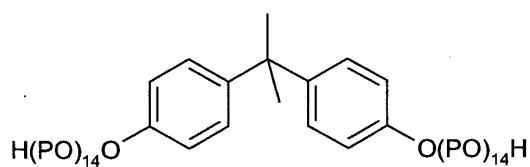
(D.3)
(IV-EO.3)



(D.4)
(IV-EO.4)



(D.5)
(IV-EO.6)



(D.6)
(IV-PO.14)

(D.7): 4,4'-Dihidroxibifenilo.

(D.8): Polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de 600 g/mol.

10 (D.9): Polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de 200 g/mol.

Pigmento (E.1): se empleó como preparación de pigmento

En un molino de esferas con agitador del tipo Drais Superflow DCP SF 12 se molieron entre sí:

2640 g de pigmento azul 15:3 (E.1)

460 g de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$

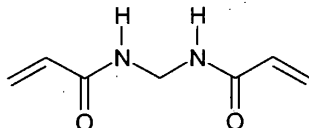
15 600 g de glicerina

2300 g agua destilada

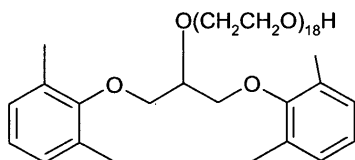
La molienda continuó hasta que las partículas de pigmento tuvieron un diámetro promedio de 100 nm. Se obtuvo la preparación de pigmento P(E.1).

Adyuvantes:

(G.1) Copolímero de ácido acrílico (92 % en peso), acrilamida (7,6 % en peso), metilenbisacrilamida V.1 (0,4 % en peso), neutralizado cuantitativamente con amoníaco (25 % en peso en agua), peso molecular M_w de aproximadamente 150.000g/mol



V.1



(G.2)

(VI b.1)

5

(G.3) C13-Oxalcohol, saturada

(G.4): Polidimetilsiloxano, viscosidad dinámica 5.000 mPa.s, determinada a 23°C.

(G.5): Solución al 51 % en peso de un producto de reacción de hexametildiisocianato con $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ en isopropanol/agua (fracciones de volumen 2:3)

10 (G.6) Alquil(de $\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$)-O-(EO)₁₀(PO)₅-CH₃, (EO: CH₂-CH₂-O, PO: CH₂-CH(CH₃)-O)

Se prepararon pastas de impresión según la invención según las siguientes instrucciones generales:

En un recipiente de con mezclador se revolvieron los ingredientes según la tabla 1, los cuales se mezclaron en la siguiente secuencia:

15 Se cargaron 200 ml de agua y (G.3) y opcionalmente se adicionó un emulsionante (G.2). Cuando el valor de pH se encontraba por debajo de 8, se ajustó a un pH de 8,5 adicionando amoníaco acuoso al 25 % en peso. Revolviendo se adicionaron a continuación (C.1) y aglutinante (A) de acuerdo con la tabla. A continuación se adicionó revolviendo diol (D) de acuerdo con la tabla, (G.1), opcionalmente otros adyuvantes y finalmente P(E.1). Se completó con agua a 1 litro y se revolvió después por 15 minutos con un mezclador de alta velocidad del tipo Ultra-Turrax, aproximadamente con 6000 revoluciones /min.

20 Se obtuvieron pastas de impresión de acuerdo con la invención de acuerdo con la tabla 1 o en los casos en los que se omitió uno o varios de los ingredientes mencionados previamente, las pastas de impresión de comparación correspondientes.

II.2 Preparación de líquidos de tñido según la invención, instrucción general, ingredientes, si no se han caracterizado previamente:

25 Se prepararon líquidos para tñir de acuerdo con la invención según la siguiente instrucción general:

Se cargaron 200 ml de agua y se adicionó (G.2). Revolviendo se adicionaron a continuación (C.1) y aglutinante (A.1) o aglutinante de comparación (V-A.4) según la tabla 2. A continuación, revolviendo se adicionaron diol (D) según la tabla 2, otros adyuvantes y finalmente P(E.1). Se completó con agua a un litro y se revolvió después por 15 minutos con un mezclador de alta velocidad del tipo Ultra-Turrax aproximadamente con 6000 revoluciones/min.

30 Se obtuvieron líquidos de tñido de la invención FF.2 o en el caso en el que se omitieron uno o varios de los ingredientes mencionados previamente, los líquidos de tñido comparativos correspondientes V-FF.1.

II.3 Preparación de agentes de recubrimiento

Se prepararon agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención revolviendo los ingredientes según la tabla 4 tal como sigue:

35 Se cargaron 16 ml de agua y se adicionó (G.2). Revolviendo se adicionaron a continuación (C.1) y aglutinante (A.1) según la tabla 4. A continuación revolviendo se adicionó diol (D) según la tabla 4 y otros aditivos. Se ajustó un pH de

8 con amoniaco acuoso al 25 % en peso y se revolvió después por 15 minutos con un mezclador de alta velocidad del tipo Ultra-Turrax aproximadamente con 6000 revoluciones/min. Se obtuvo un agente de recubrimiento con una viscosidad dinámica de 90 dPa.s, determinada a 23°C .

II.4 Preparación de agentes de recubrimiento blackout (cubierta visual)

- 5 Se prepararon tres agentes de recubrimiento para oscurecimiento según la invención mezclando los ingredientes según la tabla 5. Para esto se cargaron 45 ml de agua y se adicionó (G.2). Revolviendo lentamente se adicionaron a continuación (C.1) y aglutinante (A.1) según la tabla 5. A continuación, revolviendo lentamente se adicionó diol (D) según la tabla 4 y otros adyuvantes. Con una solución de amoniaco al 25 % en peso se ajustó a un valor de pH de 8. Se revolvió con mucho cuidado hasta la segunda adición de (G.2), a fin de evitar la formación de espuma. Después de la adición de estearato de amonio se espumó el agente de recubrimiento para oscurecimiento soplando aire. Se obtuvo un agente de recubrimiento para oscurecimiento con una viscosidad dinámica de 17 dPa.s, determinada a 23°C y un peso de espuma de 250 g/l.

Tabla 1: Composiciones de las pastas de impresión según la invención DP.2 hasta DP.12 y de la pasta de impresión de comparación V-DP.1 y V-DP.7

Ingrediente	V-DP.1	DP.2	DP.3	DP.4	DP.5	DP.6	V-DP.7	DP. 8	DP. 9	DP. 10	DP. 11	DP. 12
(A.1)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
(C.1)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	7	7	7	7	7	7
(D.1)	0	1	3	5	7	9	0	4	8	12	16	20
P(E.1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(G.1)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(G.2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(G.3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NH ₃ (25 % en peso)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Todos los datos de cantidades de los ingredientes están en g y se refieren al respectivo sólido, solo los datos para preparación de pigmento P(E.1) y los de la solución acuosa de amoniaco son en bruto.												

Tabla 1 (continuación) Composiciones de las pastas de impresión de la invención DP.13 hasta DP.24

Ingrediente	DP. 13	DP. 14	DP. 15	DP. 16	DP. 17	DP. 18	DP. 19	DP. 20	DP. 21	DP. 22	DP. 23	DP.24
(A.1)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
(C.1)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
(D.2)	5	10										
(D.3)			5	10								
(D.4)					5	10						
(D.5)							5	10				
(D.6)									5	10		
(D.7)											5	10
P(E.1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(G.1)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(G.2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(G.3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 2: Líquidos de teñido según la invención FF.2 y líquidos de teñido comparativos V-FF.1

	V-FF.1	FF.2
(A.1)	-	16
(V-A.4)	16	-
(C.1)	-	3,9
(D.1)	-	4
P(E.1)	5	5
(G.2)	3 de (V-A.4)	3

(continuación)

	V-FF.1	FF.2
Na ₂ SO ₄ ·12 H ₂ O	10	10
(G.4)	10	10

II.5 Preparación de pastas de impresión que contienen producto de reacción (B.1-1) o (B.1-2)

- 5 Esencialmente se procedió según la instrucción general de II.1. En lugar de (C.1) se adicionó el respectivo producto de reacción (B.1-1) o (B.1-2) y opcionalmente uno o varios dioles (D.1) hasta (D.8) más.

Tabla 3: Pastas de impresión según la invención que contienen los productos de reacción (B.1-1) o (B.1-2), y pastas de impresión comparativas

Ingrediente	V-DP.25	V-DP.26	DP.27	DP.28	DP.29	DP.30	DP.31	DP.32
(A.1)			40	40	40	40	40	40
(V-A.4)	40	40						
(B.1-1)			9	9	9			
(B.1-2)						9	9	9
(D.1)			2			2		
(D.3)				2			2	
(D.9)					2			2
P(E.1)	20	20	20	20	20	20	20	20
(G.1)	40	40	40	40	40	40	40	40
(G.2)	5	5	5	5	5	5	5	5
(G.3)	1	1	1	1	1	1	1	1
(G.5)		5						
NH ₃ (25 % en peso)	1	1	1	1	1	1	1	1
Todos los datos están en g/l respecto del sólido respectivo, solo los datos para la preparación de pigmento P(E.1) y la solución acuosa de amoníaco están en bruto.								

10

Tabla 3 (continuación)

Ingrediente	V-DP.33	V-DP.34	DP.35	DP.36	DP.37	DP.38	DP.39	DP.40
(A.1)			40	40	40	40	40	40
(V-A.4)	40	40						
(B.1-1)			3	3	3			
(B.1-2)						3	3	3
(D.1)			2			2		
(D.3)				2			2	
(D.9)					2			2
P(E.1)	20	20	20	20	20	20	20	20
(G.1)	40	40	40	40	40	40	40	40
(G.2)	5	5	5	5	5	5	5	5
(G.3)	1	1	1	1	1	1	1	1
(G.5)		5						
NH ₃ (25 % en peso)	1	1	1	1	1	1	1	1

III. Tratamiento de sustratos

III.1 Impresión de algodón y textiles de poliéster

Sustratos de impresión:

- 15 Tejidos de algodón, blanqueados, no mercerizados, peso de área 196 g/m² ("CO"), tejidos mixtos de algodón-poliéster ("CO/PES"), proporción en peso 35:65, peso de área 170 g/m², o tejidos de poliéster-fibra discontinua, peso de área 220 g/m² ("PES")

Impresiones: raspador 8 mm, nivel de compresión magnética 6, gasa de molde E 55

Tratamiento térmico: 2 pasos, 1. paso: secamiento: a 80 °C en la estufa de secado. El paso 2 a continuación del tratamiento térmico (reticulación) se efectuó respectivamente en un bastidor de tensado con aire caliente mediante calentamiento de cinco minutos a 150°C.

- 5 La escala de grises se determinó según DIN 54001 (corresponde a ISO 105 A02 para modificación de tono de color).

Ninguno de los sustratos impresos según la invención mostró emisiones detectables de formaldehído (respectivamente por debajo de 3 ppm).

Tabla 4: Resultados de los ensayos de impresión

Pasta de impresión No.	Sustrato No.	Solidez	Sustrato No.	Solidez
V-DP.1	V-CO.1	3	V-PES.1	1
DP.2	CO.2	3	PES.2	1-2
DP.3	CO.3	3	PES.3	1-2
DP.4	CO.4	3	PES.4	2
DP.5	CO.5	3	PES.5	2
DP.6	CO.6	3-4	PES.6	2
V-DP.7	V-CO.7	3	V-PES.7	2
DP.8	CO.8	4	PES.8	2
DP.9	CO.9	4	PES.9	2
DP.10	CO.10	3-4	PES.10	2
DP.11	CO.11	4	PES.11	2
DP.12	CO.12	4	PES.12	2
DP.13	CO.13	2-3	PES.13	1-2
DP.14	CO.14	2	PES.14	1-2
DP.15	CO.15	2	PES.15	1-2
DP.16	CO.16	2	PES.16	2
DP.17	CO.17	2-3	PES.17	2
DP.18	CO.18	2-3	PES.18	2
DP.19	CO.19	3	PES.19	2
DP.20	CO.20	2-3	PES.20	2
DP.21	CO.21	2-3	PES.21	2
DP.22	CO.22	2-3	PES.22	2
DP.23	CO.23	2-3	PES.23	2
DP.24	CO.24	2-3	PES.24	2

- 10 La solidez se refiere al lavado con cepillo y ebullición. Para determinar el lavado con cepillo y ebullición se procedió como sigue:

El textil impreso se trató con una solución acuosa (proporción de líquido 1:20) de 1 g/l de jabón de Marsella por 60 min a temperatura de ebullición. A continuación el textil se extendió y se regaron 100 ml de líquido de lavado aún caliente y con un cepillo de uñas se frotó manualmente 50 veces en cada dirección (adelante, atrás, derecha, izquierda) con una fuerza de compresión de cerca de 500 g. A continuación se lavó con agua fría y se secó el textil. Se evaluó la aclaración del textil según la ISO 105 A02.

15

Tabla 4a Resultados de los ensayos de impresión

Pasta de impresión No.	Sustrato No.	Solidez	Formaldehído [ppm]
V-DP.25	V- CO/PES.25	2	54
V-DP.26	V-CO/PES.26	4	82
DP.27	CO/PES.27	3-4	
DP.28	CO/PES.28	3-4	
DP.29	CO/PES.29	3-4	
DP.30	CO/PES.30	4	
DP.31	CO/PES.31	4	
DP.32	CO/PES.32	4	

(continuación)

Pasta de impresión No.	Sustrato No.	Solidez	Formaldehído [ppm]
V-DP.33	V-CO.33	3	54
V-DP.34	V-CO.34	4-5	82
DP.35	CO.35	4-5	
DP.36	CO.36	4	
DP.37	CO.37	4-5	
DP.38	CO.38	4-5	
DP.39	CO.39	4	
DP.40	CO.40	4-5	

Ninguno de los sustratos impresos según la invención mostró emisiones detectables de formaldehído.

5 III.2 Teñido de textil

Después de homogenizar la aplicación se efectúa con ayuda de un fulardo (Productor empresa Mathis, Tipo No. HVF12085), presión de apriete de los rodillos: 2 bar, tejido empleado: poliéster/algodón 65/35; la absorción de líquidos fue de 60%

Secamiento: 80°C 10 min en la estufa de secado

10 Fijación: 150°C, 5 min de aire caliente

Se obtuvo textil teñido PES-F.2 según la invención o textil de comparación V-PES-F.1.

Resultado:

15 El textil teñido según la invención PES/CO-F.2 y el textil de comparación V-PES/CO-F.1 presentaron un nivel idéntico de solidez (lavado con cepillo y ebullición). El contenido de formaldehído de V-PES/CO-F.1 fue de 35 ppm, el contenido de formaldehído de PES/CO-F.2 estaba por debajo del límite de detección (≤ 3 ppm).

III.3 Recubrimiento para impermeabilizar el textil contra el agua

Tabla 5: Agentes de recubrimiento

Ingrediente	[g]
Agua	12
(G.3)	2
(G.2)	4
(G.5)	2
(A.1)	360
(C.1)	60
(D.1)	2
Amoníaco	1
(G.1)	16

Sustratos:

20 Tejidos de algodón, blanqueado, no mercerizado, peso de área 196 g/m² ("BW") o tejido de poliéster – fibra discontinua, peso de área 220 g/m² ("PES")

Recubrimiento: en cada caso raspador de 8 mm, nivel de compresión magnética 6, gasa de molde E 55

25 Se aplicó una capa de agente de recubrimiento de II.3, después se secó por 3 minutos a 100°C en una estufa de secado. Después de la primera aplicación y secamiento, la primera capa fue de 45 g/m². Después se calandró a temperatura ambiente con una carga de 3 toneladas. Después se fijó por 3 minutos a 150°C. Después se aplicó una segunda capa de agente de recubrimiento de II.3, después se secó por 3 minutos a 100°C en una estufa de secado.

Después de una segunda aplicación y del secamiento, la capa fue de 60 g/m². Después se calandró a temperatura ambiente con una carga de 3 toneladas. Después se fijó por 3 minutos a 150°C.

El recubrimiento se probó en eficiencia determinando la presión resultante en la columna de agua. La presión resultante en columna de agua fue de > 5 m. El contenido de formaldehído se encontró respectivamente por debajo del límite de detección.

La presión resultante de columna de agua se determinó midiendo la presión de agua cuando las primeras tres gotas atravesaron el recubrimiento. Para este propósito el textil recubierto se extendió herméticamente sobre el tubo de agua de ensayo con el lado recubierto enfrentado a la columna de agua y la presión de agua se incrementaba continuamente. La presión se generó por medio de una bomba y se midió.

III.4 Recubrimiento para cubierta visual (blackout) de textil

Sustrato:

Tejidos de algodón, blanqueado, no mercerizado, peso de área 196 g/m² ("BW") o tejido de poliéster-fibra continua, peso de área 220 g/m² ("PES")

Tabla 6: Composición de recubrimientos para cubierta visual (blackout) de la invención (cantidades de ingredientes)

Ingrediente	Cubierta de fondo	Cubierta media	Cubierta superior
Agua	45	45	45
(G.2)	5	5	3
(G.6)	20	20	20
Caolín (material de relleno)	100	100	85
(A.1)	272	272	264
(C.1)	60	60	60
Dióxido de titanio (F.1)	35	35	49
Hollín (F.2)		12	
Amoníaco	Ajuste de pH 8	Ajuste de pH 8	Ajuste de pH 8
(D.1)	27	27	27
(G.2)	3	3	3
Estearato de amonio	33	33	33

La aplicación se efectuó por medio de un raspador de aire. El espesor de capa de aplicación correspondió cada vez a 0,4 mm. Después de cada cubierta se secó por 3 min a 100 °C, se calandró con 3 t a temperatura ambiente y a continuación se fijó por 2 min a 160°C. Cada cubierta fue aplicada 2 veces.

La transmisión de luz del textil recubierto según la invención: < 0,01 %, medida en el rango de longitud de onda de 400 nm hasta 780 nm por medio de espectroscopia visible. Mediante el microscopio no se observaron defectos en el recubrimiento, por ejemplo poros (visibles mediante puntos claros en luz transmitida). El recubrimiento tuvo una alta solidez a la fricción de 4 (seco).

III.5 Recubrimiento de textil con materiales de microcápsula

Material de microcápsula (H.1) se preparó como sigue:

Mezcla III.5.1.1 (como fase de agua)

1303,65 de agua

664,3 kg de dispersión acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (comercial disponible como Culminal® MHPC 100)

166,1 kg de alcohol polivinílico (acetato polivinílico parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa.s según DIN 53015 (medida como solución acuosa al 4 % en peso a 20°C), número de saponificación según DIN 53401: 200 mg de KOH/g, comercialmente disponible como Mowiol® 15-79

7,33 kg de solución acuosa de nitrito de Na al 2,5 % en peso

Mezcla III.5.1.2 (como fase oleosa)

1506,65 kg de n-octadecano técnico, (pureza de 96 %)

31,46 kg de parafina con un punto de solidificación de 66 hasta 70°C, viscosidad cinemática a 100°C: 7 mm²/s, comercialmente disponible como Sasolwax® 6805

5 68,5 kg de metacrilato de metilo

68,5 kg de diacrilato de 1,4-butandiol

34,3 kg de ácido metacrílico

2,45 kg de solución al 75 % en peso de perpivalato de ter-butilo en hidrocarburos alifáticos

Mezcla III.5.1.3

10 15,0 kg de solución acuosa al 25 % en peso de NaOH, diluida con 5 kg de agua más

Se cargó la mezcla III.5.1.1 y se calentó a 40 °C. Luego se adicionó la mezcla III.5.1.2 y se dispersó con un dispersador de rotor/estator por tanto tiempo hasta obtener una emulsión estable con un diámetro promedio de gotas $D[4,3] = 3,9 \mu\text{m}$ de diámetro. La emulsión obtenida de esta manera se calentó revolviendo con un mezclador de ancla durante un lapso de tiempo de 60 minutos a una temperatura de 70°C, se revolvió por otros 60 minutos a una temperatura de 85 °C y una hora más a 85°C. Se adicionaron durante 10 minutos 18,8 kg de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de ter-butilo. El calentamiento se desconectó. Durante 80 minutos a la dispersión de microcápsula resultante se adicionaron, mientras se revolvía, 98,9 kg de una solución acuosa de ácido ascórbico al 1,1 % en peso y en tal caso se enfrió a 20°C. Se revolvieron 20 minutos más a 20°C. Con la mezcla III.5.1.3 se ajustó un valor de pH de 7. Se revolvió 20 minutos más a 20°C, se adicionaron 17,6 kg de una solución acuosa al 30 % en peso de poliacido acrílico (neutralizado parcialmente con NaOH, pH 3,5, viscosidad según Brookfield a 20°C: 5 mPa.s) como espesante (comercialmente disponible como Viscalex® HV 30) y se revolvió por 20 minutos más a 20°C. Se obtuvo una dispersión acuosa de material de microcápsula (H.1).

La dispersión acuosa de material de microcápsula resultante (H.1) poseía un contenido de sólidos de 44 % y un tamaño promedio de partículas $D[4,3] = 4,1 \mu\text{m}$ (medido con difracción de Fraunhofer).

25 (H.2) se preparó tal como sigue:

Se respondieron las siguientes mezclas:

Mezcla III.5.2.1, como fase de agua

425 g de agua

30 412 g de alcohol polivinílico (acetato polivinílico parcialmente saponificado) como solución acuosa al 10 % en peso, viscosidad: 40 mPa.s según DIN 53015 (medida como solución acuosa al 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 140 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, comercialmente disponible como Mowiol® 40-88

2,1 g de solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Mezcla III.5.2.2, como fase oleosa

431 g de n-octadecano técnico, (grado de pureza 91%)

35 9 g de parafina con un punto de solidificación de 66 hasta 70°C, viscosidad cinemática a 100°C: 7 mm²/s, comercialmente disponible como Sasolwax® 6805

50,4 g de metacrilato de metilo

19,4 g de diacrilato de 1,4-butandiol

7,8 g de ácido metacrílico

0,76 g de tioglicolato de 2-etilhexilo

0,7 g de solución al 75 % en peso de perpivalato de ter-butilo en hidrocarburos alifáticos

Mezcla III.5.2.3

1,00 g de hidróxido de sodio acuoso al 25 % en peso, diluido con 1,43 g de agua

- 5 Se cargó la mezcla III.5.2.1 y se calentó a 40°C. Luego se adicionó la mezcla III.5.2.2 y se dispersó con un mezclador para disolver de alta velocidad a 6000 rpm durante un lapso de tiempo de 40 minutos. Se obtuvo una emulsión estable del tamaño promedio de partículas $D[4,3]=1,96 \mu\text{m}$ de diámetro. La emulsión obtenida de esta manera se calentó revolviendo con un mezclador de ancla durante un lapso de tiempo de 60 minutos a una temperatura de 70°C, se calentó por otros 60 minutos a una temperatura de 85°C y se revolvió una hora más a 85°C. Durante 10 minutos se adicionaron 5,4 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de ter-butilo. El calentamiento se desconectó. A la dispersión de microcápsulas generada de esta manera durante 30 minutos se adicionaron revolviendo 28,3 g de una solución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico y en tal caso se enfrió a 20°C. Con la mezcla III.5.2.3 se ajustó un pH de 7. Se obtuvo una dispersión acuosa de material de microcápsula (H.2).

- 15 La dispersión acuosa resultante de material de microcápsula (H.2) poseía un contenido de sólidos de 40 % y un tamaño promedio de partícula $D[4,3] = 2,17 \mu\text{m}$ (medido con difracción de Fraunhofer), $D(0,9) = 2,64 \mu\text{m}$, la amplitud media de la distribución fue de $0,58 \mu\text{m}$, la envergadura de 0,42, la rata de evaporación fue de 21,4%.

Para preparar las pastas de impresión de la invención que contenían los materiales de microcápsulas (H.1) o (H.2) se procedió tal como sigue:

- 20 Se cargaron 200 ml de agua y opcionalmente se adicionó emulsionante (G.2). Cuando el pH estaba por debajo de 8, se ajustaba a un valor de pH de 8,5 adicionando amoníaco acuoso al 25 % en peso. Revolviendo se adicionó a continuación (B.1-1), material de microcápsulas (H.1) o (H.2) así como aglutinante (A.1) según la tabla 7. A continuación se adicionó revolviendo (G.1), opcionalmente otros adyuvantes y finalmente (G.1). Se completó con agua hasta 1 litro y se revolvió después por 15 minutos con un mezclador de alta velocidad del tipo Ultra-Turrax aproximadamente con 6000 revoluciones/min.

Se obtuvieron pastas de la invención según la tabla 7.

Tabla 7: Composición de pastas de la invención que contienen los materiales de microcápsulas (cantidades de los ingredientes en g)

Producto	Pasta III.5.1 (DP.41)	Pasta III.5.2 (DP.42)
(H.1)	500	-
(H.2)	-	500
(A.1)	400	400
(B.1-1)	15	15
(G.1)	30	30
(G.2)	5	5
(G.4)	1	1
Agua	Completar a 1000 ml	Completar a 1000 ml

- 30 Los datos de cantidades de (H.1) y (H.2) son tal cual (en bruto).

Impresión de textil con pastas de la invención DP.41 o DP.42:

Se partió respectivamente de tejidos de algodón, se blanquearon, no se mercerizaron; peso de área 196 g/m^2 ("BW").

Impresión: raspador de 8 mm, nivel de compresión magnética 6, gas de molde E 55

- 35 Tratamiento térmico: 2 pasos, paso 1: secamiento: a 80°C en la estufa de secado. El segundo paso a continuación del tratamiento térmico (reticulación) se efectuó respectivamente sobre un bastidor de tensado con aires caliente calentando por cinco minutos a 150°C.

Se obtuvieron algodones impresos según la invención BW.41 o BW.42 con sensación al tacto "fresca", es decir que el algodón impreso según la invención se sentía fresco.

El recubrimiento de textil con pastas de la invención DP.41 o DP.42:

El material de partida fue algodón, se blanqueó, no se mercerizó, el peso de área fue de 196 g/m^2 ("BW").

5 Recubrimiento: cada caso raspador de 8 mm, nivel de compresión magnética 6, gasa de molde E 55

10 Se aplicó una capa de la pasta de la invención DP.41 o DP.42, después se secó por 3 minutos a 100°C en una estufa de secado. Después de la primera aplicación y del secamiento la capa fue de 45 g/m^2 . Después se calandró a temperatura ambiente con una carga de 3 toneladas. Después de fijó por 3 minutos a 150°C . Después se aplicó una segunda capa de la pasta de la invención DP.41 o DP.42, después se secó por 3 minutos a 100°C en una estufa de secado. Después de la segunda aplicación y del secamiento la capa fue de 60 g/m^2 . Después se calandró a temperatura ambiente con una carga de 3 toneladas. Después se fijó por 3 minutos a 150°C .

Se obtuvieron algodones recubiertos según la invención BW.41a o BW.42a con sensación "fresca" al tacto, es decir el algodón recubierto según la invención se sentía fresco.

REIVINDICACIONES

1. Método para tratar sustratos textiles, caracterizado porque se emplea al menos una formulación acuosa que contiene
- 5 (A) al menos un aglutinante a base de acrilato que no contiene incorporados al polímero comonomeros que pueden disociar por mol un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 hasta 250°C,
- (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C) con al menos un diol, triol o poliol (D), o
- (C) al menos una carbodiimida polimérica y
- (D) al menos un diol, triol o poliol.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento es una impresión, teñido o recubrimiento.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la formulación acuosa es una pasta de impresión.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque la formulación acuosa en cuestión contiene además
- (E) al menos un pigmento.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque después del tratamiento con la formulación acuosa se trata térmicamente.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque los sustratos textiles se seleccionan de sustratos planos de algodón, poliésteres y poliolefinas.
- 20 7. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que como comonomeros contienen incorporados al polímeros ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o un (met)acrilato de hidroxialquilo de C₂-C₁₀.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque la carbodiimida polimérica (C) es una carbodiimida polimérica a base de m-TMXDI o p-TMXDI.
- 25 9. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque se emplea al menos un producto de reacción (B) de al menos una carbodiimida polimérica (C) con al menos un diol, triol o poliol (D), el cual puede obtenerse mediante reacción de al menos una carbodiimida polimérica, que contiene grupos isocianato, con dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o polietilenglicol.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque la formulación acuosa en cuestión contiene además
- 30 (H) al menos un material de microcápsula.
11. Formulaciones acuosas que contienen
- (A) al menos un aglutinante a base de acrilato que no contiene comonomeros incorporados al polímero que pueden disociar por mol un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 hasta 250°C,
- 35 (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C) que tienen al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o
- (C) al menos una carbodiimida polimérica que tiene al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, y
- (D) al menos un diol, triol o poliol.
- 40 12. Formulaciones acuosas según la reivindicación 11, caracterizadas porque son pastas de impresión.

13. Formulaciones acuosas según la reivindicación 11 o 12, caracterizadas porque contienen además
(E) al menos un pigmento.
- 5 14. Formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 hasta 13, caracterizadas porque el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que como comonomero contienen, incorporado al polímero, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o un (met)acrilato de hidroxialquilo de C₂-C₁₀.
15. Formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 hasta 14, caracterizadas porque la carbodiimida polimérica (C) es una carbodiimida polimérica a base de m-TMXDI o p-TMXDI.
16. Formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 hasta 15, caracterizadas porque contienen
(H) al menos un material de microcápsula.
- 10 17. Método para preparar formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 hasta 16 mezclando
(A) al menos un aglutinante a base de acrilato que no contiene incorporados al polímero comonomeros que pueden disociar por mol un equivalente de formaldehído bajo el efecto de temperaturas en el rango de 100 hasta 250°C,
(B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C), que tiene al menos un grupo
15 ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o
(C) al menos una carbodiimida polimérica que tiene al menos un grupo ubicado en el extremo, seleccionado de grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato, y
(D) al menos un diol, triol o poliol,
(E) opcionalmente al menos un pigmento,
20 (F) opcionalmente al menos una sustancia activa,
(G) opcionalmente al menos un adyuvante
(H) opcionalmente al menos un material de microcápsula
y opcionalmente completar con agua.
18. Sustratos textiles impresos según un método según una de las reivindicaciones 1 hasta 11.