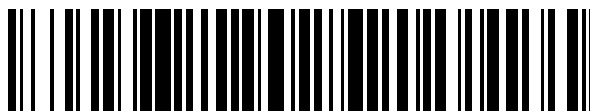


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 272**

51 Int. Cl.:
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786445 .0**
96 Fecha de presentación: **25.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176308**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Dispersiones acuosas, su preparación y su uso**

30 Prioridad:
03.08.2007 EP 07113807
11.01.2008 EP 08150202
11.01.2008 DE 102008004177

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
NÖRENBERG, Ralf;
SIEMENSMEYER, Karl;
SCHMIDT, Kati;
LEYRER, Reinhold J y
SENF, Andreas

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 385 272 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).

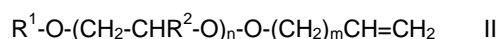
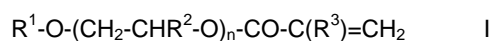
DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas, su preparación y su uso

La presente invención hace referencia a una dispersión acuosa que contiene

(A) un copolímero que contiene incorporado al polímero

- 5 (a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,
 (b) al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado de la fórmula general I o II



Donde R¹ representa un alquilo de C₆-C₂₀ esencialmente no ramificado,

- 10 R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo,

R³ representa hidrógeno o metilo y

n representa un número entero en el rango de 2 a 100,

m se selecciona de cero o 1,

(c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

- 15 (d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

y

(B) un colorante.

Además, la presente invención hace referencia a un método para la preparación de las dispersiones acuosas de la invención. Además, la presente invención se refiere al uso de las dispersiones acuosas de la invención.

- 20 A fin de ajustar la viscosidad en dispersiones que contienen pigmento, muchas veces se usan espesantes (agentes de espesamiento). Los espesantes pueden ser espesantes naturales o sintéticos. Espesantes naturales conocidos son agar-agar, carrageno, goma arábiga, alginatos como, por ejemplo, alginato de sodio, además pectinas, poliosas, harina de grano de algarrobo (goma garrofín) y dextrinas. Espesantes sintéticos conocidos son en muchos casos copolímeros de ácido acrílico con acrilamida, neutralizados con amoníaco, que contienen incorporadas al polímero
 25 cantidades bajas de un comonomero insaturado etilénicamente dos veces, como por ejemplo bisacrilamida de metileno. Espesantes sintéticos de este tipo contienen frecuentemente aceite blanco.

Las propiedades de los espesantes conocidos todavía pueden mejorarse. Muchas veces se requiere aceite blanco durante la síntesis del espesante.

- 30 En muchos casos no es deseable el aceite blanco que se encuentra en los espesantes sintéticos y que puede quedarse en aplicaciones sobre materiales fibrosos y que allí puede conducir a solides empeorada y a una sensación al tacto empeorada. Principalmente, cuando se desea emplear pastas para impresión a base de colorantes dispersos (colorantes en dispersión) o colorantes reactivos, se desea retirar el espesante sencillamente lavándolo, lo cual en muchos casos no se logra al usar espesantes que contienen aceite blanco.

- 35 También se ha intentado retirar el aceite blanco después de la síntesis del espesante, por ejemplo secando el espesante, principalmente por medio de secamiento por pulverización. Entonces se obtiene los llamados espesantes en polvo que pueden incorporarse bien, aunque no siempre, a otras formulaciones revolviendo.

Se ha intentado evitar las desventajas del aceite blanco usando espesantes asociados. Espesantes asociados son polímeros solubles en agua y tienen componentes hidrófugos de tipo tensioactivo que están en capacidad de interactuar tanto consigo mismos como también con otras sustancias hidrófugas en un medio hidrófilo,

principalmente acuoso, principalmente asociarse y formar una red. Por medio de la red asociativa resultante se espesa o se gelifica el medio.

Sin embargo, los espesantes asociativos conocidos todavía pueden mejorarse.

5 EP-A 0 013 836 revela copolímeros en emulsión que contienen (i) 20 a 69,5 % en peso de ácido (met)acrílico, (ii) 0,5 a 25 % en peso de un monómero de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^0$, donde R representa H o CH^3 , n es al menos 2 y R^0 representa alquilo de C_8-C_{30} , y (iii) al menos 30 % en peso de un (met)acrilato de alquilo de C_1-C_4 . Después neutralizar con álcali, los polímeros sirven como espesantes para materia prima para pinturas, detergentes y similares.

10 WO 99/65958 describe espesantes solubles en álcali que comprenden el producto de reacción de un ácido carboxílico insaturado, de un monómero insaturado monoetilénicamente y de un macromonómero hidrófugo, alcoxilado. El monómero insaturado monoetilénicamente comprende un grupo metilo; preferentemente es un acrilato de metilo. Estos polímeros deben volverse solubles ya a un valor de pH de 4,5 a 6,0 y por lo tanto son adecuados para productos cosméticos.

15 WO 2006/016035 se refiere al uso de un polímero acrílico hidrosoluble como agente espesante en preparaciones acuosas pigmentadas. El polímero acrílico se compone de un monómero insaturado etilénicamente con función de carboxilo, un monómero no iónico, insaturado etilénicamente, un monómero y un monómero oxialquilado, insaturado etilénicamente, el cual está terminado con una cadena ramificada hidrófuga, no aromática, con 10 a 24 átomos de carbono.

20 El objeto fundamental de la presente invención consiste en proporcionar espesantes, cuyas soluciones o formulaciones en presencia o ausencia de tensioactivos son altamente transparentes y los cuales presentan un alto efecto de espesamiento y simultáneamente alta dilución de cizallamiento. Además, el objeto consiste en proporcionar tales espesantes que puedan lavarse fácilmente y sin residuos.

25 Por consiguiente, se encontraron las dispersiones acuosas definidas al principio que en lo sucesivo también se llaman dispersiones acuosas de acuerdo con la invención. Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen

(A) al menos un copolímero, en el marco de la presente invención llamado también copolímero (A) que contiene incorporado al polímero:

(a) al menos un ácido carboxílico insaturado etilénicamente o su anhídrido,

(b) al menos un monómero tensioactivo, no iónico, etilénicamente insaturado de la fórmula general I o II

30 $\text{R}^1-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O})_n-\text{CO}-\text{C}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ I

$\text{R}^1-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O})_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ II

Donde R^1 representa alquilo de C_6-C_{30} esencialmente no ramificado,

R^2 es igual o diferente respectivamente y representa hidrógeno o metilo,

R^3 representa hidrógeno o metilo y

35 n representa un número entero en el rango de 2 a 100,

m se selecciona de cero o 1,

(c) al menos un metacrilato de alquilo de C_1-C_2 y

(d) al menos un acrilato de alquilo de C_2-C_4 .

40 El copolímero (A) contiene incorporado al polímero preferiblemente acrilato de n-butilo como comonómero (d), principalmente en el rango de 5 a 85 % en peso de acrilato de n-butilo.

El espesante asociativo de la invención se distingue por un efecto hidrotrópico sobresaliente, es decir que mejora la solubilidad de las sustancias que en agua son solo difícilmente solubles. Es estable a los electrolitos y en formulaciones con alta fuerza iónica tampoco muestra floculación o sedimentación.

En una forma de realización de la presente invención el copolímero (A) puede contener incorporado al polímero además (e) un comonomero poliinsaturado etilénicamente. Ejemplos de comonomeros poliinsaturados etilénicamente son isopreno, alil(met)acrilato de 1,3-butadieno, divinilbenceno, principalmente 1,3-divinilbenceno, α,ω -alquilen(C₂-C₆)di(met)acrilatos, principalmente 1,4-butandioldi-(met)acrilato, y cloropreno.

- 5 En una forma de realización de la presente invención el copolímero (A) puede contener incorporado al polímero además (f) un comonomero polar.

Ejemplos de comonomeros polares (f) son propionato de vinilo y principalmente acetato de vinilo, también (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo.

- 10 En otra forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) no contiene incorporados al polímero otros comonomeros aparte de los comonomeros (a), (b), (c) y (d).

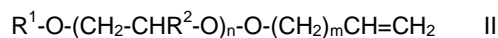
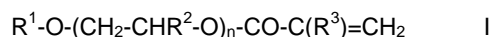
Por lo regular, el copolímero (A) está libre de aceite blanco.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) contiene incorporado al polímero:

- 15 10 a 75 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (a),
 0,1 a 50 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso de monómero tensioactivo, no iónico, etilénicamente insaturado (b),
 0,5 a 50 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso de metacrilato de alquilo de C₁-C₂ (c),
 5 a 85 % en peso, preferentemente 15 a 70 % en peso de acrilato de alquilo de C₂-C₄ (d),
 0 a 9 % en peso de comonomero poliinsaturado etilénicamente (e) y
 0 a 30 % en peso, preferible 0,1 a 20 % en peso de comonomero polar (f).

- 20 El ácido carboxílico etilénicamente insaturado (a) es preferentemente un ácido monocarboxílico insaturado monoetilénicamente con 3 a 8 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico insaturado monoetilénicamente con 4 a 8 átomos de carbono o sus anhídridos concernidos. Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (a) se seleccionan, por ejemplo, entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maléico, como anhídridos pueden mencionarse principalmente anhídrido de ácido maléico y anhídrido de ácido itacónico. Particularmente se prefiere
 25 ácido metacrílico.

El monómero tensioactivo (b) etilénicamente insaturado, no iónico, tiene la fórmula general I o II



- 30 Donde R¹ representa esencialmente alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado, preferentemente alquilo de C₈-C₂₂ no ramificado,

R² es igual o diferente respectivamente y representa hidrógeno o metilo, preferentemente cada uno es igual y representa hidrógeno,

R³ representa hidrógeno o metilo, preferentemente representa metilo, y

n representa un número entero en el rango de 2 a 100, preferentemente 3 a 50, y m representa cero o uno.

- 35 "Alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado" significa aquí que R¹ es un grupo alquilo primario de C₆-C₃₀ que no tiene ramificaciones o tiene máximo una, preferentemente una ramificación en posición 2 hacia el grupo hidroxilo del alcohol correspondiente R¹-OH.

- 40 Las unidades de repetición integradas n-veces se derivan de óxido de etileno u óxido de propileno. El significado de R² en cada unidad de repetición es independiente de otras unidades de repetición. Las diferentes unidades de óxido de alquilenos pueden presentarse dispuestas a manera de bloque o distribuidas aleatoriamente.

Metacrilatos de alquilo de C₁-C₂ adecuados (c) son metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, de los cuales particularmente se prefiere metacrilato de metilo.

5 Acrilatos de alquilo de C₂-C₄ adecuados (d) son acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec.-butilo y acrilato de ter.-butilo así como mezclas de los mencionados previamente; se prefieren acrilato de etilo, acrilato de n-propilo y principalmente acrilato de n-butilo.

Preferentemente, el acrilato de alquilo de C₂-C₄ comprende al menos acrilato de n-butilo, principalmente una mezcla de acrilato de n-butilo con acrilato de etilo. El copolímero (A) contiene incorporado al polímero preferentemente acrilato de n-butilo en el rango de 5 a 85 % en peso, en cuyo caso se prefiere un rango de más de 10 % en peso a 60 % en peso y particularmente se prefiere un rango de 15 % en peso a 45 % en peso.

10 Monómeros poliinsaturados etilénicamente adecuados (e) son, por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butandiol, di(met)acrilato de 1,6-hexandiol, divinilbenceno, principalmente 1,3-diviniilbenceno, además (met)-acrilato de dihidrocilcopentadienilo, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol.

15 El copolímero (A) puede presentar dominios delimitados, por ejemplo cubiertas con diversa composición, tal como puede obtenerse mediante polimerización por etapas de diferentes mezclas de monómeros de diferente composición.

El copolímero (A) es preferentemente un copolímero de una etapa. La expresión "copolímero de una etapa" significa que esencialmente tiene una composición uniforme en la partícula polimérica individual. Es decir que no tiene dominios delimitados como, por ejemplo, cubiertas con diferente composición tal como pueden obtenerse mediante polimerización por etapas de las mezclas de monómeros de diferente composición.

20 La dispersión acuosa de la invención contiene además un colorante (B) que se selecciona de pigmentos, colorantes en dispersión (también llamados colorantes dispersos), colorantes ácidos, colorantes de complejos metálicos, colorantes de cuba y colorantes reactivos, en cuyo caso se prefieren colorantes en dispersión y colorantes reactivos. En tal caso, en relación con la presente invención, los pigmentos blancos o negros, los colorantes reactivos blancos o negros, o los colorantes en dispersión blancos o negros también pueden denominarse colorantes (B).

25 En el contexto de la presente invención por pigmentos se entienden colorantes orgánicos o inorgánicos, prácticamente insolubles, dispersados, en forma de partículas finas según la definición en DIN 55944. Preferiblemente se selecciona pigmento orgánico y/o pigmento metálico.

30 Ejemplos de pigmentos inorgánicos son pigmentos blancos como blanco de cinc, sulfuro de cinc, litoponio, blanco de plomo, sulfato de plomo, creta (carbonato de calcio), dióxido de titanio; pigmentos amarillos como amarillo de óxido de hierro, amarillo de cadmio, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, amarillo cromo, cromato de plomo, vanadato de bismuto, amarillo Nápoles o amarillo de cinc. Pigmentos inorgánicos azules como azul ultramarina, azul cobalto, azul manganeso, azul hierro, pigmentos inorgánicos verdes, como verde ultramarina, verde cobalto, óxido de cromo (verde óxido de cromo); pigmentos inorgánicos violeta, como violeta ultramarina, violeta cobalto, violeta manganeso; pigmentos inorgánicos rojos como rojo ultramarina, rojo molibdato, rojo cromo, 35 rojo de cadmio; pigmentos inorgánicos marrón como marrón de óxido de hierro, marrón de cromo-hierro, cinc-hierro de marrón, manganeso-titanio de marrón; pigmentos negros como negro de óxido de hierro, negro de hierro-manganeso, negro espinela, negro de humo (hollín); espinelas de color naranja y corindones, anaranjado de cadmio, anaranjado de cromo, molibdato de plomo o aleación Cu/Zn.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos preferidos son dióxido de titanio, carbonato de calcio y negro de humo.

40 Los pigmentos orgánicos ejemplares son

Pigmentos monoazoicos: 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;

45 Pigmentos disazoicos: 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;

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;
- Pigmentos de dioxazina: C.I. Pigment Violet 23 y 37;
- Pigmentos de flavanthrona: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- 5 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;
- 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);
- 10 Pigmentos de complejos metálicos: C.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);
- Pigmentos de perileno: C.I. Pigment Black 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.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;
- 15 Pigmentos de pirantrona: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Pigmentos de tioíndigo: C.I. Pigment Red 88 y 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- 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 de anilina);
- C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo de aldazina);
- 20 C.I. Pigment Brown 22.
- Ejemplos de pigmentos particularmente preferidos son: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 y 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 y 43 y C.I. Pigment Green 7.
- 25 Otros pigmentos adecuados son pigmentos metálicos como, por ejemplo, purpurina dorada, purpurina plateada, pigmentos de iridina, brillo metálico.
- El diámetro promedio del pigmento empleado en el proceso de la invención se encuentra usualmente en el rango de 20 nm a 1,5 μ m, preferible en el rango de 150 a 300 nm.
- 30 En una forma de realización de la presente invención, el pigmento empleado en el proceso de la invención se presenta en forma de partículas esféricas o aproximadamente esféricas; es decir que la proporción del diámetro más largo al diámetro más pequeño se encuentra en el rango de 1,0 a 2,0, preferible a 1,5.
- El pigmento se adiciona a las dispersiones acuosas de la invención preferentemente en forma de preparaciones de pigmento. Las preparaciones de pigmento contienen usualmente 20 a 60 % en peso de pigmento, también agua y uno o varios compuestos tensioactivos, por ejemplo uno o varios emulsionantes; por ejemplo, pueden mencionarse alcoholes de C₁₀-C₃₀ polialcoxilados.
- 35 Como colorantes en dispersión, entre los cuales también se cuentan los colorantes de cuba en el contexto de la presente invención, son adecuados por ejemplo:
- C.I. Disperse Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89,

ES 2 385 272 T3

90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 184:1, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 y 228;

5 C.I. Disperse Orange 1, 2, 3, 3:3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 y 148;

10 C.I. Disperse Red 1, 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190: 1, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 224, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 352, 356 y 367;

20 C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 70, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 y 97;

25 C.I. Disperse Blue 1, 1:1, 2, 3, 3:1, 4, 5, 6, 7, 7:1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 23:1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141,

30 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283, 283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349, 351 y 359;

C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 y 9;

C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 y 21;

C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34 y 36.

35 Ejemplos colorantes de cuba son:

C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 y 50,

C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 y 31,

C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 y 61,

C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 y 21,

40 C.I. Vat Blue 1, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 y 74,

C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 y 49,

C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 y 84,

C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 y 65.

Los colorantes reactivos son particularmente adecuados para estampar las fibras de celulosa, naturales y sintéticas, como por ejemplo algodón, viscosa, lino y seda. Ejemplos de colorantes reactivos son colorantes de monoclorotriazina, por ejemplo C.I. Reactive Orange 13, también colorantes reactivos de vinilsulfona, bi- y multifuncionales. Entre los colorantes reactivos se prefiere particularmente los colorantes de monoclorotriazina en la impresión directa y los colorantes de vinilsulfona en la impresión de 2 fases.

En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de la invención pueden contener:

En el rango de 0,1 a 200 g/l, preferible de 1 a 150 g/l de copolímero (A),

en el rango de 0,1 a 200 g/l, preferible de 1 a 150 g/l de colorante (B).

La dispersión acuosa de acuerdo con la invención presenta, en una modalidad de la presente invención, un contenido de sólidos de 5 a 40 % en peso, principalmente de 10 a 35 % en peso.

En forma no neutralizada, la dispersión acuosa de la invención presenta una viscosidad relativamente baja, por ejemplo de hasta 600 mPa·s, medida a 23°C. Por lo tanto en muchos casos tienen una apariencia muy fluida. Por lo tanto, la dispersión acuosa de la invención es fácilmente manejable y puede dosificarse sin problemas, disolverse en agua, diluirse con agua o bombearse. Mediante neutralización, por ejemplo a un valor de pH de más de 5,5, preferentemente de más de 6, principalmente 8 a 10, el copolímero (A) se vuelve soluble en agua y la viscosidad de la dispersión acuosa de la invención se incrementa fuertemente. Los agentes de neutralización adecuados son, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, aminas como trietilamina, trietanolamina, monoetanolamina y otras sustancias alcalinas.

En una modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención es una pasta de impresión, por ejemplo una pasta de impresión pigmentada.

En una modalidad de la presente invención, las dispersiones acuosas de la invención están libres de emulsionantes, es decir que contienen 0,01 % en peso o menos de emulsionante.

En otra modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención contiene al menos (C) un emulsionante aniónico y/o un emulsionante no iónico, también llamados brevemente en general emulsionante (C) o especialmente emulsionante aniónico (C) o emulsionante no iónico (C).

Ejemplos de emulsionantes aniónicos (C) son sulfatos de alqu(en)ilo. Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y principalmente las sales de sodio de los hemiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol alurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes de C₁₀-C₂₀ y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además, se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada, los cuales contienen un residuo de alquilo lineal, sintético, preparado a base de petroquímica o un residuo alquenilo con un enlace doble cis, los cuales poseen un comportamiento de descomposición análogo tal como los compuestos adecuados a base de materias primas de la química grasa. Se prefieren sulfatos de alquilo de C₁₂-C₁₆ y sulfatos de alquilo de C₁₂-C₁₅ así como sulfatos de alquilo de C₁₄-C₁₅. Los sulfatos de 2,3-alquilo, que se producen por ejemplo de acuerdo con US 3,234,258 o US 5,075,041 y que pueden obtenerse como productos comerciales de la Shell Oil Company bajo el nombre DAN®, también son emulsionantes aniónicos adecuados (C).

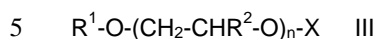
También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes de C₇-C₂₁ ramificados o lineales, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, como los alcoholes de C₉-C₁₁ ramificados con 2-metilo, con 3,5 moles de óxido de etileno (EO) en promedio, o alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 de EO.

Otros emulsionantes aniónicos adecuados (C) también son las sales del ácido alquilsulfosuccínico, las cuales también se denominan sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y principalmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen residuos de alcohol graso de C₈-C₁₈ o mezclas de estos. Sulfosuccinatos principalmente preferidos contienen un residuo de alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. En tal caso, particularmente se prefieren a su vez sulfosuccinatos cuyos residuos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución de homólogos estrecha. Asimismo, también es posible emplear ácido alqu(en)ilsuccínico preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Emulsionantes aniónicos preferidos (C) son sulfatos o sulfonatos de compuestos orgánicos y sus sales de metal alcalino, por ejemplo laurilsulfato de sodio, trideciletersulfatos de sodio, sal sódica de dioctilsulfosuccinato y sales sódicas de sulfonatos de alquilarilpoliéter.

Emulsionantes no iónicos típicos (C) son alcoholes de alquilarilpoliéter y copolímeros de óxido de etileno – óxido de propileno, también oxoalcoholes de C₁₁-C₃₀ polialcoxilados con óxido de alquileo de C₂-C₄ o principalmente alcoholes grasos de C₁₀-C₃₀ polialcoxilados con óxido de alquileo de C₂-C₄.

Emulsionantes preferidos (C) tienen la fórmula general III



donde R¹ representa alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² puede ser igual o diferente e independientemente entre sí representa hidrógeno o metilo,

X representa hidrógeno o SO₃M,

M representa hidrógeno o un metal alcalino, preferible K y principalmente Na, y

10 n representa un número entero en el rango de 2 a 100, preferible 3 a 50.

En una modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención contiene emulsionante (C) en el rango de 0 a 5, preferible 0,01 a 3 g/l.

En una modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención contiene una combinación de al menos un emulsionante aniónico (C) y al menos un emulsionante no iónico (C).

15 Las dispersiones acuosas de la invención también pueden contener una o varias sustancias adyuvantes (D).

Por sustancias adyuvantes (D) pueden entenderse, por ejemplo, aglutinantes, solventes, antiespumantes, humectantes, mejoradores de sensación al tacto, agentes de dispersión, agentes retenedores de agua, agentes anti-precipitación y/o biocidas. Las sustancias adyuvantes preferidas son antiespumantes.

20 Aglutinantes son principalmente una sustancia adyuvante (D), cuando como colorante (B) se selecciona un pigmento. Si como colorante (B) se selecciona un colorante en dispersión o un colorante reactivo, no se emplea preferentemente ningún aglutinante.

25 Aglutinantes en el sentido de la presente invención son polímeros que forman película, emulsionados o dispersados, que también incluyen copolímeros. Como aglutinantes pueden usarse, tanto dispersiones, emulsiones como también soles orgánicos de (co)polímeros, como por ejemplo poliacrilatos, poliuretanos, polibutadieno, poliolefinas como polietileno o polipropileno y sus copolímeros. Se prefieren dispersiones o emulsiones de poliacrilatos, llamados también aglutinantes de acrilato, o poliuretanos, también llamados aglutinantes de poliuretano.

En una forma preferida de realización de la presente invención el aglutinante se selecciona de aglutinantes de acrilato y aglutinantes de poliuretano.

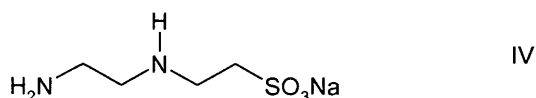
30 Aglutinantes de acrilato adecuados son aquellos copolímeros que contienen principalmente copolímeros en emulsión de al menos un ácido carboxílico o dicarboxílico, monoinsaturado etilénicamente, como por ejemplo ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico o preferiblemente ácido (met)acrílico con al menos un comonomero como, por ejemplo, al menos un éster alquílico de C₁-C₁₀ de al menos un ácido carboxílico, o dicarboxílico, monoinsaturado etilénicamente, principalmente llamados (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y/o de al menos otro comonomero seleccionado, por ejemplo, de vinilo-aromáticos, por ejemplo para-metilestireno, α-metilestireno y principalmente estireno, y comonomeros nitrogenados como (met)acrilamida o (met)acrilonitrilo.

35 En una modalidad de la presente invención, los aglutinantes de acrilato contienen incorporados al polímero al menos un comonomero reactivo seleccionado de (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de acetoacetilo y N-metilol-(met)acrilamida. En una forma preferida de realización de la presente invención, los aglutinantes de acrilato no contienen comonomeros incorporados al polímero que al calentarse a temperaturas en el rango de 100 a 180°C puedan disociar menos de 1 equivalente de formaldehído por mol, es decir principalmente sin N-metilol-(met)acrilamida.

45 Aglutinantes de poliuretano adecuados son poliuretanos terminados en hidroxilo que pueden producirse mediante reacción de al menos un poliesterol, por ejemplo un producto de condensación de un ácido dicarboxílico alifático como ácido succínico, ácido glutárico y principalmente ácido adípico con al menos un diol alifático, por ejemplo 1,6-hexandiol, 1,4-butandiol, neopentilglicol, etilenglicol o dietilenglicol, y un diisocianato o poliisocianato y

opcionalmente otros reactantes. Diisocianatos adecuados son diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, principalmente diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de dodecametileno, 4,4'-Diisocianatociclohexilmetano (MDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, isoforondiisocianato (IPDI) y diisocianatos aromáticos como, por ejemplo, toluilendiisocianato (TDI).

- 5 Como otros reactantes pueden mencionarse, por ejemplo, moléculas que contienen grupos ácidos, principalmente dioles que contienen grupos ácidos y diaminas que contienen grupos ácidos, por ejemplo ácido 3,3-dihidroximetilolpropiónico y el compuesto de la fórmula IV.



- 10 Pueden emplearse aglutinantes como emulsiones o dispersiones, por ejemplo con un contenido de sólidos en el rango de 1 a 75%, preferible de 10 a 66%.

Por supuesto, los aglutinantes pueden contener además uno o varios aditivos usuales en la producción, por ejemplo uno o varios tensioactivos.

- 15 Si se emplea como sustancia adyuvante (D) uno o varios aglutinantes, entonces se prefiere combinar el o los aglutinantes con uno o varios agentes de reticulación. Agentes de reticulación adecuados se seleccionan preferentemente de isocianuratos que pueden volverse hidrofílicos, éteres de poliglicidilo con 2 a 5 grupos glicidilo por molécula, carbodiimidas, principalmente carbodiimidas poliméricas, resinas de formaldehído-melamina y resinas de etilénurea-formaldehído.

- 20 Las dispersiones acuosas de la invención pueden contener como sustancias adyuvantes (D) uno o varios solventes, por los cuales pueden entenderse, en el contexto de la presente invención, solventes orgánicos como, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol.

- 25 Las dispersiones acuosas de la invención pueden contener como sustancia adyuvante (D) uno o varios antiespumantes. Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes siliconados como, por ejemplo, aquellos de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ y $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3][\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$, 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 polialcoxilados, por ejemplo alcoxilados de alcohol graso, preferiblemente alcanoles de C_{10} - C_{20} , preferentemente no ramificados, alcanoles de C_{10} - C_{20} no ramificados, etoxilados de 2 a 50 veces, y 2-etilhexan-1-ol. Otros antiespumantes adecuados son ésteres alquílicos de C_8 - C_{20} de ácido graso, preferiblemente éster alquílico de C_{10} - C_{20} de ácido esteárico, en los que el alquilo de C_8 - C_{20} , preferible alquilo de C_{10} - C_{20} puede ser no ramificado o ramificado. Otros antiespumantes adecuados son ésteres trialquílicos de ácido fosfórico como, por ejemplo, fosfato de triisobutilo.

- 35 Las dispersiones acuosas de la invención pueden contener, por ejemplo uno o varios agentes humectantes, agentes humectantes preferiblemente pobres en espuma puesto que la formación de espuma puede perjudicar la calidad del manejo debido a la formación de desigualdades. Como agentes humectantes se emplean, por ejemplo: productos de etoxilación y/o propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros en bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, oxoalcoholes o alcoholes grasos etoxilados o propoxilados, también etoxilados de ácido oleico o alquilfenoles, éter-sulfatos de alquilfenol, poliglicósidos de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo, fosfatos de alquilo, o fosfatos de alquilfenilo.

Las dispersiones acuosas de la invención también pueden contener uno o varios mejoradores de sensación al tacto, que usualmente se seleccionan de siliconas, principalmente de polidimetilsiloxanos, y de ésteres de ácido grado.

- 40 Las dispersiones acuosas de la invención pueden contener uno o varios agentes dispersantes. Ejemplos de agentes dispersantes son éteres de poliglicol arilo- o alquilo-sustituidos, también sustancias que se describen en US 4,218,218, y homólogos con y (a partir de las fórmulas de US 4,218,218) en el rango de 10 a 37.

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

- 45 Las dispersiones acuosas de la invención pueden contener uno o varios biocidas. Biocidas adecuados pueden encontrarse en el comercio, por ejemplo, con la marca Proxel. A manera de ejemplo pueden mencionarse: 1,2-benzoisotiazolin-3-ona ("BIT"), (disponible comercialmente con la marca Proxel® de la empresa Avecia Lim.) y sus sales de metal alcalino; 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-precipitación son silicatos y geles de sílice, por ejemplo con un diámetro de partícula promedio (principalmente diámetro de partícula secundario) en el rango de 10 a 500 nm, principalmente geles de sílice pirogénicos. Geles de sílice pirogénicos se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, de las marcas Aerosil®.

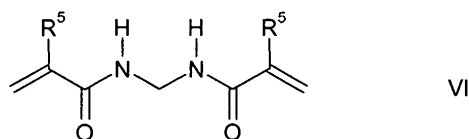
5 Como sustancia adyuvante (D), las dispersiones acuosas de la invención pueden controlar uno o varios agentes espumantes, por ejemplo sales de amonio de ácidos grasos, preferiblemente estearato de amonio, principalmente cuando se desea usar para recubrimiento.

10 Aquí es posible que una sustancia adyuvante (D) asuma varias funciones. Por ejemplo, los alcoholes grasos polietoxilados como, por ejemplo, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$ actúan simultáneamente como agente humectante, emulsionante y dispersante pobre en espuma.

En una modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención contiene sustancia adyuvante (D) en el rango total de cero a 40 % en peso, preferible 1 a 35 % en peso.

15 En una modalidad de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención contiene como sustancia adyuvante (D) un espesante a base de acrilato. Por éstos se entienden espesantes que contienen uno o varios poliacrilatos reticulados, principalmente pueden mencionarse copolímeros de ácido (met)acrílico con (met)acrilamida y uno o varios comonómeros bi-saturados etilénicamente, en cuyo caso las unidades de ácido (met)acrílico del copolímero concernido se neutralizan con amina fácilmente volátil, principalmente con amoníaco. En el caso del proceso de fijación se libera la amina volátil, principalmente amoníaco, por lo cual se disminuye el valor de pH e inicia la propia fijación. La disminución del valor de pH necesaria para la fijación puede efectuarse de manera alterna
20 adicionando ácidos no volátiles como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido málico. Asimismo son adecuados el fosfato de di-amonio y fosfato de sodio-di-amonio para disminuir el valor de pH.

Muy particularmente como sustancia adyuvante (D), los espesantes preferidos a base de acrilato 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 VI



con pesos moleculares M_w en el rango de 100.000 a 2.000.000 g/mol, en la cual los residuos R^5 son diferentes o iguales y pueden significar metilo o hidrógeno.

30 El empleo de espesantes a base de acrilato como adyuvante (D) es preferido cuando como colorante (B) se seleccionan uno o varios pigmentos. Se obtiene un textil tinturado con solidez particularmente buena cuando se tintura un textil con la dispersión acuosa de la invención que contiene, además de un copolímero (A) y un pigmento como colorante (B), al menos un espesante a base de acrilato como adyuvante (D).

Si como colorante (B) se seleccionan uno o varios colorantes reactivos o uno o varios colorantes en dispersión, entonces, como adyuvante (D) se prefiere no emplear espesantes a base de acrilato como adyuvantes (D).

El resto de la dispersión acuosa de la invención es preferentemente agua.

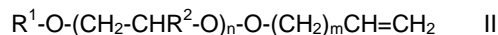
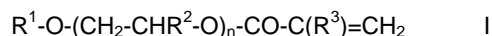
35 Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de dispersiones acuosas según la invención. Para la preparación de las dispersiones de la invención se procede preferentemente de tal manera que primero se prepara una dispersión de copolímero (A) y la dispersión acuosa así obtenida se mezcla con el colorante (B).

40 Para la preparación de dispersiones acuosas de copolímero (A) puede prepararse copolímero (A) y después dispersar en agua. Sin embargo se prefiere preparar el copolímero (A) de tal manera que se produzca como dispersión acuosa.

Especialmente es objeto de la presente invención un método para la preparación de una dispersión acuosa de un copolímero (A) mediante copolimerización por radicales libres de

(a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,

(b) al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado, no iónico, de la fórmula general I



Donde R¹ representa alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo,

5 R³ representa hidrógeno o metilo y

n representa un número entero de 2 a 100,

m se selecciona de cero o uno,

(c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

(d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

10 (e) opcionalmente al menos un monómero poliinsaturado etilénicamente y mezclar con al menos un colorante (B).

El copolímero (A) puede prepararse según diferentes métodos, preferentemente mediante polimerización en emulsión. En el contexto de la presente invención, también se usa la expresión polimerización in emulsión cuando se trata de co-polimerización en emulsión.

15 Para la polimerización se usa un iniciador de polimerización. Se prefieren iniciadores de polimerización por radicales libres que pueden activarse térmicamente.

20 Iniciadores de polimerización por radicales libres que pueden activarse térmicamente adecuados son, ante todo, aquellos del tipo peróxido y azoico. Entre esto se cuentan, entre otros, peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hidroperóxido de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-butilo, peróxido de dibenzoilo, ácido meta-cloroperbenzoico, 2,4-diclorobenzoilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-bis(hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, peroxipivalato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dicapriloilo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoato de di-t-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

Particularmente se prefieren persulfatos (peroxidisulfatos), principalmente persulfato de sodio.

25 Al realizar la polimerización en emulsión se usa iniciador de polimerización en cantidad suficiente con el fin de iniciar la reacción de polimerización. El iniciador de polimerización se usa usualmente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 3 % en peso respecto del peso total de los monómeros empleados. La cantidad de iniciador de polimerización es preferentemente de aproximadamente 0,05 a 2 % en peso y principalmente de 0,1 a 1 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados.

30 La polimerización en emulsión se efectúa usualmente a 35 a 100 °C. Puede realizarse tanto como proceso por tandas (batch) como también en forma de un proceso de alimentación. Se prefiere el proceso de alimentación en el que se carga al menos una parte del iniciador de polimerización y opcionalmente una parte de los monómeros, se calienta a la temperatura de polimerización y a continuación se introduce, continuamente o por etapas, manteniendo la polimerización, el resto de la fórmula de polimerización, usualmente a través de varias corrientes separadas, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada. La introducción de monómero se efectúa preferentemente en forma de una emulsión monomérica. De manera paralela a la introducción de monómero puede dosificarse más iniciador de polimerización.

40 En formas de realización preferidas, se carga toda la cantidad de iniciador de polimerización, es decir que en de manera paralela a la introducción de monómero no se efectúa más dosificación de iniciador. Se encontró que este procedimiento conduce a una transparencia particularmente alta de la dispersión acuosa de la invención.

45 En una forma particularmente preferida de realización, para la preparación del copolímero (A) se carga un iniciador de polimerización térmicamente activable y se introduce una mezcla de los monómeros (a), (b), (c), (d) y opcionalmente (e) y se copolimeriza. Antes de iniciar la introducción de la mezcla de monómeros, se lleva la carga a la temperatura de activación del iniciador de polimerización por radicales libres que puede activarse térmicamente o a una temperatura superior. Como temperatura de activación se considera en tal caso la temperatura a la que la mitad del iniciador de polimerización se desactiva después de diez horas.

Después de finalizar la polimerización en emulsión, la dispersión acuosa de copolímero (A) obtenida de esta manera se somete a una desodorización química. Durante la desodorización química, después de terminar propiamente la polimerización en emulsión, se adiciona otro iniciador, por ejemplo un iniciador redox. Los iniciadores redox adecuados para la desodorización química comprenden como componentes oxidantes, por ejemplo, al menos un peróxido orgánico y/o hidroperóxido como peróxido de hidrógeno, peróxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pineno, hidroperóxido de diisopropilfenilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo, y como componentes con efecto reductor, por ejemplo, sales de hierro (II), sulfitos de metal alcalino, ácido ascórbico, productos de adición de bisulfito de acetona y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfónico.

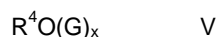
5
10 Dispersiones acuosas de copolímero (A) se comportan como espesantes asociativos. Los espesantes asociativos en la forma disuelta, altamente viscosa se distinguen por una alta transparencia y son adecuadas, por ejemplo, como agentes para espesar o modificadores de reología en dispersiones acuosas de la invención.

15 A continuación se mezcla con al menos un colorante (B), seleccionados de pigmentos y preferentemente de colorantes en dispersión, colorantes ácidos, colorantes de complejos metálicos, colorantes de cuba y colorantes reactivos. Particularmente se prefieren colorantes reactivos y colorantes en dispersión. Si se desea emplear pigmento como colorante (B), entonces se emplea preferentemente en forma de una preparación de pigmento. La mezcla puede efectuarse, por ejemplo, revolviendo, particularmente preferible revolviendo con un mezclador rápido.

20 En una modalidad de la presente invención se procede de tal manera que se adiciona al menos un emulsionante aniónico y/o uno no iónico (C), y puede hacerse antes, durante o después de la copolimerización, opcionalmente en mezcla con uno o varios emulsionantes aniónicos (C).

25 Como emulsionantes no iónicos (C) se emplean alcoholes alcoxilados, preferentemente etoxilados, principalmente etoxilados, primarios, preferentemente con 8 a 18 átomos de C y en promedio 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el residuo de alcohol puede ser lineal o preferible ramificado con metilo en posición 2 o pueden contener en la mezcla residuos lineales y metilramificados, tal como usualmente están presentes en
30 residuos de oxoalcohol. Sin embargo, principalmente se prefieren etoxilados de alcohol con residuos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u oleílico, y en promedio 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes de C₁₂-C₁₄ con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol de C₉-C₁₁ con 7 EO, alcoholes de C₁₃-C₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, alcoholes de C₁₂-C₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de estos, como mezclas de alcohol de C₁₂-C₁₄ con 3 EO y alcohol de C₁₂-C₁₈ con 7 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial. Etoxilados de alcohol preferidos tienen una distribución de homólogos estrechada (narrow range ethoxilates, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos también pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de esto son alcohol de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También pueden emplearse tensioactivos no
35 iónicos que contienen los grupos EO y PO juntos en la molécula. En tal caso pueden emplearse copolímeros en bloque con unidades de bloque de EO-PO o unidades de bloque de PO-EO, aunque también copolímeros de EO-PO-EO o copolímeros de PO-EO-PO. Obviamente también pueden emplearse niotensioactivos alcoxilados mezclados en los cuales las unidades de EO y PO están distribuidas no a manera de bloque sino estadísticamente. Tales productos pueden obtenerse por efecto simultáneo de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos.

40 Como emulsionantes no iónicos (C) también pueden usarse alquilglucósidos de la fórmula general V



45 donde R⁴ representa un residuo alifático primario de cadena recta o ramificado con metilo, principalmente ramificado con metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glucósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se encuentra preferentemente en 1,2 a 1,4.

50 Otra clase de emulsionantes (C) no iónicos empleados preferiblemente, que pueden emplearse o bien como emulsionante no iónico (C) único o en combinación con otros emulsionantes no iónicos (C) o con emulsionantes aniónicos (C), son ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, los cuales pueden prepararse, por ejemplo, mediante alcoxilación de ésteres alquílicos de ácido graso, preferentemente de ésteres alquílicos de ácido graso con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, principalmente ésteres metílicos de ácido graso. Un proceso adecuado se describe, por ejemplo, en WO 90/13533.

Emulsionantes preferidos (C) tienen la fórmula general III



donde R¹ representa un alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² puede ser igual o diferente e independientemente entre sí representa hidrógeno o metilo,

X representa hidrógeno o SO₃M,

5 M representa H⁺, amonio o un amonio derivado de una amina volátil como, por ejemplo, trietilamina o trimetilamina, o representa un ion amonio cuaternario, o preferentemente un catión de metal alcalino, principalmente Na⁺, y n representa un número entero en el rango de 2 a 100, preferible 3 a 50.

En una modalidad de la presente invención se selecciona una combinación de al menos un emulsionante aniónico (C) y al menos un emulsionante no iónico (C).

10 El (los) emulsionante(s) (C) puede(n) adicionarse antes, durante o después de la producción del copolímero (A) y principalmente antes o durante la polimerización en emulsión para la preparación del copolímero (A).

Otro objeto de la presente invención es el uso de dispersiones acuosas según la invención para teñir sustratos textiles. Otro objeto de la presente invención son métodos para teñir sustratos textiles usando dispersiones acuosas de la invención, en el contexto de la presente invención también llamados métodos de tinción de acuerdo con la invención.

15 Por sustratos textiles o textiles se entienden en el contexto de la presente invención fibras textiles y preferentemente productos terminados y semiterminados textiles formados planos y los productos manufacturados a partir de los mismos, los cuales comprenden además de textiles para la industria del vestido, por ejemplo también textiles industriales, alfombras y otros textiles de uso doméstico, así como tejidos textiles que sirven para propósitos industriales. Los textiles también incluyen tejidos transformados como copos, tejidos en forma de líneas como cordones, hilos, hilazas, cuerdas, sogas, hilos retorcidos así como tejidos con cuerpo como, por ejemplo, fieltro, 20 telas, tejidos estampados, telas sin tejer y guatas. El textil o los textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo algodón, lana o lino, o de origen sintético, por ejemplo poliamida, poliéster, poliéster modificado, tejidos mixtos de poliéster, tejidos mixtos de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), microfibras de poliéster y tejidos de fibra de vidrio.

25 Sustratos textiles pueden emplearse en estado no tratado previamente o tratado previamente, por ejemplo, cuando se desea emplear algodón como textil, puede emplearse algodón en estado blanqueado o mercerizado.

30 El método de tinción de la invención se realiza regularmente de tal manera que el sustrato textil se trata con dispersión acuosa de la invención. El tratamiento puede realizarse, por ejemplo, mediante material de relleno, impregnación, aplicando con raspador, aplicando con spray o rociando. Se prefiere realizar el método de tinción de la invención como proceso de impresión.

Por ejemplo se prefieren foulards. En otra forma de realización preferida de la presente invención, la dispersión acuosa de la invención se aplica con un raspador, por ejemplo un raspador de cuchillo, un raspador de aire o un raspador de rodillo. Como métodos de impresión se toman en consideración principalmente métodos de serigrafía.

35 Los métodos de serigrafía son conocidos per se. Puede imprimirse con una pasta de impresión que se aplica al textil por todo el plano mediante una red de malla fina o en forma de patrones y a continuación se trata térmicamente. Para el tratamiento térmico son adecuadas temperaturas en el rango de 20 a 180°C, preferiblemente 50 a 150°C, en cuyo caso se presta atención a que la temperatura no se encuentre por encima de la temperatura de fusión del sustrato textil a tratar.

40 Como duración del tratamiento para el tratamiento térmico son adecuados pocos segundos hasta varios minutos, por ejemplo 5 segundos hasta 10 minutos.

Aparatos adecuados para un tratamiento térmico son por ejemplo las estufas de secado, principalmente estufas de secado con aire caliente.

Pero también puede secarse a temperatura ambiente durante varias horas.

45 En la mayoría de los casos, principalmente cuando como colorante (B) ha sido seleccionado un colorante reactivo o un colorante en dispersión, es suficiente un tratamiento térmico.

Antes o, preferentemente, después del tratamiento térmico el sustrato textil teñido según la invención puede enjuagarse o lavarse. Principalmente cuando como colorante se ha empleado un colorante reactivo o un colorante

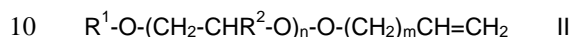
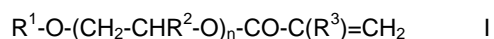
en dispersión y no se ha empleado aglutinante se observa que el copolímero (A) puede lavarse fácil y completamente.

5 Otro objeto de la presente invención son sustratos textiles teñidos según el método de tinción de la invención. Los sustratos textiles de la invención presentan no solo colores brillantes sino también en total propiedades técnicas muy buenas para aplicación, por ejemplo solidez y una sensación al tacto muy agradable.

Otros objeto de la presente invención son copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de

(a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,

(b) al menos un monómero tensioactivo, insaturado etilénicamente, no iónico de la fórmula general I



donde R¹ representa un alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo, R³ representa hidrógeno o metilo y

n representa un número entero de 2 a 100,

m se selecciona de cero o uno,

15 (c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

(d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

(e) opcionalmente al menos un monómero monoinsaturado etilénicamente

(f) al menos un comonómero polar.

20 Ejemplos de comonómeros polares (f) son propionato de vinilo y principalmente acetato de vinilo, también seleccionado de (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo.

En una modalidad de la presente invención, el copolímero de la invención contiene incorporado al polímero:

10 a 75 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (a),

0,1 a 50 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso de monómero tensioactivo no iónico etilénicamente insaturado (b),

25 0,5 a 50 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso de metacrilato de alquilo de C₁-C₂ (c),

5 a 85 % en peso, preferentemente 15 a 70 % en peso de acrilato de alquilo de C₂-C₄ (d),

0 a 9 % en peso de comonómero poliinsaturado etilénicamente (e) y

0,1 a 30 % en peso, preferible hasta 20 % en peso de comonómero polar (f).

30 El copolímero de la invención es adecuado particularmente bien para realizar el método de la invención para teñir el textil.

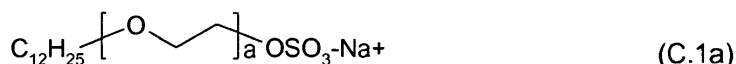
La presente invención se ilustra más detalladamente mediante ejemplos.

Los datos en % son % en peso, si expresamente no se indica nada diferente.

I. Preparación de copolímeros (A)

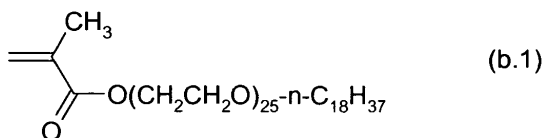
La preparación de copolímeros (A) se efectuó de acuerdo con el método descrito a continuación. La dispersión acuosa resultante contenía los copolímeros (A) respectivamente en su forma ácida.

- 5 En un aparato de agitación que se compone de un recipiente de vidrio de 4 litros con un mezclador en forma de ancla (150 rpm), condensador con reflujo, termómetro interno y estación de dosificación, como carga se mezclaron 736,73 g de agua desmineralizada (agua DM) y 10,71 g de emulsionante aniónico (C.1 a)



con a = 3 como solución al 28 % en peso en agua.

- 10 A esta solución se adicionaron a 75 °C 4,23 g de una solución acuosa al 7% de peroxodisulfato de sodio y la solución obtenida se revolvió por 5 minutos a 75 °C. Después, a 75 °C todavía revolviendo se adicionó de modo uniforme una emulsión que se componía de 457,04 g de agua completamente desmineralizada (agua DM), 183,67 g de ácido metacrílico (a.1) y 360 g de acrilato de etilo (c.1), 15 g de monómero (b.1),



- 15 45 g de metacrilato de metilo (d.1) y 10,7 g de emulsionante (C.1 a) como solución acuosa al 28% durante 2 horas así como simultáneamente 12,1 g de solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio durante 2 horas. A continuación se revolvió la mezcla de reacción todavía por una hora a 75°C y luego se enfrió a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se dosificaron de manera uniforme 0,3 g de una solución acuosa al 4 % en peso de Dissolvine® E-FE-6 (sal potásica de un complejo de EDTA-hierro (II)) y 12 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5% y 90 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico durante 30 min. Se obtuvo una dispersión acuosa de copolímero (A.1) con un contenido de sólidos de 31 %.

- 20 Las dispersiones de copolímeros (A.2) y (A.3) descritas en la siguiente tabla 1 se prepararon de manera análoga.

Contenido de sólidos: La dispersión se secó por 30 min a 140 °C y el contenido de sólido se determinó en porcentaje de la proporción de residuo seco a valor pesado.

Tamaño de partícula: La dispersión se diluyó a 0,01 % y el tamaño de partícula se midió por dispersión de luz en el High Performance Particle Sizer 5001 (HPPS) de la empresa Malvern Instruments.

- 25 Valor LD: la dispersión se diluyó a 0,01 % y la transparencia (LD) de la dispersión se midió ópticamente en el Hach DR/2010, en comparación con agua pura como una medida del tamaño de partícula.

Tabla 1: Preparación de dispersiones acuosas de la invención

Dispersión acuosa	(A.1)	(A.2)	(A.3)
Ácido metacrílico (a.1) [pphm]	30,4	30,4	30,4
Monómero tensioactivo (b.1) [pphm]	2,5	2,5	2,5
Metacrilato de metilo (c.1) [pphm]	7,5	7,5	7,5
Acrilato de etilo (d.1) [pphm]	59,7	49,7	29,8
Acrilato de n-butilo (d.2) [pphm]	-	9,9	29,8

(continuación)

Dispersión acuosa	(A.1)	(A.2)	(A.3)
Emulsionante (C.1 a) [pphm]	0,5/1	0,5/0,5	0,5/1
Carga de Na ₂ S ₂ O ₈ [pphm]	0,19	0,05	0,19
Alimentación de Na ₂ S ₂ O ₈ [pphm]	-	0,19	-
Duración de alimentación de monómero [h]	2	2	2
Temperatura de polimerización [°C]	75	75	75
Contenido de sólidos [%]	31,1	30,4	30,9
Diámetro de partículas [nm]	61	62	71
LD – al 0,01 % [%]	97	98	97
pphm: partes por ciento de monómero.			

5 II. Preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención y empleo como pastas de impresión de pigmento.

10 Se prepararon pastas de impresión de pigmento revolviendo los componentes según la tabla 2. En tal caso se procedió de tal modo que se cargó el 90% del agua empleada, luego se adicionaron los componentes según la tabla 2, en cuyo caso de penúltimo se adicionó el copolímero (A) y de último el pigmento concernido, y luego se completó con agua a un litro. Se revolvió por 15 minutos con un mezclador rápido con un mezclador del tipo Ultra-Turrax con aproximadamente 6000 revoluciones por minuto. Las pastas de impresión de pigmento obtenidas de esta manera tenían respectivamente una viscosidad dinámica de 65 dPa·s (23°C).

Tabla 2: Composición de las pastas de impresión de pigmento según la invención

	V-DP.1	DP.2	V-DP.3	DP.4
Copolímero, [g]	(V-A.4), 33	(A.3), 72	(V-A.4), 33	(A.3), 72
P(B.1)[g]	10	10	10	10
(D.1) [g]	200	200	-	-
(D.2) [g]	-	-	200	200
(D.3) [g]	2	2	2	2
NH ₃ (25% en agua) [g]	-	8	-	8
Agua [ml]	755	700	750	700
Valor de pH	8,5	9	8,5	9
Datos de cantidades son siempre telle quelle (tal cual)				

Preparación de pigmento de (B.1):

ES 2 385 272 T3

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

2640 g	Pigmento azul 15:3
460 g	n-C ₁₈ H ₃₇ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂₅ H (C.2n)
600 g	Glicerina
2300 g	Agua destilada

La molienda se realizó hasta que las partículas de pigmento alcance un diámetro promedio de 100 nm. Se obtuvo una preparación de pigmento P(B.1).

- 5 Aglutinante (D.1): dispersión de copolímero, valor de pH 6,8, contenido de sólidos 40 %, de un copolímero en emulsión aleatorio de 1 parte en peso de N-metilolacrilamida, 1 parte en peso de ácido acrílico, 4 partes en peso de acrilamida, 26 partes en peso de estireno, 68 partes en peso de acrilato de n-butilo; los datos en partes en peso se refieren respectivamente a todo el sólido, diámetro de partícula promedio de partículas (promedio ponderado) 172 nm, determinado por Coulter Counter
- 10 Aglutinante (D.2): dispersión de copolímero, valor de pH 6,6, contenido de sólido 40 %, de un copolímero en emulsión estadístico de 5 partes en peso de N-metilolmetacrilamida, 1 parte en peso de ácido acrílico, 35 partes en peso de metacrilato de metilo, 59 partes en peso de acrilato de etilo, diámetro de partícula promedio (promedio ponderado) 185 nm, determinado por Coulter Counter.

Antiespumante (D.3): HO(CH₂CH₂O)₃-(CH₂)₃-Si(CH₃)[OSi(CH₃)₃][OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₃]

- 15 (D.4): sal sódica del ácido paranitrobenzenosulfónico espesante de comparación (V-A.4): copolímero estadístico de ácido acrílico (92 % en peso), acrilamida (7,6 % en peso), metilénbisacrilamida, neutralizado cuantitativamente con amoniaco (25 % en peso en agua), peso molecular M_w de aproximadamente 150.000g/mol, en una emulsión de agua en aceite blanco, contenido de sólido 27 %.

III. Estampado de algodón con formulaciones acuosas de la invención

- 20 Como sustrato se seleccionó un tejido de algodón con un peso plano de 220 g/m².

Impresión: raspador 8 mm, nivel de compresión magnética 3, gasa de molde 70 mesh.

- Tratamiento térmico: 2 pasos, 1. Paso: secamiento: a 130°C en la estufa de secamiento por 2 minutos. El paso a continuación 2. del tratamiento térmico (reticulación) se efectúa respectivamente en un bastidor de tensado con aire caliente calentando por 3 minutos a 150 °C. Se obtuvieron algodones estampados según la invención BW.2 y BW.4 y algodones de comparación V-BW.1 y V-BW.3.
- 25

Tabla 3: Propiedades de los algodones estampados de acuerdo con la invención BW.2 y BW.4 y algodones de comparación

	V-BW.1	BW.2	V-BW.3	BW.4
Sensación al tacto	suave	Muy suave	Muy suave	Muy suave
Solidez al frote sec.	4	4-5	4	4-5
Solidez al frote m.	3-4	3-4	3-4	3-4
sec.: seco, m.: mojado				

IV Preparación y uso de la formulación de recubrimiento de la invención

Se revolvieron entre sí:

50 % en peso de dispersión de copolímero (aglutinante (D.5), valor de pH 6,8, contenido de sólidos 40 %, de un copolímero en emulsión estadístico de

5 partes en peso de N-metilmetacrilamida, 1 parte en peso de ácido acrílico, 25 partes en peso de estireno,

5 50 partes en peso de acrilato de n-butilo, diámetro de partícula promedio (promedio ponderado) 172 nm, determinado por Coulter Counter

15 % en peso de caolín (B.2)

5 % en peso de una preparación de pigmento de dióxido de titanio P(B.3), que se había preparado dispersando

54 % en peso de TiO₂,

10 5,3 % en peso de dietilentriamina, etoxilada con 50 moles de óxido de etileno por mol de dietilentriamina

0,5 % en peso de poliacrilato, M_w 70.000 g/mol, completamente neutralizado con NaOH,

El resto era agua. La dispersión se realizó en un molino de esferas.

2 % en peso de P (B.1)

10 % en peso de (A.1),

15 18 % en peso de agua.

Como sustrato se seleccionó un tejido de algodón calandrado en frío a una presión de 790 bar con un peso plano (gramaje) de 270 g/m².

Recubrimiento: raspador de cuchillo, gap (distancia) 0,1 mm

20 Tratamiento térmico: 2 pasos, 1. Paso: secamiento: a 100° C en la estufa de secado por 2 minutos. El paso 2. a continuación del tratamiento térmico (reticulación) se efectuó respectivamente en un bastidor tensado con aire caliente calentando por 3 minutos a 150 °C.

Después de calandró nuevamente a 790 bar.

Se obtuvo un textil con un recubrimiento azul claro, iluminado, resistente a agua rociada, que puede limpiarse fácilmente.

25 Solidez al frote en seco 4-5

Solidez al frote en mojado: 4

Este textil puede usarse como mantel de mesa.

Tabla 4: Composición de las pastas de impresión en dispersión y reactivas según la invención y de una pasta de impresión de comparación

	DP.5	DP.6	DP.7	V-DP.8
(A.3), [g]	100	55	65	
V A4				35
NH ₃ , 25%ig	5	6	7	

30

(continuación)

	DP.5	DP.6	DP.7	V-DP.8
(D.4), [g]	10			
Soda	30			
Fosfato de triisobutilo		5	5	5
Polivinilpirrolidona			20	20
Amarillo reactivo 85	30			
Azul disperso 148		40		
Azul disperso 359			90	90

5 La impresión de la pasta de impresión DP.5 se efectuó en un algodón idéntico tal como en los ejemplos BW.1 a BW.4. Para fijar se trató por 10 min con vapor saturado a 102°C. A continuación se lavó el reactivo de impresión. Para esto, el textil estampado y fijado (peso de 80 g) en proporción de líquidos de 1:10 con agua caliente (60°C) adicionando 2 g/l de copolímero injertado 1 a partir de WO 2004/050982, ejemplo 1.1, se enjuagó dos veces respectivamente por 10 min. A continuación se enjabonó hirviendo en condiciones por lo demás iguales, aunque a 95°C. Después de esto el textil se enjuagó con agua por un lapso de 10 minutos a 70°C, sin adición de productos químicos, proporción de líquidos 1:10. En el baño a continuación se enjuagó por 10 min a 60°C adicionando 1 g/l de ácido acético al 50% en la proporción de líquidos de 1:10. La última operación de enjuague se efectuó a 40°C en proporción de líquidos de 1:10 por 10 min. Después de esta última operación de enjuague el textil se secó a 85°C por 20 min. Después se determinó la solidez. Se obtuvo una impresión con perfiles muy nítidos, no desparramados.

Solidez al frote seco: 4 a 5

15 Solidez al frote mojado: 4

Solidez al lavado (60°C) 4 a 5

20 La impresión con la pasta de impresión DP.6 se efectuó en poliéster puro con un peso plano (gramaje) de 180g/m². Para la fijación se fijó por 7 min a 175°C en vapor caliente. A continuación se limpió la impresión de dispersión. Para esto se usó un proceso de limpieza posterior de cuatro etapas. En el primer paso se enjuagó la impresión (80 g de textil estampado) en proporción de líquidos 1:10 a 35°C por un lapso de tiempo de 10 min. A continuación, en otro baño de enjuague a 75°C, proporción de líquidos 1:10 con adición de 6 g/l de ditionita de sodio y 5 g/l de hidróxido de sodio (50 % en peso), se trató por un lapso de tiempo de 10 min. Después de esto se enjuagó a 40°C en proporción de líquidos 1:10 con adición de 3 g/l ácido acético (30 % en peso en agua) por un lapso de tiempo de 10 min. El último paso de enjuague se efectuó a la misma temperatura, también en proporción de líquidos 1:10 por 10 min. Para finalizar se secó a 80°C.

25

Se obtuvo una impresión de textil con contornos vivos. No se observó derrame de la impresión.

Solidez:

Solidez al frote seco: 4-5

Solidez al frote mojado: 4

30 Solidez al lavado (60°C) 4

La pasta de impresión DP.7 y la de comparación V-DP.8 se aplicaron respectivamente por medio de un raspador de alambre (espesor de aplicación de 10µm) sobre papel y se secó a 120°C por 1 minuto. A continuación el colorante se transfirió / sublimó por medio de una prensa de transferencia a 210°C a poliéster y se fijó simultáneamente.

La profundidad resultante al usar DP.7 fue en 8 % mayor que en la pasta usada para comparación V-DP.8.

El nivel de solidez y la nitidez de los bordes de la impresión con DP.7 fueron respectivamente excelentes.

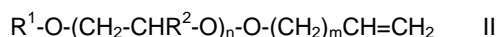
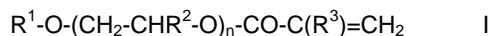
REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene

(A) un copolímero que contiene, incorporado al polímero,

(a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,

5 (b) al menos un monómero tensioactivo, etilénicamente insaturado, no iónico, de la fórmula general I o II



Donde R¹ representa alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo, R³ representa hidrógeno o metilo

10 y

n representa un número entero en el rango de 2 a 100,

m se selecciona de cero o uno,

(c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

(d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

15 y

(B) un colorante.

2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, en la que el copolímero (A) además de (e) contiene incorporado al polímero al menos un comonómero poliinsaturado etilénicamente.

20 3. Dispersión acuosa según la reivindicación 1 o 2, en la que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado (a) se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maléico o sus anhídridos.

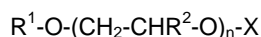
4. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero (A) contiene incorporado al polímero 5 a 85 % en peso de acrilato de n-butilo como comonómero (d).

5. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual el copolímero (A) es un copolímero de una etapa.

25 6. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el colorante (B) se selecciona de colorantes ácidos, colorantes de complejos metálicos, colorantes de cuba, pigmentos, colorantes en dispersión y colorantes reactivos.

7. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene al menos (C) un emulsionante aniónico y/o uno no iónico.

30 8. Dispersión acuosa según la reivindicación 7 en la que el emulsionante presenta la fórmula general



Donde las variables se definen como sigue:

R¹ representa alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo,

X representa hidrógeno o SO₃M,

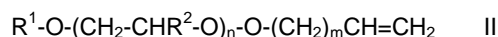
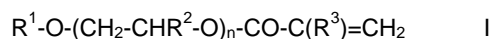
M representa hidrógeno o un metal alcalino y

n representa un número entero en el rango de 2 a 100.

5 9. Método para la preparación de una dispersión acuosa de un copolímero (A) mediante copolimerización por radicales libres de

(a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,

(b) al menos un monómero tensioactivo no iónico etilénicamente insaturado de la fórmula general I



10 donde R¹ representa un alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo, R³ representa hidrógeno o metilo

y

n representa un número entero de 2 a 100,

m se seleccionan de cero o uno,

15 (c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

(d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

(e) opcionalmente al menos un monómero etilénicamente poliinsaturado

(f) opcionalmente un comonómero polar

y mezclar con al menos un colorante (B).

20 10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque para la preparación de copolímero (A) se carga un iniciador de polimerización térmicamente activable y se alimenta una mezcla de monómeros (a), (b), (c), (d) y opcionalmente (e) y se polimeriza.

11. Método según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque se adiciona al menos un emulsionante aniónico y/o uno no iónico (C), a saber antes, durante o después de la copolimerización.

25 12. Uso de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 8 para teñir sustratos textiles.

13. Método para teñir sustratos textiles usando dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 8.

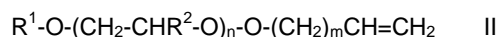
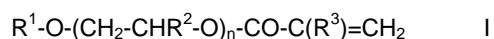
14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque se trata de un método de impresión.

15. Sustratos textiles teñidos según un método según una de las reivindicaciones 13 o 14.

16. Copolímero que contiene incorporado al polímero

30 (a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) al menos un monómero tensioactivo no iónico, etilénicamente insaturado de la fórmula general I o II



En las que R¹ representa alquilo de C₆-C₃₀ esencialmente no ramificado,

R² es respectivamente igual o diferente y representa hidrógeno o metilo, R³ representa hidrógeno o metilo y

n representa un número entero en el rango de 2 a 100,

m se selecciona de cero o uno,

5 (c) al menos un metacrilato de alquilo de C₁-C₂,

(d) al menos un acrilato de alquilo de C₂-C₄,

(f) al menos un comonomero polar.

17. Copolímero según la reivindicación 16, caracterizado porque el comonomero polar (f) se selecciona de propionato de vinilo, acetato de vinilo, (met)acrilamida y (met)acilonitrilo.

10 18. Copolímero según la reivindicación 16 o 17, caracterizado porque contiene incorporado al polímero:

10 a 75 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (a),

0,1 a 50 % en peso de monómero tensioactivo no iónico, etilénicamente insaturado (b),

0,5 a 50 % en peso de metacrilato de alquilo de C₁-C₂ (c),

5 a 85 % en peso de acrilato de alquilo de C₂-C₄ (d) y

15 0,1 a 30 % en peso de comonomero polar (f).