

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 534**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01)
D06M 15/568 (2006.01)
D06P 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03796068 .9**
96 Fecha de presentación: **28.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1567574**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Dispersiones acuosas estables de poliisocianatos bloqueados no iónicos**

30 Prioridad:
02.12.2002 IT VA20020064

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2012

73 Titular/es:
LAMBERTI SPA
VIA PIAVE, 18
21041 ALBIZZATE, IT

72 Inventor/es:
ALANZO, Vito;
DI COSMO, Anna;
CONTI, Dario y
LI BASSI, Giuseppe

74 Agente/Representante:
Martín Santos, Victoria Sofia

ES 2 378 534 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas estables de poliisocianatos bloqueados no iónicos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas estables de poliisocianatos bloqueados no iónicos y a las dispersiones obtenidas de este modo. Las dispersiones acuosas de la invención son especialmente útiles en combinación con compuestos poliméricos orgánicos perfluorados en el acabado de tejidos repelente al aceite y/o al agua, dado que proporcionan un fijado excelente de los polímeros perfluorados orgánicos en los tejidos y gran estabilidad al lavado del tratamiento.

10 El procedimiento de la invención proporciona dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados no iónicos que, a diferencia de los compuestos iónicos análogos, poseen una buena compatibilidad con otros adyuvantes utilizados normalmente en el acabado del tejido, independientemente de su ionicidad.

15 Además, las dispersiones acuosas de la invención son útiles como reticuladores como pastas de impresión textil.

Uno de los problemas encontrado a menudo en la formulación de dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados no iónicos es su escasa estabilidad.

20 El procedimiento según la invención permite la obtención de dispersiones acuosas muy estables de poliisocianatos bloqueados no iónicos.

En el presente texto la expresión "dispersiones estables" quiere decir dispersiones con diámetros de partícula media inferior a 1000 nm y que no presentan sedimentación después de 7 días a temperatura ambiente.

25

Descripción de la técnica anterior

La utilización de dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados en la industria textil, de pinturas y de recubrimientos es muy conocida.

30 En la industria textil, y especialmente en el acabado de tejidos, estas dispersiones se formulan normalmente junto con otros productos, principalmente con emulsiones y/o dispersiones de fluorocarbono y se aplican en el artículo por tratamiento térmico.

35 Durante la etapa de calentamiento el poliisocianato bloqueado se disocia de modo que los grupos isocianato llegan a estar disponibles para reaccionar con los átomos de hidrógeno activo que están contenidos en el material fibroso y/o en el polímero perfluorado.

40 Como se describe en el documento WO 9952961, las dispersiones de los poliisocianatos bloqueados estabilizados iónicamente adolecen del inconveniente de que no son necesariamente compatibles con otros productos de ionicidad opuesta que se utilizan generalmente en el acabado de tejidos, y por consiguiente no pueden aplicarse en combinación con ellos.

45 Para superar este problema, el documento WO 9952961 describe la utilización y producción de poliisocianatos bloqueados no iónicos, que desgraciadamente adolecen del inconveniente de ser inestables después de dispersarse en agua y no pueden utilizarse fácilmente en aplicación industrial.

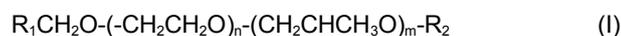
50 El documento US nº 5.693.737 describe la presencia simultánea de un grupo iónico (dado por un sulfonato-diol) y de un alcohol alcoxilado de cadena larga monofuncional para estabilizar las dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados; desgraciadamente los dioles de sulfonato utilizados en el documento S nº 5.693.737 no se encuentran fácilmente en el comercio y su síntesis no es sencilla.

El documento EP 60430 publica los productos de condensación de poliéter-dioles con di- o poliisocianatos pero no describe las dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados no iónicos.

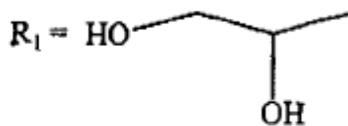
55

Descripción detallada

60 Se ha descubierto ahora inesperadamente que las dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados no iónicos obtenidos a partir de la reacción de un poliisocianato, un agente bloqueador de -N=C=O desbloqueable térmicamente que es desbloqueable a una temperatura entre 90°C y 160°C y un diol alcoxilado no iónico que tiene la fórmula general I:

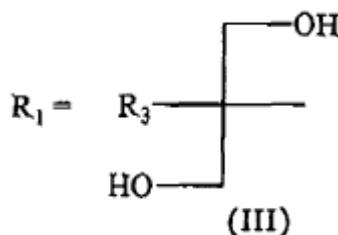


65 en la que:



(II)

o



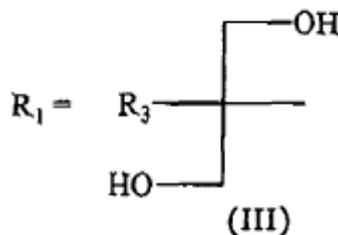
(III)

- 5 R_2 y R_3 son iguales o diferentes y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propil, i-propilo, n-butilo, i-butilo;
 n es un número entre 0 y 40;
 m es un número entre 0 y 40;
 n + m es un número entre 20 y 80,
 10 son estables y particularmente apropiados para su utilización en el campo textil.

Los dioles alcoxilados no iónicos preferidos de la invención tienen la fórmula general I:



- 15 en la que:



(III)

- 20 R_2 es metilo, R_3 es etilo, n es un número de 15 a 30 y m es un número del 0 al 10: ejemplos de dichos dioles son los Tegomer® D-3403 y Tegomer® D-3123 disponibles en el mercado en Th. Goldsmid antigeno (DE).

- 25 La estabilidad de las dispersiones acuosas de la presente invención es la más inesperada ya que la utilización de los alcoholes monofuncionales análogos, en lugar de los dioles alcoxilados no iónicos, conduce a la obtención de dispersiones inestables que no son apropiadas para la utilización industrial.

Los poliisocianatos utilizables según la presente invención son los disponibles en el mercado y que contienen de 2 a 10 grupos isocianato por molécula y pueden ser de tipo aromático, alifático, cicloalifático o mixtos.

- 30 Ejemplos de poliisocianatos adecuados comprenden:

- A) diisocianatos tales como 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil ciclohexano (o isoforonadiisocianato), 4,4'-diclohexil-metandiisocianato, 2,4-toluendiisocianato ya sea sólo o mezclado 2,6-toluendiisocianato, 4,4'-difenil-metandiisocianato, metatetrametilxilendiisocianato o mezcla de los mismos;
 35 B) tri- y poliisocianatos funcionalizados superiores, tales como los compuestos obtenidos por condensación de trimetilol-propano u otros polioles con funcionalidad superior a tres y los diisocianatos del apartado A);
 C) Compuestos obtenidos por trimerización, biuretización, uterización o alofanación de los poliisocianatos de los apartados A) y B), que contienen al menos tres grupos isocianatos por molécula.

Para la realización de la presente invención los poliisocianatos preferidos son el isocianurato obtenido a partir del 1,6-hexametilendiisocianato y el producto de la reacción del trimetilol-propano y toluendiisocianato (estando sus isómeros 2,4 y 2,6 en una proporción en peso de 80:20).

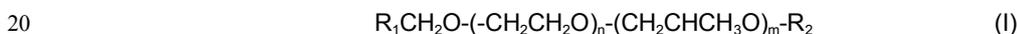
5 Los agentes bloqueadores útiles para la realización de la invención son los agentes bloqueadores utilizados normalmente de tipo reversible, térmicamente desbloqueables, tales como los compuestos que contienen grupos metilénicos activos (tales como los derivados del ácido malónico y sus ésteres, acetilacetona, ácido acetoacético y sus ésteres); oximas; ε-caprolactamas y lactamas; pirazoles o imidazoles.

10 Los agentes bloqueadores son los desbloqueables a una temperatura entre 90°C y 160°C.

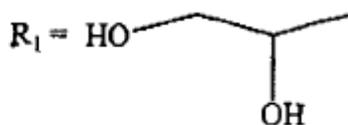
Particularmente útiles para la realización de la presente invención son las oximas y pirazoles y más específicamente la butanona oxima y 3,5- dimetilpirazol.

15 Según un aspecto fundamental de la invención el procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados no iónicos comprende las etapas siguientes:

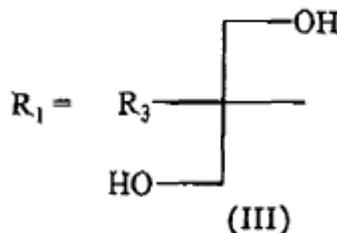
a. un poliisocianato y un diol alcoxilado no iónico (iii) de fórmula general



en la que



25 o



R₂ y R₃ son iguales o diferentes y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo;

n es un número entre 0 y 40;

m es un número entre 0 y 40;

n + m es un número entre 20 y 80, preferentemente entre 20 y 40

se hacen reaccionar a una temperatura entre 0°C y 120°C, siendo su proporción equivalente tal que el porcentaje de grupos isocianato libres en el oligómero resultante es de 3 a 10 y el porcentaje en peso de los grupos de etoxilo es de 10 a 40%, preferentemente de 20 a 30%;

35 b. el oligómero así obtenido se hace reaccionar con una cantidad de agente bloqueador tal que la proporción equivalente de los grupos isocianato del oligómero y el agente bloqueador oscila entre 1:0,98 y 1:1,30, preferentemente entre 1:1 y 1:1,20;

c. la mezcla así obtenida se dispersa en agua bajo agitación vigorosa para obtener una dispersión con un contenido de sólidos de 20 a 40% en peso, preferentemente entre 25 y 35% en peso.

40 Convenientemente, la etapa b. del procedimiento según la invención puede ir precedida por la dilución de la mezcla de reacción obtenida en a. con 0,10 a 0,50 partes en peso de un disolvente polar miscible en agua, eliminándose dicho disolvente por destilación después de la terminación de la etapa c.; los disolventes polares miscibles en agua preferidos son cetonas alifáticas, tales como metiletil-cetona, acetona o diclohexanona.

45 El procedimiento de la invención permite la preparación directa de poliisocianatos bloqueados no iónicos que son estables durante al menos seis meses a temperatura ambiente, sin necesidad de emulsionantes, tensioactivos o dispersantes externos.

Las dispersiones obtenidas según el procedimiento de la invención pueden utilizarse convenientemente en la preparación de auxiliares de acabado textil, y particularmente en la preparación de composiciones para el acabado de tejidos repelente al aceite y/o agua que contienen compuestos poliméricos orgánicos perfluorados.

5 Dichos compuestos poliméricos son los utilizados normalmente para estas aplicaciones; entre ellos se citan:

1) homopolímeros de monómeros acrílicos de fórmula general:



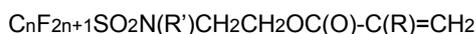
10

en la que:

R es metilo o hidrógeno y n es un número entre 5 y 12;

15

2) homopolímeros de monómeros acrílicos de fórmula general:



en la que:

20

R y R' son un grupo alquilo o hidrógeno y n es un número entre 5 y 12.

25

3) copolímeros de los monómeros acrílicos fluorados citados anteriormente con: butadieno, isopreno, cloropreno, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, haluros de vinilo (tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno), ésteres de vinilo (tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo), vinil-metil-cetonas, ésteres de ácido acrílico o metacrílico (tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato o metacrilato 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato o metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo o metacrilato glicídilo), acrilamida, metacrilamida, N-metilol acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, imidas de maleico N-sustituidas, acrilatos o metacrilatos de alcoholes etoxilados que tienen un peso molecular inferior a 2000 daltons o mezclas de los mismos.

30

35

Para la preparación de las composiciones útiles para el acabado de tejidos repelente al aceite y/o al agua, las dispersiones de la invención se utilizan normalmente en una cantidad entre 0,1 y 10% en peso en peso total de la composición.

40

Convenientemente la proporción en peso entre la fracción sólida de la dispersión de la invención y los compuestos orgánicos poliméricos perfluorados de las composiciones repelentes al aceite/o agua está comprendida entre 1:1 y 1:15 más preferentemente entre 1:2 y 1:7.

45

La etapa de acabado puede realizarse utilizando las técnicas convencionales, por ejemplo por impregnación o técnica de pulverización, a una temperatura entre 80° y 110° C seguida de un tratamiento térmico entre 130°C y 200°C durante 0,5 a 6 minutos.

50

Las composiciones para el acabado de tejidos repelentes al aceite y/o al agua que contienen las dispersiones acuosas de la invención son estables y los tejidos tratados con éstas presentan gran estabilidad al lavado del acabado.

55

Las dispersiones acuosas de la invención son además particularmente útiles como reticuladores para pastas de impresión de tejido.

60

Los tejidos impresos con las pastas de impresión incluyendo las dispersiones acuosas de la invención como reticuladores presentan mucha solidez de colorido y al lavado.

65

Para la preparación de las pastas de impresión, se utiliza la dispersión acuosa de la invención en una cantidad de 0,3% a 5% en peso, preferentemente de 1% a 3,5% en peso, del peso total de la pasta.

70

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar mejor la invención.

75

En los ejemplos se utilizan los siguientes compuestos:

80

Polieter 1 = Tegomer® D-3403, diol etoxilado según la invención, con un peso molecular de 1220 g/mol y fórmula general I en la que R₁ es (III), R₂ es metilo, R₃ es etilo, m = 0; comercializado por Th. Goldsmidt AG (DE);

85

Polieter 2 = Tegomer® D-3123, diol etoxilado y propoxilado según la invención (EO/PO: 85/15), con un peso

molecular de 1180 g/mol y fórmula general I en la que R₁ es (III), R₂ es metilo, R₃ es etilo; comercializado por Th. Goldsmidt AG (DE);

Poliéter 3 = poliéter mono-alcohol obtenido por etoxilación de butanol, con un peso molecular de 1400 g/mol;

Poliéter 4 = poliéter mono-alcohol obtenido por etoxilación de butanol, con un peso molecular de 2000 g/mol;

Poliisocianato 1= Polurene® AD, producto de reacción de trimetilol-propano y toluendiisocianato (mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6 en una proporción 80:20 en peso), con un contenido en NCO de 13,0 ± 0,5% en peso, en acetato de etilo (con un contenido activo del 75% en peso); comercializado por S.A.P.I.C.I.S.p.A (Italia);

Poliisocianato 2= Tolonate® HDT LV2, producto de isocianuración de 1,6-disocianatohexano, con un contenido en NCO de 23,0 ± 1% en peso (contenido activo de 100% en peso; comercializado por Rhodia (Francia).

Ejemplo 1

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 200,0 g (609,756 meq.) de poliisocianato 1 y 43,4 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 67,0 g (109,756 meq.) de Poliéter 1 en agitación. La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación valorimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes dé un valor de 6,8% en peso (valor determinado en este ejemplo así como en los demás ejemplos según el método estándar ASTM D2572).

La mezcla de reacción se diluye con 100,0 g de acetona y posteriormente se añaden gota a gota 52,2 g (600,000 meq.) de butanona oxima durante un periodo de aproximadamente 1 hora, no excediendo la temperatura de reacción de 70°C.

Después de 1 hora de reacción se comprueba que el prepolímero es negativo a NCO según el espectro I.R. y, a aproximadamente 60°C, se añaden 564,3 g de agua desmineralizada a una alta velocidad de agitación.

Los disolventes orgánicos (acetato de etilo y acetona) se destilan al vacío. Se obtiene una dispersión estable finamente dividida, con un contenido en sólidos del 30% en peso, pH 5,58, diámetros medios de partícula 41,4 nm (determinado por Coulter N4 Plus).

Porcentaje en peso de grupos de oxido de etileno relacionado con los sólidos = 25% IR (cm⁻¹): 3278, 2921, 1727, 1671, 1600, 1536, 1224, 1073, 997, 954, 893, 819, 766, 635, 471.

Ejemplo 2

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 200,0 g (609,756 meq.) de poliisocianato 1 y 43,4 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 64,8 g (109,756 meq.) de Poliéter 2 en agitación.

La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación valorimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes dé un valor de 6,8% en peso.

La mezcla de reacción se diluye a continuación con 100,0 g de acetona y posteriormente se añaden gota a gota 52,2 g (600,000 meq.) de butanona oxima durante un periodo de aproximadamente 1 hora, no excediendo la temperatura de reacción de 70°C.

Después de 1 hora de reacción se comprueba que el prepolímero es negativo a NCO según el espectro I.R. y, a aproximadamente 60°C, se añaden 559,6 g de agua desmineralizada a una alta velocidad de agitación.

Los disolventes orgánicos (acetato de etilo y acetona) se destilan al vacío.

Se obtiene una dispersión estable finamente dividida, con un contenido en sólidos del 30% en peso, pH 4,86, diámetros medios de partícula 59,7 nm (determinado por Coulter N4 Plus).

Porcentaje en peso de grupos de oxido de etileno relacionado con los sólidos = 21%

Ejemplo 3

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 200,0 g (609,756 meq.) de poliisocianato 1 y 44,2 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 67,0 g (109,756 meq.) de Poliéter 1 en agitación.

La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación valorimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes dé un valor de 6,8% en peso.

La mezcla de reacción se diluye con 100,0 g de acetona y posteriormente se añaden 48,0 g (500,000 meq.) de 3,5-

dimetilpirazol.

Después de 1 hora de reacción se comprueba que el prepolímero es negativo a NCO según el espectro I.R. y se añaden 574,0 g de agua desmineralizada a una alta velocidad de agitación.

5

Los disolventes orgánicos (acetato de etilo y acetona) se destilan al vacío.

Se obtiene una dispersión lechosa estable, con un contenido en sólidos del 30%, pH 5,84, diámetros medios de partícula de 287,4 nm (determinado por Coulter N4 Plus).

10

Porcentaje en peso de grupos de oxido de etileno relacionado con los sólidos = 25% IR (cm⁻¹): 3270, 2921, 1727, 1669, 1601, 1534, 1541, 1413, 1376, 1346, 1283, 1225, 1086, 1001, 968, 883, 817, 764, 744, 678, 658, 624, 508, 473, 457, 426.

15 Ejemplo 4 (Comparativo)

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 200,0 g (609,756 meq.) de poliisocianato 1 y 57,9 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 153,7 g (109,756 meq.) de Poliéter 3 en agitación.

20

La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C entre 60°C y 65°C.

Durante la reacción la viscosidad de la solución aumenta cada vez más, lo que conduce a la gelificación; la adición de 100,0 g de acetona reduce solamente la viscosidad temporal y la reacción se interrumpe inevitablemente.

25

Ejemplo 5

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 150,0 g (819,672 meq.) de poliisocianato 2 y 49,7 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 90,0 g (147,541 meq.) de Poliéter 1 en agitación.

30

La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación valorimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes da un valor de 9,8% en peso. Posteriormente se añaden gota a gota 64,3 g (739,344 meq.) de butanona oxima durante un periodo de aproximadamente 1 hora, no excediendo la temperatura de reacción de 70°C.

35

Después de 1 hora de reacción se comprueba que el prepolímero es negativo a NCO según el espectro I.R. y la mezcla de reacción se dispersa en 640,9 g de agua desmineralizada a una alta velocidad de agitación.

40

Se obtiene una dispersión lechosa estable, con un contenido en sólidos del 30%, pH 5,58, diámetros medios de partícula de 275,9 nm (medidos por Coulter N4 Plus).

Porcentaje en peso de grupos de oxido de etileno relacionado con los sólidos = 30%.

45 Ejemplo 6 (Comparativo)

Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerante, se llena, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente con 75,0 g (409,836 meq.) de poliisocianato 2 y 42,5 g de N-metilpirrolidona, a continuación se añaden 147,5 g (73,770 meq.) de Poliéter 4 en agitación.

50

La temperatura de reacción se lleva a 60°C y se mantiene a 60°-65°C durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación valorimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes da un valor de 5,3% en peso.

Posteriormente se añaden lentamente 32,3 g (336,066 meq.) de 3,5-dimetilpirazol, no excediendo la temperatura de reacción de 70°C.

55

Después de 1 hora de reacción se comprueba que el prepolímero es negativo a NCO según el espectro I.R. y se añaden 552,1 g de agua desmineralizada a una alta velocidad de agitación.

60

Se obtiene una dispersión lechosa estable, con un contenido en sólidos del 30%, pH 6,19.

Después de 24 horas tiene lugar una sedimentación evidente y los diámetros medios de partícula no pueden medirse ya que exceden el límite superior del instrumento (3000 nm).

65

El porcentaje en peso de grupos de oxido de etileno relacionado con los sólidos = 58%. Para facilidad de consulta los parámetros más significativos de las dispersiones obtenidas en los ejemplos 1 a 6 se resumen en la tabla

siguiente (Tabla 1).

TABLA 1

EJ.	POLIISOCIANATO	POLIETER	R _{EQ} NCO/OH	AGENTE BLOQUEADOR	% NCO ¹⁾	ESTABILIDAD DE DISPERSIÓN
1	Poliisocianato 1	Poliéter 1	10/1,8	MEKO ₃₎	8,1	SI
2	Poliisocianato 1	Poliéter 2	10/1,8	MEKO ₃₎	8,1	SI
3	Poliisocianato 1	Poliéter 1	10/1,8	3,5-DMP ₄₎	7,9	SI
4	Poliisocianato 1	Poliéter 3	10/1,8	MEKO ₃₎	6,1	NO
5	Poliisocianato 2	Poliéter 1	10/1,8	MEKO ₃₎	9,5	SI
6	Poliisocianato 2	Poliéter 4	10/1,8	3,5-DMP ₄₎	5,5	NO ²⁾

1) Calculado en % de grupos isocianatos disponibles después del desbloqueo.
 2) Después de aproximadamente 2 meses la dispersión está completamente separada.
 3) Butanona oxima
 4) 3,5-dimetilpirazol

5 **Ejemplos de aplicación**

Acabado textil

10 Los ejemplos 7 a 9 resumen los datos obtenidos de las pruebas de aplicación realizadas con las composiciones del acabado de tejidos repelente al aceite y agua, preparados con las dispersiones descritas en los ejemplos 1,2,3 y 5.

El efecto repelente al aceite y agua se determinó utilizando los procedimientos de ensayo descritos a continuación.

Repulsión al agua: las muestras de tejido se evalúan según la AATTCC-22 (prueba de pulverización).

15 Los valores de repulsión al agua se dan según la escala siguiente:

100	Sin humectación ni gotas de agua en la superficie
90	Sin humectación, pero gotitas de agua en la superficie
80	Superficie húmeda en puntos de atomización
70	Superficie parcialmente húmeda
50	Superficie totalmente húmeda
0	Humectación en toda la superficie y el reverso

Repulsión al aceite: las muestras de tejido se evalúan según la AATTCC-118.

20 Los valores de repulsión al aceite se atribuyen según la escala siguiente, basándose este método de ensayo en la resistencia a la humectación del tejido acabado por ocho hidrocarburos líquidos diferentes de tensión superficial variable; la escala de evaluación en este método de ensayo abarca los grados de 1 a 8, siendo el grado 8 el mejor (el mayor efecto repelente).

25

Repulsión al aceite	Composición
1	Parafina líquida(Kaydol)
2	65:35- Nujol : n-hexadecano
3	n-hexadecano
4	n-tetradecano
5	n-dodecano
6	n-decano
7	n-octano
8	n-heptano

Impresión textil

30 El ejemplo 10 informa sobre los resultados obtenidos de las pruebas de aplicación realizadas en muestras de tejido impresas con las pastas de impresión preparadas utilizando como reticuladores las dispersiones acuosas de los ejemplos 1, 2 y 5.

35 La solidez de color de las impresiones se determinó según la UNI 5153, que describe un procedimiento para crear la solidez de color de las impresiones en tejidos de cada naturaleza cuando se frota y la consiguiente descarga de color en otros tejidos.

La solidez de color se determinó también según la UNI 7639, que describe un método para crear la solidez de color de una impresión en tejidos de naturaleza diferente bajo la acción de una fuente de luz artificial.

La UNI 5153 describe un ensayo en el que se produce abrasión por medio de un tejido seco y otro ensayo en el que la abrasión se produce por medio de un tejido húmedo. Un valor elevado significa una gran solidez de color de la impresión según ambos ensayos.

5 Los valores van de 1 a 5 según la UNI 5153 y del 1 al 8 según la UNI 7639. Se determinó también la solidez de lavado. Las muestras tejidos se lavaron tres veces a 40°C (lavado doméstico) sin secado intermedio y evaluado a simple vista.

10 Ejemplo 7

Los tejidos de algodón se impregnan en Foulard con las siguientes composiciones acuosas para el acabado de tejidos repelente al aceite y al agua (Tabla 2, valores expresados en g/l), escurridos en una secadora acolchada a aproximadamente 50% de absorción de baño, secado y horneado a 150°C durante 1,5 minutos;

15

Tabla 2

	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E
UNIDYNE®TG470(1)	27	27	27	27	27
MADEOL® NRW3(2)	1	1	1	1	1
Ácido acético (sol. Acuosa al 10%)	1	1	1	1	1
Ejemplo 1		5			
Ejemplo 2			5		
Ejemplo 3				5	
Ejemplo 5					5

(1) Emulsión fluorocarbonada comercializada por DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP)
 (2) Tensioactivo comercializado por Cesalpinia Chemicals SpA (Italia)

Después de 24 horas de acondicionamiento a temperatura ambiente los tejidos se prueban con ensayos de repulsión al aceite y al agua.

20

Los tejidos se prueban además tras repetidos ciclos de lavado.

Los lavados se realizaron a 40°C, en una máquina de lavado doméstica, utilizando un detergente doméstico y secado en secadora a aproximadamente 80 °C durante 60 min. Después de cada ciclo de lavado.

25

Los resultados del ensayo se listan en la tabla siguiente (Tabla 3)

Tabla 3

	Método de ensayo	n° de lavados			
		0	1	3	5
Composición A	AATCC 22	100	90	70/80	0
	AATCC 118	4	4	2	2
Composición B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	4	3/4
Composición C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	4
Composición D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	4	6	3/4	3/4
Composición E	AATCC 22	100	100	90	70
	AATCC 118	3/4	4	3	2

30 Ejemplo 8

Se impregnan tejidos de poliamida en Foulard con las siguientes composiciones acuosas para el acabado repelente al aceite y agua de tejidos (Tabla 4, valores expresados en g/l), escurridos en rodillo de acolchado hasta una absorción de la solución de aproximadamente 40%, secado y horneado a 150°C durante 1,5 min.

Tabla 4

	Comp . A	Comp . B	Comp . C	Comp . D	Comp . E
UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾	27	27	27	27	27
MADEOLO NRW3 ⁽²⁾	1	1	1	1	1
Ácido acético (solución acuosa al 10%)	1	1	1	1	1
Ejemplo 1		5			
Ejemplo 2			5		
Ejemplo 3				5	
Ejemplo 5					5

(1) emulsión fluorocarbonada utilizada comercialmente por DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP)
 (2) tensioactivo comercializado por Cesalpinia Chemicals SpA (Italia)

5 Después de 24 horas de acondicionamiento a temperatura ambiente las telas se prueban en los ensayos de repulsión al aceite y agua.

Los tejidos se probaron también después de repetidos ciclos de lavado. Se realizaron lavados a 40°C en una máquina lavadora doméstica, utilizando un detergente doméstico y secado en secadora a alrededor de 80°C durante 60 minutos después de cada ciclo de lavado. Los resultados se muestran en la tabla siguiente (Tabla 5).

Tabla 5

	Método de ensayo	n° de lavados			
		0	1	3	5
Composición A	AATCC 22	100	100	100	100/90
	AATCC 118	3	2	1	0
Composición B	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1/2	1/2
Composición C	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3/4	2/3	1	0
Composición D	AATCC 22	100	100	100	100
	AATCC 118	3	1/2	1	1/2
Composición E	AATCC 22	100	100	90	70
	AATCC 118	2	1	1	1

10 Ejemplo 9

15 Se impregnan tejidos de poliéster en Foulard con las siguientes composiciones acuosas para el acabado de tejidos repelente al aceite y agua (Tabla 6, valores expresados en g/l), escurridos en rodillo de acolchado hasta una absorción de la solución de aproximadamente 30%, secado y horneado a 150°C durante 1,5 min.

Tabla 6

Composición	Comp . A	Comp . B	Comp . C	Comp . D	Comp . E
UNIDYNE®TG470 ⁽¹⁾	27	27	27	27	27
MADEOLO NRW3 ⁽²⁾	1	1	1	1	1
Ácido acético (solución acuosa al 10%)	1	1	1	1	1
Ejemplo 1		5			
Ejemplo 2			5		
Ejemplo 3				5	
Ejemplo 5					5

(1) emulsión fluorocarbonada utilizada comercialmente por DAIKIN INDUSTRIES LTD (JP)
 (2) tensioactivo comercializado por Cesalpinia Chemicals SpA (Italia)

20 Después de 24 horas de acondicionamiento a temperatura ambiente las telas se prueban en los ensayos de repulsión al aceite y agua. Los tejidos se probaron también después de repetir los ciclos de lavado. Se realizaron lavados a 40°C en una lavadora doméstica, utilizando un detergente doméstico y secado en secadora a alrededor de 80°C durante 60 minutos después de cada ciclo de lavado.

25 Los resultados del ensayo se muestran en la tabla siguiente (Tabla 7).

Tabla 7

	Método de ensayo	n° de lavados			
		0	1	3	5
Composición A	AATCC 22	80	0	0	0
	AATCC 118	3	1	0	0
Composición B	AATCC 22	100	90	80	70
	AATCC 118	3/4	2	1/2	1
Composición C	AATCC 22	100	90/80	80	70/50
	AATCC 118	3/4	1	1	0
Composición D	AATCC 22	100	90/80	70	70/50
	AATCC 118	3	1	1	0
Composición E	AATCC 22	90	70	0	0
	AATCC 118	1	1	1	0

Ejemplo 10

- 5 Las pastas de impresión (pasta A, B, C y D) se prepararon de acuerdo con las composiciones que se enumeran en la tabla 8.

Las pastas de impresión así obtenidas se utilizaron para la impresión serigráfica en cuatro telas de algodón.

- 10 La impresión se realizó en la tabla magnética Zimmer con un tamiz de de 55 hilos/cm, con un rodillo de 6 mm, a una velocidad de 50 (10÷100 grados), una presión de 3 (grados 1÷6), en una sola etapa.

Después del secado a 80°C, las impresiones se fijaron posteriormente a 160°C durante 3 minutos.

- 15 La solidez de color de las cuatro telas de algodón impresas con las pastas de impresión A a D se enumeran en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8

Composición	Pasta A	Pasta B	Pasta C	Pasta D
Agua	782	782	782	782
DEFOMEX SI ⁽¹⁾	3	3	3	3
Amoniaco 28 Bè	5	5	5	5
Aglutinante Neoprint L 45 ⁽²⁾	150	150	150	150
DP-GP ⁽³⁾ transparente	20	20	20	20
Blue Neoprint LBS ⁽⁴⁾	40	40	40	40
Lerisene VHF ⁽⁵⁾	15			
Ejemplo 1		25		
Ejemplo 2			25	
Ejemplo 5				25

(1) Antiespumante comercializado por Lamberti S.p.A. (Italia)
 (2) Dispersión acuosa de acrilato de etilo con un contenido activo del 45% comercializado por Lamberti S.p.A. (Italia)
 (3) Espesador de poliacrilato sintético parcialmente neutralizado con amoniaco; comercializado por Lamberti S.p.A. (Italia)
 (4) Dispersión acuosa de un pigmento orgánico (C.I. Pigmento azul 15: 1); comercializado por Lamberti S.p.A. (Italia)
 (5) Resina de melamina con un contenido en sólidos de 50%; comercializado por Lamberti S.p.A. (Italia)

Tabla 9

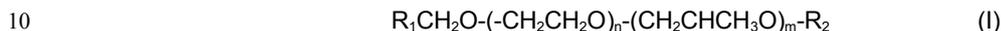
	Método de ensayo	Evaluación	
Tejido impreso con pasta A (comparativo)	UNI 5153	En seco ½	En húmedo 4
	UNI 7639	>6*	
Tejido impreso con pasta B	UNI 5153	En seco ¾	En húmedo ¾
	UNI 7639	>6*	
Tejido impreso con pasta C	UNI 5153	En seco ¾	En húmedo 4
	UNI 7639	>6*	
Tejido impreso con pasta D	UNI 5153	En seco 4	En húmedo 4
	UNI 7639	>6*	
* Después de 141 h de exposición empieza la degradación del tejido n° 6 de la escala azul, aunque los tejidos de algodón impresos con la pasta A-D no presentan ninguna degradación visible.			

5 Los tejidos de algodón impresos con las pastas de impresión preparadas con las dispersiones de esta invención (pasta B, C y D) presentan una resistencia al lavado que es igual a la del tejido impreso con la pasta A, que contiene como reticulador una resina de melamina normal; por lo tanto presentan una buena resistencia al lavado.

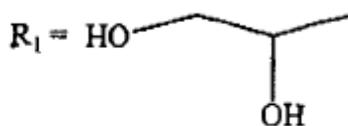
REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos obtenidos de la reacción de:

- 5 (i) un poliisocianato;
- (ii) un agente bloqueador de -N=C=O desbloqueable térmicamente que es desbloqueable a una temperatura entre 90° y 160°C; y
- (iii) un diol alcoxilado no iónico que tiene la fórmula general I:

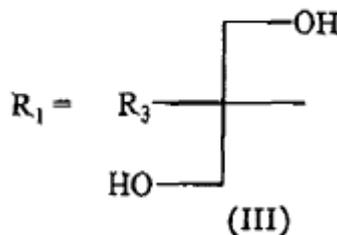


en la que:



(II)

15 o



(III)

R_2 y R_3 son iguales o diferentes y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propil, i-propilo, n-butilo, i-butilo;

20 n es un número entre 0 y 40;

m es un número entre 0 y 40;

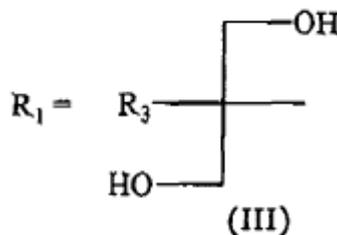
n + m es un número entre 20 y 80.

25 2. Dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos según la reivindicación 1 en la que n + m es un número de 20 a 40.

3. Dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos según la reivindicación 1 ó 2 en la que el diol alcoxilado no iónico (iii) tiene el fórmula general I:



en la que:



(III)

35 R_2 es metilo, R_3 es etilo, n es un número de 15 a 30 y m es un número del 0 al 10.

4. Dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliisocianato (i) es el isocianurato obtenido a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y el

producto de la reacción de trimetilolpropano y toluendiisocianato (sus isómeros 2,4 y 2,6 en una proporción de 80:20).

5. Dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente bloqueador (ii) es 3,5-dimetilpirazol.

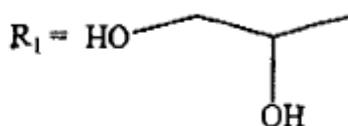
6. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende las etapas siguientes:

10 a. un poliisocianato (i) y un diol alcoxlado no iónico (iii) de fórmula general I



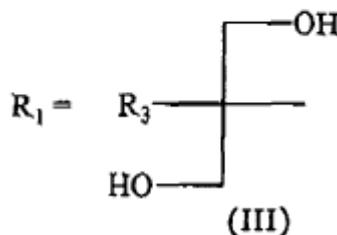
en la que

15



(II)

o



20 R_2 y R_3 son iguales o diferentes y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo;
 n es un número entre 0 y 40;
 m es un número entre 0 y 40;
 $n + m$ es un número entre 20 y 80,
 se hacen reaccionar a una temperatura entre 30° y 120°C, siendo su proporción equivalente tal que el porcentaje de grupos isocianato libres en el oligómero resultante es de 3 a 10 y el porcentaje en peso de los grupos de etoxilo es de 10 a 40%;

25 b. el oligómero así obtenido se hace reaccionar con una cantidad de un agente bloqueador térmicamente desbloqueable que es desbloqueable a una temperatura de 90°-160°C (ii) tal que la proporción equivalente de los grupos isocianato del oligómero y el agente bloqueador (ii) es de 1:0,98 a 1:1,30;

c. la mezcla así obtenida se dispersa en agua bajo agitación vigorosa para obtener una dispersión con un contenido de sólidos de 20 a 40% en peso.

35 7. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliisocianatos bloqueados -N=C=O no iónicos según la reivindicación 6, en el que los dioles no iónicos alcoxlados (iii) tienen la fórmula general I:



40 en la que:

