

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 671**

51 Int. Cl.:

D06M 13/17 (2006.01)
D06P 1/613 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07821709 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2084321**

54 Título: **Método para tratar sustratos**

30 Prioridad:

25.10.2006 EP 06122931
10.05.2007 EP 07107938

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:

SIEMENSMEYER, KARL;
MÜLLER, JOHANN;
KUHN, STEFAN;
WEIGERT, KARL-HEINZ y
ELIZALDE, OIHANA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

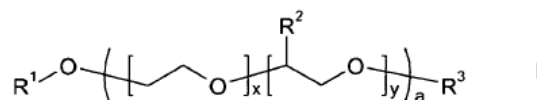
ES 2 398 671 T3

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

Método para tratar sustratos

La presente invención se refiere al uso de compuestos de la fórmula general I



- 5 En formulaciones acuosas que contienen aglutinante, seleccionadas de pastas de impresión que contienen uno o más pigmentos, productos para recubrimiento y baños colorantes, en cuyo caso las variables se definen tal como sigue:

R^1 se selecciona de alquilo de C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, o CO-alquilo de C_1 - C_{19} o CO-alquenilo de C_2 - C_{19} , lineal o ramificado,

- 10 R^2 igual o diferente, se selecciona de alquilo de C_1 - C_3 ,

R^3 se selecciona de alquilo de C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, o CO-alquilo de C_1 - C_{19} o CO-alquenilo de C_2 - C_{19} , lineal o ramificado

x es un número en el rango de 3 a 20,

y es un número en el rango de 1 a 20,

- 15 a es un número en el rango de 1 a 3.

La presente invención se refiere además a formulaciones acuosas que contienen aglutinante, las cuales contienen compuestos de la fórmula general I. Además, la presente invención se refiere a un método para tratar sustratos, principalmente textiles, usando formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención. Además, la presente invención se refiere a sustratos que se han tratado de acuerdo con el método de la invención.

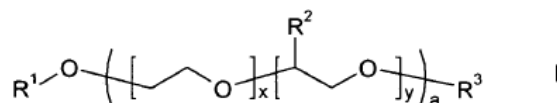
- 20 En numerosos métodos de tratamiento de sustratos, tales como textiles, se aplican formulaciones acuosas que contienen uno o varios aglutinantes. Aquí pueden mencionarse, por ejemplo, la impresión con pastas de impresión o con baños colorantes; en el caso de textiles, principalmente con baños de aplicación de colorantes con rodillos, el recubrimiento de textiles. Además, puede mencionarse la aplicación de aglutinantes de fieltro sobre redes no tejidas.

- 25 Al tratar sustratos, principalmente textiles, en muchos casos se usan formulaciones acuosas que contienen aglutinantes. Al imprimir textiles, tales formulaciones acuosas pueden ser, por ejemplo, pastas de impresión. Después del propio tratamiento sigue a continuación usualmente un tratamiento térmico que puede consistir en una o varias etapas y que usualmente contiene al menos una etapa que se realiza en una cabina de secado o en un equipo para secar. Sin embargo, en muchos casos se observa que los sustratos tratados presentan manchas después del tratamiento a pesar que antes del tratamiento parecen completamente libres de manchas. Estas manchas contienen en muchos casos una acumulación de suavizante.

- 30 Para que los sustratos impresos presenten una sensación agradable al tacto, a muchas formulaciones acuosas que contienen aglutinante se adicionan uno o varios suavizantes. Los suavizantes de este tipo son en muchos casos ésteres, principalmente ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, ácido adípico o ácido tereftálico. En tal caso, los residuos de alquilo pueden seleccionarse de los más diversos residuos de alquilo, ramificados y ramificados, no sustituidos o sustituidos. Sin embargo, en muchos casos se observa que en al menos una cabina de secado o en un equipo para secar, casi siempre en el mismo cabina de secado o equipo para secar en el que se realiza la primera (o única etapa) del tratamiento térmico, se forman depósitos que, al analizarlos más detalladamente, resultan ser residuos de suavizantes o de sus productos de descomposición. También se encuentran acumulaciones de suavizantes en las manchas de los sustratos impresos y tratados térmicamente.
- 35 Manchas de este tipo son no solo poco atractivas estéticamente sino que también pueden disminuir la estabilidad, como por ejemplo la estabilidad frente a la fricción.

- 40 Por lo tanto, el objetivo consistió en proporcionar formulaciones acuosas que contienen aglutinante con cuya ayuda pueden tratarse sustratos que, por una parte, presentan menos manchas, pero por otra parte presentan una sensación agradable al tacto y buena estabilidad, como por ejemplo la estabilidad frente a la fricción. Además, el objetivo consistió en proporcionar un método para tratar sustratos con cuya ayuda pueden producirse sustratos que tienen menos manchas, por una parte, pero tienen una sensación agradable al tacto y buena estabilidad, como por ejemplo la estabilidad ante la fricción, por otra parte. El objetivo también consistió en proporcionar un uso de determinados compuestos en formulaciones acuosas que contienen aglutinantes. Finalmente, el objetivo consistió en proporcionar sustratos tratados que tienen las propiedades descritas con anterioridad.
- 45

De conformidad con esto, se ha encontrado el uso definido al principio. El uso definido al principio se refiere a compuestos de la fórmula general I



Donde las variables con tal como se definen a continuación:

- 5 R^1 se selecciona de alquilo de C_1 - C_{20} , por ejemplo alquilo de C_1 - C_{10} , preferible alquilo de C_{10} - C_{18} , particularmente preferible alquilo de C_{13} - C_{15} , lineal o ramificado, no sustituido o preferentemente mono- o poli-sustituido con grupos hidroxilo o grupos ceto, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo;
- 10 Preferiblemente n-decilo, iso-decilo, n-undecilo, iso-undecilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, triisobutenilo, tetraisobutenilo, n-pentadecilo, iso-pentadecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-heptadecilo, iso-heptadecilo, n-octadecilo, iso-octadecilo, particularmente preferible alquilo de C_{13} - C_{15} , por ejemplo n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, n-pentadecilo, iso-pentadecilo, o CO-alquilo de C_1 - C_{19} , preferible CO-alquilo de C_{10} - C_{19} , lineal o ramificado, por ejemplo acetilo (CO- CH_3), propionilo (CO- C_2H_5), n-butirilo (CO-n- C_3H_7), iso-butirilo, n-valeroilo (CO-n- C_4H_9), CO-n- $C_{10}H_{21}$, preferible CO-n- $C_{11}H_{23}$, CO-iso- $C_{11}H_{23}$, CO-n- $C_{13}H_{27}$, CO-iso- $C_{13}H_{27}$, CO-n- $C_{15}H_{31}$, CO-iso- $C_{15}H_{31}$, CO-n- $C_{17}H_{35}$, CO-iso- $C_{17}H_{35}$, CO-n- $C_{19}H_{39}$, CO-iso- $C_{19}H_{39}$, se prefieren residuos de laurilo (CO-n- $C_{11}H_{23}$), residuos de miristilo (CO-n- $C_{13}H_{25}$), palmitilo (CO-n- $C_{15}H_{31}$) y residuos de estearilo (CO-n- $C_{17}H_{34}$), o CO-alqueno de C_2 - C_{19} , ramificado o preferiblemente lineal, por ejemplo (met)acrilo, principalmente residuos de carboxilo que se derivan de ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido cis,cis-9,12-octadecadienoico) o ácido linolénico (ácido all-cis-9,12,15-octadecatrienoico),
- 15 R^2 igual o diferente, se selecciona de alquilo de C_1 - C_3 , por ejemplo etilo, n-propilo, iso-propilo y principalmente metilo,
- 20 R^3 se selecciona de alquilo de C_1 - C_{20} , por ejemplo n-decilo, iso-decilo, n-undecilo, iso-undecilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo, iso-tetradecilo, triisobutenilo, tetraisobutenilo, n-pentadecilo, iso-pentadecilo, n-hexadecilo, iso-hexadecilo, n-heptadecilo, iso-heptadecilo, n-octadecilo, iso-octadecilo, n-eicosilo, preferible alquilo de C_1 - C_8 , ramificado o preferentemente lineal, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, particularmente preferible alquilo de C_1 - C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, muy particularmente preferible etilo y aún más preferible metilo, o CO-alquilo de C_1 - C_{19} , lineal o ramificado, por ejemplo CO- CH_3 (acetilo), CO- C_2H_5 (propionilo), CO-n- C_3H_7 (butirilo), CO-iso- C_3H_7 (iso-butirilo), CO-n- C_5H_{11} (valeroilo), CO-iso- C_5H_{11} (iso-valeroilo), o estearoilo, o CO-alqueno de C_2 - C_{19} , ramificado o preferiblemente lineal, por ejemplo (met)acrilo, principalmente residuos de carboxilo que se derivan de ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico), ácido linólico (ácido cis,cis-9,12-octadecadienoico) o ácido linolénico (ácido all-cis-9,12,15-octadecatrienoico),
- 25 x es un número en el rango de 3 a 20, preferible 3 a 10
- y es un número en el rango de 1 a 20, preferible 1 a 10 y particularmente preferible hasta cinco,
- a es un número en el rango de 1 a 3, preferentemente un número entero en el rango de 1 a 3 y particularmente preferible 1.
- En tal caso, R^1 y R^3 son respectivamente iguales o diferentes.
- 40 En una forma preferida de realización de la presente invención, para el caso en que R^1 se selecciona de CO-alquilo de C_1 - C_{19} o CO-alqueno de C_2 - C_{19} , R^3 se selecciona de CO-alquilo de C_1 - C_{19} .
- En otra variante preferida de la presente invención, para el caso en que R^1 se selecciona de CO-alquilo de C_1 - C_{19} o CO-alqueno de C_2 - C_{19} , R^3 se selecciona de alquilo de C_1 - C_{20} y principalmente de alquilo de C_1 - C_8 .
- 45 En una forma de realización de la presente invención, en los compuestos de la fórmula general I las variables se seleccionan tal como sigue:
- R^1 se selecciona de alquilo de C_{10} - C_{18} , lineal o ramificado,
- R^2 igual o diferente, se selecciona de alquilo de C_1 - C_3 ,
- R^3 se selecciona de alquilo de C_1 - C_8 , lineal o ramificado,

x es un número en el rango de 3 a 20,

y es un número en el rango de 1 a 20,

a es un número en el rango de 1 a 3.

5 La preparación de compuestos de la fórmula general I es conocida per se y se logra, por ejemplo, mediante un proceso de varias etapas para cuya ejecución primero se etoxila un alcohol (o una mezcla de alcoholes) de la fórmula R^1-OH , por ejemplo con ayuda de un catalizador ácido o básico, después se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula general II,



10 En la que R^2 es tal como se definió previamente, y finalmente se eterifica con un alcohol de la fórmula R^3-OH o se hace reaccionar con otro agente de alquilación que sea capaz de transferir los residuos R^3 .

15 En otra forma de realización de la presente invención se logra la preparación de compuestos de la fórmula general I según un proceso de varias etapas, para cuya ejecución primero se etoxila un ácido graso (o una mezcla de ácidos grasos) de la fórmula R^1-OH (R^1 seleccionado de CO-alquilo de C_1-C_{19} o CO-alqueno de C_2-C_{19}) o un derivado adecuado, por ejemplo el correspondiente éster metílico o etílico, por ejemplo con ayuda de un catalizador ácido o básico, después se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula general II, y finalmente se esterifica con un ácido carboxílico de la fórmula R^3-OH (donde R^3 se selecciona de CO-alquilo de C_1-C_{19}) o se hace reaccionar con otro agente de acilación que pueda transferir los residuos R^3 .

20 En otra forma de realización de la presente invención, la preparación de compuestos de la fórmula general I se logra haciendo reaccionar un ácido carboxílico de la fórmula general R^1-OH (donde R^1 se selecciona de CO-alquilo de C_1-C_{19} o CO-alqueno de C_2-C_{19}) o un derivado adecuado, por ejemplo el éster etílico o metílico correspondiente, con un poli(óxido de alqueno) tapado una vez, de la fórmula $HO(CH_2CH_2O)_x(CHR^2CH_2O)_y-R^3$, donde R^3 se selecciona de alquilo de C_1-C_{20} y principalmente alquilo de C_1-C_8 .

25 Por el proceso de preparación, los compuestos de la fórmula general I se producen habitualmente como mezclas de tal modo que, en referencia a la mezcla, x e y como valores promedio también pueden asumir respectivamente el valor de un número no entero, mientras que para el compuesto individual, x e y tienen naturalmente el valor de un número entero. En el marco de la presente invención, por un compuesto de la fórmula general I se entiende respectivamente la mezcla que se usa de acuerdo con la invención.

30 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas que contienen aglutinante se seleccionan de baños para teñir, agentes de recubrimiento, aglutinantes de fieltro no tejido, y principalmente de pastas de impresión, por ejemplo para la impresión de textiles.

Por baños para teñir, principalmente para el proceso de tinturado con rodillos, en relación con la presente invención se entienden formulaciones acuosas que contienen aglutinantes que contienen al menos un pigmento y que se aplican al sustrato, principalmente al textil, mediante el proceso de tinturado con rodillos, por ejemplo, y después se tratan térmicamente.

35 Los baños de colorantes en el sentido de la presente invención pueden contener uno o varios aditivos, por ejemplo agentes humectantes, purgadores de aire, agentes anti-migración, mejoradores de sensación al tacto y reticuladores.

40 Agentes humectantes adecuados que pueden actuar como emulsionantes son, por ejemplo, surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos, principalmente productos de etoxilación y/o de propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros de bloques de óxido de propileno – óxido de etileno, también etoxilados de ácido oleico o de alquifenoles, alquil fenol éter sulfatos, alquilpoliglicósidos, alquilfosfonatos, alquilfenilfosfonatos, alquilfosfatos, o alquilfenilfosfatos.

45 Los tejidos textiles secos, hilos, filamentos, tejidos de punto o redes no tejidas de fieltro, tal como se emplean en el tinturado continuo con pigmentos, contienen una gran cantidad de aire. Por esto es ventajoso el empleo de purgadores de aire. Estos se basan, por ejemplo, en copolímeros de polietersiloxano. Pueden estar contenidos en cantidades de 0,01 a 2 g/l en los baños para tinturado de acuerdo con la invención.

Los baños para tinturados también pueden contener agentes anti-migración. Los agentes anti-migración son, por ejemplo, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con pesos moleculares M_n en el rango de 500 a 5000 g/mol, preferible 800 a 2000 g/mol.

A los baños para tinturado también pueden adicionarse en calidad de aditivos uno o varios mejoradores de sensación al tacto. Por lo regular estos son polisiloxanos o ceras. Los polisiloxanos tienen en este caso la ventaja de la permanencia, mientras que las ceras se escurren por el lavado durante el consumo.

5 Los baños para tinturado según la invención pueden contener uno o varios reticuladores, por ejemplo productos de condensación de al menos un compuesto que contiene grupos amino y de al menos un aldehído o dialdehído y opcionalmente al menos un alcohol, principalmente N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenurea ("DMDHEU") así como productos de eterificación de DMDHEU con uno o varios equivalentes de alcohol de C₁-C₄ o con uno o varios equivalentes de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol, dímeros de DMDHEU, DMeDHEU. Otros reticuladores adecuados son triisocianuratos a base de diisocianatos alifáticos, principalmente el triisocianurato de hexametilendiisocianato (HDI), así como, por ejemplo, triisocianuratos modificados de modo hidrofílico con, por ejemplo, éteres de mono-alquilo de C₁-C₄ de di-, tri- o polietilenglicol, principalmente de diisocianatos alifáticos, como HDI.

15 Los baños para tinturar de acuerdo con la invención tienen usualmente un valor de pH débilmente ácido, preferentemente en el rango de 4 a 6,5, o un valor de pH débilmente alcalino, por ejemplo en el rango de 7,1 a 9,5, ajustado, por ejemplo, con amoníaco. Las viscosidades de los baños para tinturar según la invención se encuentran preferiblemente en el rango por debajo de 100 mPa·s. Las tensiones superficiales de los baños para tinturar se deben ajustar de tal modo que sea posible un humedecimiento del artículo. Son adecuadas tensiones superficiales, por ejemplo, de menos de 50 mN/m a 23°C.

20 En una forma de realización de la presente invención, un baño para tinturar típico según la invención contiene por litro 0 a 500 g, preferible 10 a 200 g de aglutinante, 0 a 100 g, preferible 0,1 a 10 g de humectante, 0 a 100 g, preferible 0,1 a 10 g de antiespumante, 0 a 100 g, preferible 1 a 50 g de agente anti-migración, 0 a 100 g, preferible 1 a 50 g de agente nivelador, 0,005 a 25 g, preferible 0,01 a 12 g de pigmento, 0,5 a 20 g, preferible hasta 15 g, particularmente preferible 1 a 10 g de compuesto de la fórmula general I.

25 Los agentes de recubrimiento en el sentido de la presente invención sirven para la aplicación duradera de sustancias, preferentemente de polímeros orgánicos, sintéticos o naturales, preferentemente sobre un sustrato textil, véase por ejemplo Substrat- und Textilbeschichtung, Praxiswissen für Textil-, Bekleidungs- und Beschichtungsbetriebe (Recubrimiento de sustrato y de textil, Conocimiento Práctico para Operaciones con Textiles, Confecciones y Recubrimientos), Andreas Giessmann, editorial Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003). Dependiendo de la configuración del proceso, es posible aplicar la sustancia, preferiblemente el o los polímeros orgánicos, sintéticos o naturales, formulados como pastas, dispersiones, emulsiones, plastisoles, organisoles o fusiones sobre, preferentemente, sustratos textiles. Se aplica por medio de un sistema de aplicación, por ejemplo, fular (*foulard*), rasqueta de rodillos, rasqueta de aire, rasqueta de paño de goma, raqueta soportada, rasqueta de mesa, rasqueta de espiral, rasqueta de caja, *comma bar*, *reverse roll coater* (recubridor de rodillo reverso), *contra coater* (contra recubridor), *roll coater* (recubridor de rodillo) y rodillo de trama, *kiss coater* (recubridor doble), serigrafía de tambor, recubrimiento en polvo, aspersion, inmersión e impregnación, recubrimiento de punto y de doble punto, recubrimiento de espuma. El propósito de un recubrimiento o de una laminación puede ser por razones estéticas o funcionales.

40 Los procesos de acabado en el sentido de la presente invención pertenecen a los procesos de perfeccionamiento cuyo objetivo es, por ejemplo, llevar sustratos pre-tratados (blanqueados), tinturados o impresos a un estado capaz de venderse o de confeccionarse. Se distingue entre métodos de acabado: mecánicos, no permanentes y permanentes para el lavado, en los cuales se tratan mayoritariamente tejidos o telas de punto con forma de lámina de manera continua. La parte más importante es el acabado químico que también se denomina acabado permanente o acabado de cuidado fácil. Bajo el término acabado permanente caben, por ejemplo, acabado libre de planchar, libre de arrugas, libre de encogimiento, de fácil cuidado (*easy care*) y de *wash and wear* (lávese y úsese). Los agentes de acabado permanente son productos químicos que reaccionan consigo mismos y reticulan al menos parcialmente las moléculas de celulosa, por ejemplo. Ejemplos de agentes de acabado permanente son N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenurea ("DMDHEU") así como productos de eterificación de DMDHEU con uno o varios equivalentes de alcohol de C₁-C₄ o con uno o varios equivalentes de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol, dímeros de DMDHEU, DMeDHEU.

50 Si se desea realizar el recubrimiento, es decir el tratamiento con un agente de recubrimiento, como un recubrimiento con espuma, entonces a los agentes de recubrimiento se adiciona al menos un agente de espumado. Particularmente adecuados son mezclas de estearato de amonio + 1,3-bis(2,6-dimetilfenoxi)-2-propanol x 18 óxido de etileno, por ejemplo en una proporción de mezcla de 1:1 (partes en peso).

55 Por pastas de impresión en el marco de la presente invención se entienden preferentemente preparaciones acuosas que tienen una consistencia viscosa. La viscosidad dinámica de las pastas de impresión empleadas de acuerdo con la invención puede encontrarse, por ejemplo, a 20°C en el rango de 50 a 150 dPa·s, preferible 60 a 100 dPa·s, en otra forma de realización en el rango de 10 a 55 dPa·s, determinada, por ejemplo, de acuerdo con DIN iso 2555.

Las pastas de impresión en el sentido de la presente invención pueden contener uno o varios colorantes, preferiblemente uno o varios pigmentos.

En el contexto de la presente invención, por pigmentos deben entenderse colorantes orgánicos o inorgánicos, dispersados en forma de partículas finas, prácticamente insolubles, según la definición en DIN 55944. Pigmentos adecuados pueden ser pigmentos inorgánicos. Otros pigmentos adecuados se seleccionan de negro de humo, el cual puede ser modificado o no modificado.

5 Pigmentos inorgánicos seleccionados son, por ejemplo,

Óxido de cinc, sulfuro de cinc, litopone, blanco de plomo, sulfato de plomo, creta, dióxido de titanio; amarillo de óxido de hierro, amarillo de cadmio, amarillo de níquel titanio, amarillo de cromo titanio, amarillo de cromo, cromato de plomo, vanadato de bismuto, amarillo de Nápoles o amarillo de cinc, azul ultramarina, azul cobalto, azul de manganeso, azul de hierro, verde ultramarina, verde cobalto, óxido de cromo (verde de óxido de cromo); violeta ultramarina, violeta de cobalto, violeta de manganeso; rojo ultramarina, rojo de molibdato, rojo de cromo, rojo de cadmio; marrón de óxido de hierro, marrón de cromo hierro, marrón de cinc hierro, marrón de manganeso titanio; negro de óxido de hierro, negro de hierro manganeso, negro espinela, negro de humo; espinela anaranjada y corindón, anaranjado de cadmio, anaranjado de cromo, molibdato de plomo; aluminio o aleación Cu/Zn.

15 Se prefieren negro de humo, pigmentos de óxido de hierro como, por ejemplo, amarillo de óxido de hierro, marrón de óxido de hierro y negro de óxido de hierro, óxido de cinc y dióxido de titanio.

Preferiblemente se seleccionan pigmentos de pigmentos orgánicos o pigmentos metálicos.

Los pigmentos orgánicos seleccionados a manera de ejemplo son

20 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;

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 antrantona: 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;

25 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;

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

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

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

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

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

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);

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

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;

45 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), 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.

5 Otros pigmentos adecuados son pigmentos metálicos como, por ejemplo, bronce oro, bronce plata, pigmentos de iriodina, oropel (*glitter*).

El diámetro promedio de los pigmentos en las pastas de impresión se encuentra habitualmente en el rango de 20 nm a 1,5 μ m, preferible en el rango de 100 a 300 nm.

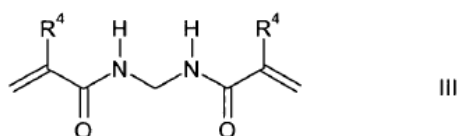
10 En una forma de realización de la presente invención el pigmento se encuentra en forma de partículas esféricas o aproximadamente esféricas; es decir que la proporción entre el diámetro más largo y el diámetro más pequeño se encuentra en el rango de 1,0 a 2,0, preferible hasta 1,5.

El pigmento se adiciona a las pastas de impresión en el sentido de la presente invención preferentemente en forma de preparaciones de pigmento. Las preparaciones de pigmentos contienen usualmente 20 a 60 % en peso de pigmento, también agua y uno o varios compuestos tensioactivos, por ejemplo uno o varios emulsionantes; a manera de ejemplo pueden mencionarse alcanoles de C₁₀-C₃₀ polialcoxilados.

15 Las pastas de impresión en el sentido de la presente invención también pueden contener al menos un espesante (llamado también producto espesante); se prefieren espesantes acuosos. Como espesantes pueden emplearse espesantes naturales o sintéticos. Se prefiere el empleo de espesantes sintéticos, por ejemplo de soluciones en general líquidas de polímeros sintéticos en, por ejemplo, aceite blanco o como soluciones acuosas. Los polímeros sintéticos contienen grupos ácidos que se neutralizan completamente o en un cierto porcentaje con amoníaco. En el
20 proceso de fijación se libera amoníaco por lo cual se reduce el pH y comienza propiamente la fijación. La disminución del pH necesaria para la fijación puede efectuarse de manera alternativa adicionando ácidos no volátiles como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido málico. También son adecuados los hidrofosfatos y dihidrofosfatos, por ejemplo hidrofosfato de diamonio.

25 Las pastas de impresión pueden contener principalmente en el sentido de la presente invención 20 a 40 % en peso de aceite blanco. Los espesantes acuosos contienen usualmente hasta 25 % en peso de polímero. Si se desea emplear formulaciones acuosas de un espesante, entonces en general se adiciona amoníaco acuoso. También es concebible el empleo de formulaciones sólidas en forma de gránulos, de un espesante con el fin de poder producir impresiones de pigmentos libres de emisiones.

30 Ejemplos de espesantes sintéticos particularmente preferidos son copolímeros con 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 III



Con pesos moleculares M_w en el rango de 100.000 a 2.000.000 g/mol, en los cuales R^4 se selecciona de metilo y, principalmente, de hidrógeno.

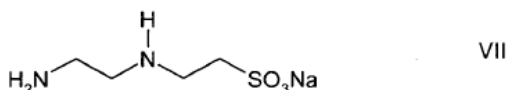
35 Aglutinantes en el sentido de la presente invención son polímeros emulsionados o dispersados que forman película, los cuales también incluyen copolímeros. Como aglutinantes pueden usarse, tanto dispersiones, emulsiones como también organosoles de (co)polímeros como, por ejemplo, poliacrilatos, poliuretanos,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

40 Poliacrilatos adecuados que han de llamarse aglutinantes en el sentido de la presente invención son preferiblemente aquellos copolímeros, principalmente copolímeros en emulsión, de al menos un ácido carboxílico o dicarboxílico etilénicamente mono-insaturado como, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico o preferiblemente ácido (met)acrílico con al menos un comonomero como, por ejemplo, al menos un éster de alquilo de C₄-C₁₀ de al menos un ácido carboxílico o dicarboxílico etilénicamente mono-insaturado; principalmente pueden mencionarse (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de etilhexilo, y/o al menos otro
45 comonomero seleccionado de, por ejemplo, vinilo-aromáticos, por ejemplo para-metilestireno, α -metilestireno y principalmente estireno, y comonomeros nitrogenados como (met)acrilamida, (met)acrilnitrilo.

En una forma de realización de la presente invención, los poliacrilatos que son adecuados como aglutinantes contienen incorporado al polímero al menos un comonomero reactivo seleccionado de (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de acetoacetilo y N-metilol-(met)acrilamida.

Poliuretanos adecuados que preferiblemente han de llamarse aglutinantes en el sentido de la presente invención, son poliuretanos terminados con hidroxilo, los cuales pueden prepararse mediante reacción de al menos un poliésterol, 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 hexametildiisocianato (HDI), dodecamedildiisocianato, 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (MDI), ciclohexan-1,4-diisocianato, isoforondiisocianato (IPDI) y diisocianatos aromáticos como, por ejemplo, toluilendiisocianato (TDI).

Como otros reactantes pueden mencionarse, por ejemplo, dioles, principalmente 1,4-butandiol, y moléculas que contienen grupos de ácido, principalmente dioles que contienen grupos de ácido y diaminas que contienen grupos de ácido, por ejemplo, ácido 3,3-dihidroximetilpropiónico y el compuesto de la fórmula VII.



Los compuestos de la fórmula general I pueden usarse de acuerdo con la invención en formulaciones acuosas, que contienen aglutinantes, con las cuales pueden tratarse sustratos cualesquiera, preferiblemente recubrirlos o principalmente imprimirlos, por ejemplo madera, papel, láminas poliméricas, por ejemplo de polietileno o de poliéster, además cuero, cuero sintético, cartulina y cartónaje.

En una forma preferida de realización de la presente invención las formulaciones acuosas que contienen aglutinante son pastas de impresión y principalmente pastas de impresión para la impresión de textiles.

Por textil o sustrato textil en el contexto de la presente invención han de entenderse fibras textiles, productos textiles terminados y semiterminados y los artículos producidos de los mismos, los cuales además de textiles para la industria de vestido también comprenden, por ejemplo, alfombras y otros textiles para el uso doméstico, así como tejidos textiles que sirven para propósitos industriales. A estos también pertenecen estructuras sin forma como, por ejemplo, copos, estructuras lineales como cordones, hilos, filamentos, hilazas, cordeles, sogas, hilos retorcidos, así como estructuras tridimensionales como, por ejemplo, fieltros, tejidos, telas no tejidas y guatas. Los textiles pueden ser de procedencia natural, por ejemplo algodón, lana o lino, o sintética, por ejemplo poliamida, poliéster, poliéster modificado, tejidos mixtos de poliéster, tejidos mixtos de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, polivinilcloruro, microfibras poliéstericas y tejidos de fibra de vidrio. En el sentido de la presente invención el textil es preferentemente textil plano.

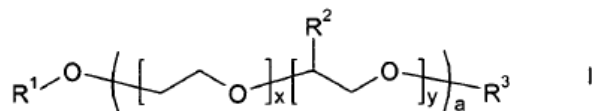
En una forma de realización de la presente invención las pastas de impresión son aquellas que contienen al menos un surfactante no iónico. Los surfactantes no iónicos habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkil(de C₄-C₁₂)fenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50) así como alcoholes grasos de C₈-C₃₆ etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 80). Los tensioactivos no iónicos habituales se encuentran comercialmente disponibles bajo las marcas Lutensol® de la BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones que contienen aglutinante son aquellas que están libres de ésteres del alquilo de ácidos dicarboxílicos, principalmente de ésteres de di-alkilo de C₁-C₂₀ de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ácidos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos en tal caso también deben abarcar ácidos policarboxílicos como el ácido melítico, por ejemplo. Por ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos en el contexto de la presente invención también pueden incluirse poliésteres de bajo peso molecular que pueden obtenerse mediante policondensación de ácido dicarboxílico alifático y diol alifático, por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y 1,2-propandiol, preferentemente con un MW de 200 a 5000 g/mol.

Por "libre de ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos" puede entenderse que las formulaciones acuosas que contienen aglutinante contienen menos de 0,5 % en peso de éster de alquilo de ácido dicarboxílico, preferiblemente menos de 0,1 % en peso y particularmente preferible menos de 0,05 % en peso, por ejemplo 10 ppm en peso hasta 100 ppm en peso.

Si, tal como se ha descrito previamente, se emplean uno o varios compuestos de la fórmula general I en formulaciones acuosas que contienen aglutinantes, entonces por lo regular se obtienen formulaciones muy estables durante el almacenamiento con las cuales pueden tratarse muy bien los sustratos y principalmente pueden imprimirse textiles sin dejar manchas.

Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas que contienen aglutinantes, preferiblemente pastas de impresión, que contienen uno o varios compuestos de la fórmula general I



Donde las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, preferible alquilo de C₁₀-C₁₈, particularmente preferible alquilo de C₁₃-C₁₅, lineal o ramificado, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alqueno de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

5 R² igual o diferente, se selecciona de alquilo de C₁-C₃, principalmente metilo,

R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, preferible alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado, preferible alquilo de C₁-C₄, particularmente preferible etilo y muy particularmente preferible metilo, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alqueno de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

x es un número en el rango de 3 a 20, preferible 3 a 10,

10 y es un número en el rango de 1 a 20, preferible hasta 10 y particularmente preferible hasta cinco,

a es un número en el rango de 1 a 3, preferentemente un número entero en el rango de 1 a 3 y particularmente preferible 1, y al menos un pigmento.

Aquí a las variantes aplica lo dicho previamente.

15 En una forma de realización de la presente invención, en los compuestos de la fórmula general I se selecciona las variables tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁₀-C₁₈, lineal o ramificado,

R² es igual o diferente y se selecciona de alquilo de C₁-C₃,

R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado,

x es un número en el rango de 3 a 20,

20 y es un número en el rango de 1 a 20,

a es un número en el rango de 1 a 3.

Numerosas formas de realización de las formulaciones acuosas que contienen aglutinante según la invención han sido descritas previamente.

25 Las pastas de impresión según la invención son preferentemente preparaciones acuosas de la invención que contienen una consistencia viscosa. La viscosidad dinámica de las pastas de impresión según la invención puede encontrarse, por ejemplo, a 20°C en el rango de 50 a 150 dPa·s, preferiblemente 60 a 100 dPa·s, en otra forma de realización en el rango de 10 a 55 dPa·s, determinada por ejemplo según DIN iso 2555.

30 Las formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención, principalmente productos para recubrimiento o pastas de impresión, pueden contener uno o varios espesantes (productos espesantes). Previamente han sido mencionados ejemplos de productos espesantes adecuados. Otros ejemplos de productos espesantes son polímeros acuosos de monómeros etilénicamente insaturados, tal como se han descrito en WO 05/12378.

35 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención, principalmente baños para tinturar o pastas de impresión, contiene uno o varios colorantes, uno o varios pigmentos, en cuyo caso los pigmentos son los que se han definido previamente.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas que contienen aglutinante según la invención, principalmente pastas de impresión, contienen uno o varios surfactantes. Previamente han sido mencionados ejemplos de surfactantes no iónicos adecuados.

40 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas que contienen aglutinante según la invención y principalmente las pastas de impresión de la invención son libres de ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos, en cuyo caso la expresión "libre de ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos" se ha explicado previamente.

Las formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención, principalmente pastas de impresión de la invención, pueden contener, además de los componentes mencionados previamente, uno o varios

aditivos como, por ejemplo, mejoradores de estabilidad, mejoradores de sensación al tacto, antiespumantes, humectantes, agentes niveladores, suavizantes de agua, como por ejemplo formadores de complejos, fijadores (agentes fijadores), emulsionantes, agentes de retención de agua como, por ejemplo, glicerina o urea, agentes activos como, por ejemplo, biocidas o retardador de llama.

- 5 Los mejoradores de estabilidad adecuados son, por ejemplo, aceites de silicona y polisiloxanos, líquidos a temperatura ambiente. En una variante preferida de la presente invención puede prescindirse del empleo de mejoradores de estabilidad.

Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes que contienen silicona tales como, por ejemplo, aquellos de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n$, no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y principalmente óxido de etileno. También son adecuados antiespumantes libres de silicona tales como, por ejemplo, alcoholes poli-alcoxilados, por ejemplo, alcoholes grasos alcoxilados, preferiblemente alcanos de $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ preferentemente no ramificados 2 a 50 veces etoxilados, alcanos de $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ no ramificados y 2-etilhexan-1-ol. Otros antiespumantes adecuados son ésteres alquílicos de C_8-C_{20} de ácido graso, preferentemente ésteres alquílicos de $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ de ácido esteárico, en los cuales el alquilo de C_8-C_{20} , preferiblemente alquilo de $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$, puede ser no ramificado o ramificado.

Humectantes adecuados son, por ejemplo, surfactantes no iónicos, aniónicos o catiónicos, principalmente productos de etoxilación y/o de propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros en bloque de óxido de propileno – óxido de etileno, alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, también etoxilados de ácido oleico o alquilfenoles, alquilfenol étersulfatos, alquilpoliglicósidos, alquilfosfonatos, alquilfenilfosfonatos, alquilfosfatos o alquilfenilfosfatos.

Agentes niveladores adecuados son, por ejemplo, copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con pesos moleculares M_n en el rango de 500 a 5000 g/mol, preferible 800 a 2000 g/mol. Muy particularmente se prefieren copolímeros en bloque de óxido de propileno / óxido de etileno, por ejemplo de la fórmula $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_z$, donde EO significa óxido de etileno y PO significa óxido de propileno.

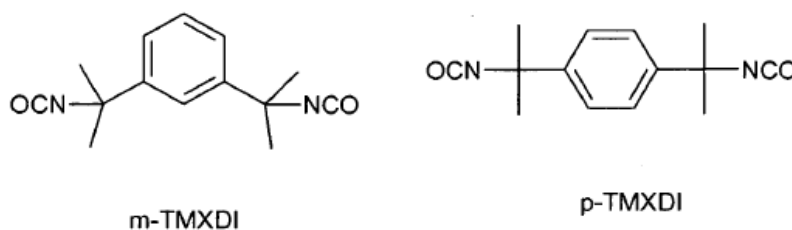
- 25 Los formadores de complejos adecuados son, por ejemplo, la sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético y la sal trisódica del ácido nitrilotriacético, además fosfonatos, fosfatos y polifosfatos de metales alcalinos.

Ejemplos de fijadores adecuados son derivados de melamina, que pueden estar alcoxilados, alcoxialquilados o convertidos en hemiaminales, isocianuratos hidrofílicos, éteres de poliglicidilo con 2 a 5 grupos glicidilo por molécula, carbodiimidas, urea o derivados de urea, los cuales pueden convertirse opcionalmente en hemiaminales aminaes.

Fijadores muy particularmente preferidos son carbodiimidas, principalmente carbodiimidas poliméricas. Ejemplos de carbodiimidas poliméricas pueden obtenerse mediante condensación o policondensación de al menos un diisocianato aromático, por ejemplo 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato o de al menos una carbodiimida alifática o cicloalifática como, por ejemplo, isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetandiisocianato.

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

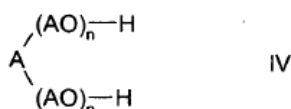
Muy particularmente se prefieren carbodiimidas poliméricas que pueden obtenerse mediante policondensación de m-TMXDI o p-TMXDI



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

Las carbodiimidias poliméricas previamente mencionadas actúan particularmente bien en combinación con uno o varios dioles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexandiol, 1,5-pentandiol, polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, polipropilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, politetrahidrofurano con un peso molecular M_n en el rango de 200 a 5.000 g/mol, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, principalmente copolímeros en bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno.

Además, son adecuados dioles aromáticos como, por ejemplo, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-difenildioli, hidroquinona-di-(para-hidroxibenzoato), bisfenol A así como productos de alquilación, principalmente productos de etoxilación y productos de propoxilación de los dioles aromáticos previamente mencionados como, por ejemplo, compuestos de la fórmula general IV



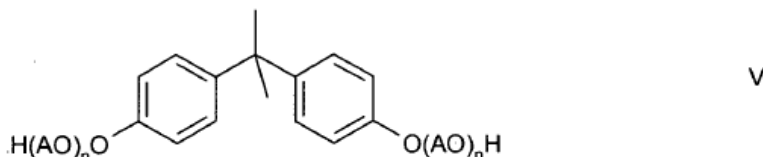
Donde las variables se definen tal como sigue:

A es un residuo orgánico bivalente con un uno hasta 40 átomos de C, preferible 2 a 30 átomos de C, preferentemente un diol orgánico, principalmente un residuo orgánico con al menos uno, preferiblemente al menos dos anillos de fenilo que pueden estar sustituidos, por ejemplo para-O-C₆H₄-O-, para, para'-O-C₆H₄-C₆H₄-O-, para,para'-O-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-O-

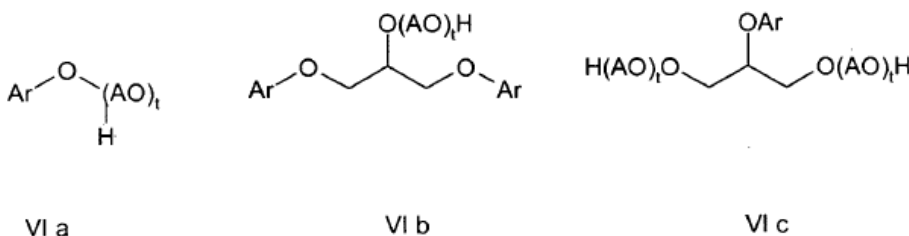
AO se selecciona de óxido de alquileo de C₂-C₄, por ejemplo óxido de butileno, principalmente óxido de etileno CH₂CH₂O ("EO") y óxido de propileno CH₂C(CH₃)O ("PO")

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

Se prefieren compuestos de la fórmula V



Las pastas de impresión según la invención pueden contener uno o varios emulsionantes. Los emulsionantes adecuados son preferiblemente no iónicos. Son ejemplos de emulsionantes no iónicos alcoholes grasos, oxoalcoholes mono- o poli-alcoxilados, preferiblemente propoxilados, por ejemplo, 3 a 100 veces etoxilados y principalmente arilpoliglicoléteres, por ejemplo de la fórmula VIa hasta VIc:



En tal caso las variables se definen tal como sigue:

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

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

En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención, principalmente pastas de impresión según la invención, contienen 0,01 a 7 % en peso,

preferiblemente 0,11 a 4 % en peso, particularmente preferible 0,5 a 2 % en peso del compuesto de la fórmula general I.

5 En una forma especial de realización de la presente invención las pastas de impresión de la invención contienen 0,01 a 7 % en peso, preferible 0,11 a 4 % en peso, particularmente preferible 0,5 a 2 % en peso de compuesto de la fórmula general I,

0,0001 a 15 % en peso de pigmento,

hasta 10 % en peso, preferible 0,001 a 8 % en peso de agente espesante,

1 a 30 % en peso, preferible 2 a 20 % en peso de aglutinante y

10 en total 0,1 a 6 % en peso, preferible 0,5 a 3 % en peso de otros aditivos, donde los datos en % en peso se refieren respectivamente al total de la pasta de impresión de la invención. El resto es preferentemente agua.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas que contienen aglutinante según la invención, principalmente pastas de impresión según la invención, tienen un contenido de sólidos en el rango de 3 a 20,5 % en peso, preferible de 5 a 15 % en peso.

15 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención tienen un valor de pH en el rango de 7 a 11, preferible hasta 9.

Las pastas de impresión según la invención son adecuadas para imprimir los más diversos sustratos, por ejemplo madera, papel, láminas poliméricas, por ejemplo de polietileno o poliéster, además cuero, cuero sintético, cartulina o cartón.

20 En una forma preferida de realización de la presente invención las pastas de impresión de la invención son pastas de impresión para la impresión de textiles. El término textil se ha definido previamente. En el sentido de la presente invención un textil es preferentemente un textil configurado de manera plana, también llamado previamente textil plano.

Si se emplean pastas de impresión de la invención para imprimir sustratos, principalmente textiles, entonces se obtienen sustratos impresos sin manchas con una sensación al tacto excelente y buena estabilidad, por ejemplo estabilidad a la fricción.

25 Otro objeto de la presente invención son combinaciones de varios, por ejemplo de al menos dos pastas de impresión según la invención, las cuales contienen preferentemente de a un colorante con diferente color. Con las combinaciones de acuerdo con la invención de las pastas de impresión de acuerdo con la invención pueden producirse impresiones de varios colores, por ejemplo.

30 Otro objeto de la presente invención es un método para tratar sustratos, principalmente textiles, usando al menos una formulación acuosa que contiene aglutinante según la invención, en lo sucesivo denominado también método de tratamiento según la invención. Previamente se han mencionado las particularidades para realizar formas de realización del método de tratamiento de acuerdo con la invención.

35 Otro objeto es un método para imprimir sustratos, principalmente textiles, usando al menos una pasta de impresión según la invención. El método de la invención para imprimir sustratos también se denomina en lo sucesivo método de impresión según la invención.

Para propósitos de impresión es posible servirse de métodos conocidos per se, por ejemplo un método de impresión por serigrafía

Una forma de realización del método de impresión de acuerdo con la invención se describe a continuación.

40 El método de impresión de acuerdo con la invención procede del sustrato que puede no ser tratado previamente o ser previamente tratado de acuerdo con métodos conocidos per se. Por ejemplo, sustratos de algodón pueden ser tratados previamente, principalmente blanquearse.

Después se aplican las pastas de impresión, por ejemplo con ayuda de un raspador. Es posible aplicar de manera extensa o imprimir el sustrato con un patrón o varios patrones.

45 En una forma de realización de la presente invención, después de la impresión propiamente del sustrato, se trata térmicamente con pasta de impresión de acuerdo con la invención, y de hecho en uno o varios pasos de tratamiento. Por ejemplo, es posible secar y/o fijar térmicamente, preferiblemente secar a temperaturas de 70 a 120°C durante un lapso de tiempo de 30 segundos a 30 minutos y/o fijar, opcionalmente después de secar, a temperaturas de 140°C a 200°C durante un lapso de tiempo de 30 segundos a 15 minutos. La duración y la temperatura del tratamiento térmico se adaptan respectivamente al sustrato impreso. Como temperaturas se han mencionado con anterioridad
50 respectivamente las temperaturas del agente de calefacción, por ejemplo de la corriente de aire circulante.

Después del tratamiento térmico es posible además lavar o planchar.

Se obtienen sustratos impresos que, por una parte, tienen particularmente pocas manchas o preferentemente no tienen manchas, pero por otra parte tiene una sensación agradable al tacto y buena estabilidad como, por ejemplo, estabilidad a la fricción y también son objeto de la presente invención. Los sustratos impresos de acuerdo con la invención son preferentemente textiles impresos. Los textiles de acuerdo con la invención pueden emplearse de manera sobresaliente en el sector de las prendas de vestir y también como banderas o banderines, además como telas decorativas en el sector de los textiles caseros o en el sector de textiles industriales.

Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de formulaciones acuosas que contienen aglutinante de acuerdo con la invención, principalmente pastas de impresión de acuerdo con la invención, el cual en el contexto de la presente invención también se denomina como método de preparación según la invención. El método de preparación según la invención se logra mezclando, principalmente revolviendo al menos un compuesto de la fórmula general I, al menos un aglutinante, opcionalmente al menos un colorante, preferiblemente al menos un pigmento, por ejemplo en forma de una preparación de pigmento, opcionalmente con un agente espesante y opcionalmente con al menos un aditivo y opcionalmente completando con agua.

La secuencia de adición de los componentes mencionados previamente de las pastas de impresión de la invención puede seleccionarse libremente. Si se desea emplear uno o varios productos espesantes entonces es preferible adicionar el o los productos de último o inmediatamente antes de completar con agua.

El método de preparación de acuerdo con la invención puede realizarse en recipientes cualesquiera, por ejemplo en recipientes con dispositivos para revolver.

Si se desea emplear uno o varios productos espesantes entonces es preferible mezclas con ayuda de un mezclador rápido, por ejemplo un Ultra-Thurax.

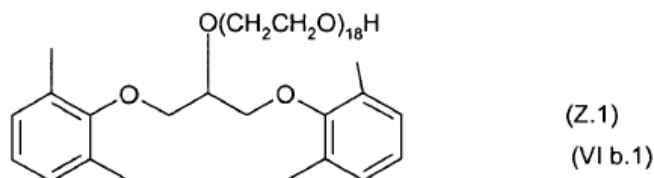
La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Observación preliminar: se emplearon las siguientes sustancias de partida: el compuesto de la fórmula I.1 fue preparado a partir de oxoalcohol de C₁₃/C₁₅ (R¹-OH), óxido de etileno, óxido de propileno (R²= metilo) y metanol (R³ = metilo). Las demás variables eran tal como sigue: x = 3, y = 1, a = 1.

Para los ejemplos de comparación como suavizante se empleó respectivamente una mezcla 1:1 de diisonil ciclohexano-1,4-dicarboxilatos cis/trans-isoméricos como V-W.2.

Se usaron las siguientes adiciones:

Emulsionante (Z.1):



(Z.2): Carbodiimida a base de meta-TMXDI con un contenido de NCO determinado mediante titulación de 6,7 % en peso. Esto corresponde a aproximadamente 4,2 grupos de carbodiimida / molécula.

Producto espesante (Z.3): copolímero de ácido acrílico (92 % en peso), acrilamida (7,6 % en peso), metilénbisacrilamida V.1 (0,4 % en peso), neutralizado cuantitativamente con amoníaco (25 % en peso en agua), peso molecular M_w de aproximadamente 150.000g/mol, en una emulsión agua en aceite blanco, contenido de sólidos 27 %.

Aglutinante (Z.4):

Dispersión de copolímero de un copolímero aleatorio en emulsión de 10 partes en peso de ácido acrílico, 30 partes en peso de acrilato de n-butilo, 60 partes en peso de estireno, contenido de sólidos 40 % en peso, pH 6,8,

Aglutinante (Z.5):

Dispersión de copolímero, valor de pH 6,6, contenido de sólidos 40 % en peso, de un copolímero aleatorio en emulsión 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, datos en partes en peso en los aglutinantes se refiere respectivamente a todo el sólido, diámetro de partícula promedio (promedio de peso) 172 nm, determinado por Coulter Counter.

Una preparación de pigmento se produce tal como sigue:

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

2640 g de pigmento azul 15:3

460 g de un producto de etoxilación de 1,2-dietilamina (relación molar óxido de etileno : 1,2-dietilamina : 72 : 1)

5 600 g de glicerina

2300 g de agua destilada

La molienda continuó hasta que las partículas de pigmento tuvieron un diámetro promedio de 100 nm.

Se obtuvo la preparación de pigmento (P.1).

I. Preparación de pastas de impresión de acuerdo con la invención

10 En un recipiente con dispositivo de mezcla se revolviaron los ingredientes según la tabla 1, los cuales se mezclaron en la siguiente secuencia:

Se vertieron 200 ml de agua y se adicionó emulsionante (Z.1). Cuando el valor de pH se encontraba por debajo de 8, se ajustó a un pH de 8,5 adicionando 25 % en peso de amoníaco acuoso. Revolviendo se adicionó a continuación (Z.2) y aglutinante (Z.4) o (Z.5) según la tabla 1. A continuación se adicionó revolviendo producto espesante (Z.3) y finalmente la preparación de pigmento (P.1). Se completó con agua a un litro y se revolvió después por 15 minutos con un mezclador rápido del tipo Ultra-Turrax con aproximadamente 6000 revoluciones / minuto.

15

Se obtuvieron las pastas de impresión según la invención DP.1 a DP.4 según la tabla 1 o las pastas de impresión de comparación correspondientes V-DP.5 y V-DP.6.

Tabla 1: Composición de las pastas de impresión según la invención y de las pastas de impresión de comparación

Ingrediente [g]	DP.1	DP.2	DP.3	DP.4	V-DP.5	V-DP.6
(Z.1)	5	5	5	5	5	5
V-W.1	-	-	-	-	6	12
Compuesto I.1	6	12	6	12	-	-
(Z.2)	4	4	4	4	4	4
(Z.3)	37	37	37	37	37	37
(Z.4)	100	100			100	100
(Z.5)			100	100		
(P.1)	10	10	10	10	10	10
Agua	Completar hasta 1 l	Completar hasta 1 l	Completar hasta 1 l	Completar hasta 1 l	Completar hasta 1 l	Completar hasta 1 l

20 Todos los datos de cantidad de los ingredientes están en g y se refieren al sólido respectivo, solo los datos para preparación de pigmento (P.1) son tal cuales (en bruto).

II. Impresión de textil

Como sustrato se imprimió un tejido de algodón, se blanqueó, no se mercerizó, peso plano 196 g/m².

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

tratamiento térmico: 2 etapas, 1a. Etapa: secado a 80° C en cabina de secado. La 2ª. Etapa a continuación del tratamiento térmico (reticulado) se efectuó respectivamente sobre un bastidor de tensado con aire caliente calentando por cinco minutos hasta 150°C.

30 Se obtuvieron sustratos de algodón según la invención BW.1 a BW.4 o los sustratos de comparación V-BW.5 y V-BW.6. La aplicación se repitió respectivamente varias veces con sustrato recién hecho. Para los experimentos de

comparación, por una parte, y para los experimentos según la invención, por otra parte, se usaron dos cabinas de secado diferentes.

5 Los sustratos de algodón impresos según la invención BW.1 a BW.4 estaban libres de manchas y de hecho al examinar respectivamente bajo el microscopio (escala 1:75) y al examinar a simple vista, mientras que los sustratos de comparación V-BW.5 y V-BW.6 mostraron manchas ligeras. Los resultados de los demás ensayos de aplicación industrial pueden tomarse de la tabla 2.

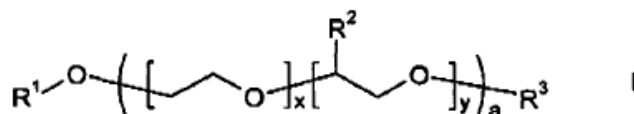
Tabla 2: Ensayo de aplicación industrial de los sustratos de algodón de acuerdo con la invención BW.1 a BW.4 o los sustratos de comparación V-BW.5 y V-BW.6

Pasta de impresión	DP.1	DP.2	DP.3	DP.4	V-DP.5	V-DP.6
Algodón impreso	BW.1	BW.2	BW.3	BW.4	V-BW.5	V-BW.6
Estabilidad a la fricción, mojado	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4
Estabilidad a la fricción, seco	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Sensación al tacto	Muy suave	Muy suave	Muy suave	Muy suave	Suave	Suave

10 [0122] La estabilidad a la fricción (mojado y seco) se determinó respectivamente según DIN EN ISO 105 - X12. La sensación al tacto se averiguó por medio de equipos de experimentadores.

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de la fórmula general I



5 en formulaciones acuosas que contienen aglutinante, seleccionadas de pastas de impresión que contienen uno o varios pigmentos, productos de recubrimiento y baños para tinturar, donde las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alquenilo de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

R² igual o diferente, se selecciona de alquilo de C₁-C₃,

10 R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alquenilo de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

x es un número en el rango de 3 a 20,

y es un número en el rango de 1 a 20,

a es un número en el rango de 1 a 3.

15 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque en los compuestos de la fórmula general I las variables se seleccionan tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁₀-C₁₈, lineal o ramificado,

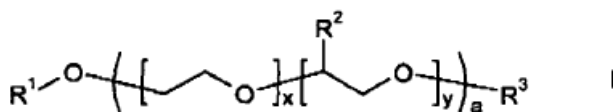
R² igual o diferente y se selecciona de alquilo de C₁-C₃,

R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado.

20 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los aglutinantes se selecciona de poliacrilatos y poliuretanos.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las pastas de impresión son aquellas que están libres de ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos.

5. Formulaciones acuosas que contienen aglutinante, las cuales contienen uno o varios compuestos de la fórmula general I



25 donde las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, no sustituido o mono- o poli-sustituido con grupos hidroxilo o grupos ceto, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alquenilo de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

R² igual o diferente y se selecciona de alquilo de C₁-C₁₃,

30 R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, o CO-alquilo de C₁-C₁₉ o CO-alquenilo de C₂-C₁₉, lineal o ramificado,

x es un número en el rango de 3 bis 20,

y es un número en el rango de 1 bis 20,

a es un número en el rango de 1 bis 3,

35 y es al menos un pigmento.

6. Formulación acuosa que contiene aglutinante según la reivindicación 5, caracterizado porque en los compuestos de la fórmula general I las variables se seleccionan tal como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁₀-C₁₈, lineal o ramificado,

R² igual o diferente y se selecciona de alquilo de C₁-C₃,

R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₈, lineal o ramificado.

- 5 7. Formulaci3n acuosa que contiene aglutinante seg3n la reivindicaci3n 5 o 6, seleccionada de pastas de impresi3n, agentes de recubrimiento y ba3os para tinturar.
8. Formulaci3n acuosa que contiene aglutinante seg3n una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque contiene al menos un aglutinante, seleccionado de poliacrilatos y poliuretanos.
9. Formulaci3n acuosa que contiene aglutinante seg3n una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque est3 libre de 3steres de alquilo de 3cidos dicarbox3licos.
- 10 10. Combinaci3n de al menos dos formulaciones acuosas que contienen aglutinante seg3n una de las reivindicaciones 5 a 9.
11. M3todo para tratar sustratos usando al menos una formulaci3n acuosa que contiene aglutinante seg3n una de las reivindicaciones 5 a 9 o una combinaci3n de al menos dos formulaciones acuosas que contienen aglutinante seg3n la reivindicaci3n 10.
- 15 12. M3todo seg3n la reivindicaci3n 11, caracterizado porque los sustratos son textiles.
13. Sustratos tratados de acuerdo con un m3todo seg3n la reivindicaci3n 11 o 12.
14. M3todo para la preparaci3n de formulaciones acuosas que contienen aglutinante seg3n una de las reivindicaciones 5 a 9 mezclando al menos un compuesto de la f3rmula general I con agua, al menos un aglutinante y al menos un pigmento.