

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 569**

51 Int. Cl.:

D06M 13/432	(2006.01)	C08G 18/48	(2006.01)
D06M 15/227	(2006.01)	C09D 123/08	(2006.01)
D06M 15/263	(2006.01)		
D06M 15/423	(2006.01)		
D06M 15/572	(2006.01)		
D06P 1/52	(2006.01)		
C09D 123/00	(2006.01)		
C14C 7/00	(2006.01)		
D06N 3/14	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2007** **E 07704113 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 1984555**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de sustratos textiles**

30 Prioridad:

03.02.2006 EP 06101262
24.03.2006 EP 06111689
27.10.2006 DE 102006051415

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HÄBERLE, KARL;
SIEMENSMEYER, KARL;
NÖRENBERG, RALF;
ELIZALDE, OIHANA;
HECHAVARRIA FONSECA, MARIA TERESA;
REICHERT, JÜRGEN y
STROBEL, ROLF

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 586 569 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

Procedimiento para el tratamiento de sustratos textiles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la estampación, teñido o recubrimiento de sustratos textiles, caracterizado porque se utiliza al menos una formulación acuosa que contiene

(A) al menos un aglutinante que puede obtenerse mediante copolimerización de etileno y ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales,

10 (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C), que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o

15 (C) al menos una carbodiimida polimérica que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, y

(D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol.

20 Además, la presente invención se refiere a formulaciones acuosas que son adecuadas para la realización del procedimiento según la invención, así como a un procedimiento para la preparación de las formulaciones acuosas según la invención.

Además, la presente invención se refiere a sustratos textiles estampados, teñidos o recubiertos según el procedimiento según la invención.

25 Muchos sustratos textiles reciben sólo después de un tratamiento las propiedades de uso deseadas. Tratamientos adecuados son estampación, recubrimiento o teñido. A este respecto, las exigencias de un buen tratamiento son altas. Los sustratos textiles deberán presentar altas solideces en servicio, por ejemplo, solideces al roce, solideces al lavado y solideces al roce en húmedo. El tratamiento deberá permitir bien componentes activos y de efectos, especialmente colorantes. Además, el tratamiento no deberá tener efectos desventajosos para la salud. Por ejemplo, no deberán causar emisiones perjudiciales para la salud como, por ejemplo, formaldehído. Finalmente, el tratamiento deberá ser fácil de aplicar.

30 Los agentes de tratamiento habituales todavía tienen que mejorar, en lo referente a las propiedades previamente mencionadas. Aunque los tratamientos libres de formaldehído son en principio conocidos, faltan en general buenas solideces como solidez al roce, solidez al lavado y solidez al roce en húmedo. En muchos casos también puede mejorarse también la escala de grises.

Correspondientemente se encontró el procedimiento definido al principio.

40 El procedimiento definido al principio parte de al menos un sustrato textil. Por textil o sustratos textiles debe entenderse en el marco de la presente invención fibras textiles, productos intermedios y finales textiles, y artículos finales fabricados a partir de éstos que, además de textiles para la industria de los revestimientos, también comprende, por ejemplo, alfombras y otros textiles para el hogar, así como estructuras textiles que sirve para fines industriales. A éstos también pertenecen estructuras no moldeadas, además de estructuras lineales como bramante, filamentos, hilos, cordeles, cordones, cuerdas, hilos retorcidos, así como estructuras tridimensionales como, por ejemplo, fieltros, tejidos, géneros de mallas, telas no tejidas y guatas. Los textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo, algodón, lana o lino, o sintéticos, por ejemplo poliamida, poliéster, poliéster modificado, tejidos mixtos de poliéster, tejidos mixtos de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, poliolefinas como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, poli(cloruro de vinilo), además de microfibras de poliéster y tejidos de fibra de vidrio. Se prefieren muy especialmente poliéster, algodón y poliolefinas como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, así como tejidos mixtos seleccionados, elegidos de tejidos mixtos de algodón-poliéster, tejidos mixtos de poliolefina-poliéster y tejidos mixtos de poliolefina-algodón.

55 De manera muy especialmente preferida, en el caso de los sustratos textiles se trata de sustratos textiles de poliolefina como polietileno o polipropileno. Por poliolefinas debe entenderse en el marco de la presente invención preferiblemente polietileno y polipropileno, comprendiendo el polietileno homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y el polipropileno homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno. Copolímeros de etileno o copolímeros de propileno preferidos son copolímeros de etileno o propileno con uno o varios compuestos etilénicamente insaturados, especialmente con una o varias olefinas como, por ejemplo, con propileno o etileno o una o varias α -olefinas, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. Con especial preferencia, en el caso de los copolímeros de etileno se trata de copolímeros de etileno con hasta el 30 % en peso de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-deceno, y con especial preferencia en el caso de los copolímeros de propileno se trata de copolímeros de propileno con hasta el 30 % en peso de etileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-deceno.

Las poliolefinas en el marco de la presente invención pueden tener, por ejemplo, un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente de 100.000 a 500.000 g/mol.

- 5 La poliolefina puede prepararse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, en el caso de copolímeros de polietileno y etileno mediante (co)polimerización por radicales o con ayuda de un catalizador, por ejemplo, con ayuda de un catalizador de Phillips, de Ziegler-Natta o de metalloceno, y en caso de copolímeros de polipropileno y de propileno con ayuda de un catalizador, especialmente con ayuda de un catalizador de Ziegler-Natta o de un catalizador de metalloceno.
- 10 Según la invención, el sustrato textil se trata con al menos una formulación acuosa. Para esto, se aplican una o varias formulaciones acuosas sobre el sustrato textil que va a tratarse y dado el caso se realizan etapas de trabajo adicionales, por ejemplo, antes o después de la aplicación. En otra forma de realización, el sustrato textil se impregna con la formulación acuosa según la invención.
- 15 Mediante la aplicación o impregnación, los pigmentos (E) o sustancias activas (F) de la formulación acuosa según la invención pueden permanecer predominantemente o completamente sobre el sustrato textil, pero también pueden penetrar una cierta proporción en el sustrato textil.
- 20 En una forma de realización preferida se trata de tal manera que el sustrato textil se estampe con la formulación acuosa. Para la realización de la estampación pueden utilizarse procedimientos en sí conocidos como, por ejemplo, procedimientos de impresión serigráfica.
- 25 En otra forma de realización de la presente invención se trata de tal manera que el sustrato textil se tiña con la formulación acuosa. Para la realización del teñido pueden utilizarse procedimientos en sí conocidos como, por ejemplo, procedimientos de fulardado y estirado.
- En otra forma de realización de la presente invención se trata de tal manera que el sustrato textil se recubre con la formulación acuosa.
- 30 Para la realización del procedimiento según la invención se recubre utilizando al menos una formulación acuosa que contiene:
- 35 (A) al menos un aglutinante que contiene incorporado por polimerización etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales, en el marco de la presente invención también se denomina de forma abreviada aglutinante (A),
- (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C) que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o
- 40 (C) al menos una carbodiimida polimérica, en el marco de la presente invención también denominada carbodiimida polimérica (C), que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato,
- 45 (D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol, en el marco de la presente invención también denominado de forma abreviada diol (D), triol (D) o poliol (D).
- En una forma de realización de la presente invención, el aglutinante (A) se elige de copolímeros que contienen incorporados por polimerización etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales, por ejemplo, uno o varios ésteres de alquilo C_1 - C_{10} del ácido (met)acrílico, especialmente acrilato de metilo. Ejemplos de comonómero adecuados adicionales son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, propionato de vinilo y acetato de vinilo, e isobuteno.
- 50 En una forma de realización especial de la presente invención, el aglutinante (A) se elige de copolímeros que contienen incorporados por polimerización etileno y ácido (met)acrílico y, por lo demás, ningún comonómero adicional.
- 55 En una variante preferida de las dos formas de realización mencionadas en último lugar, el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que contienen incorporados por polimerización:
- 60 65 al 90% en peso, preferiblemente 75 al 85% en peso, de etileno,
- 35 al 10% en peso, preferiblemente 15 al 25% en peso, de ácido (met)acrílico,
- 65 0 al 20% en peso, preferiblemente 0,1 al 15% en peso, de comonómero adicional como éster de alquilo C_1 - C_{10} del ácido (met)acrílico,

respectivamente referido al aglutinante (A) total.

En una variante preferida de las dos formas de realización mencionadas en último lugar, los aglutinantes (A) pueden presentar una velocidad de flujo del fundido (MFR) en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, preferiblemente 5 a 20 g/10 min, con especial preferencia 7 a 15 g/10 min, medida a 160 °C y a una carga de 325 g según EN ISO 1133.

En una variante preferida de las dos formas de realización especiales mencionadas en último lugar, los aglutinantes (A) se sintetizan mediante copolimerización de etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios ésteres de alquilo C₁-C₁₀ del ácido (met)acrílico mediante copolimerización iniciada por radicales bajo condiciones de alta presión, por ejemplo, en autoclaves de alta presión con agitación o en reactores tubulares de alta presión. Se prefiere la producción en autoclaves de alta presión con agitación. Los autoclaves de alta presión con agitación son en sí conocidos, una descripción se encuentra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras clave: Ceras, Tomo A 28, pág. 146 y siguientes, Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. En su caso, la relación longitud/diámetro está predominantemente en los intervalos de 5:1 a 30:1, preferiblemente 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares de alta presión que pueden utilizarse igualmente también se encuentran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras clave: Ceras, Tomo A 28, pág. 146 y siguientes, Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

Condiciones de presión adecuadas para la polimerización son 500 a 4000 bar, preferiblemente 1500 a 2500 bar. Las condiciones de este tipo también se designan a continuación alta presión. Las temperaturas de reacción se encuentran en el intervalo de 170 a 300 °C, preferiblemente en el intervalo de 195 a 280 °C.

Los grupos carboxilo del ácido (met)acrílico incorporado por polimerización en el aglutinante (A) pueden estar presentes en forma libre o en forma completa o parcialmente neutralizada, por ejemplo, en forma completa o parcialmente neutralizada con álcali, con amoníaco o con amina. Aminas especialmente adecuadas son, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo, (alquil C₁-C₄)₃N, especialmente trietilamina, y alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N,N-dimetiletanolamina y N-(n-butil)etanolamina.

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

En el procedimiento según la invención, la formulación acuosa utilizada puede además contener al menos un producto de reacción (B) que puede obtenerse mediante reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C) con al menos un diol, triol o poliol (D). Los productos de reacción de este tipo también se designan de forma abreviada en el marco de la presente invención producto de reacción (B).

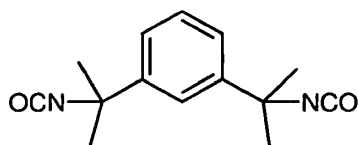
En el caso de la carbodiimida (C) se trata de una carbodiimida polimérica. Por carbodiimidas poliméricas se entiende en el marco de la presente invención aquellos compuestos que llevan en el intervalo de 2 a 50, preferiblemente hasta 20 grupos -N=C=N- por mol.

Las carbodiimidas poliméricas son conocidas como tales y pueden producirse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, mediante condensación o policondensación de diisocianato en presencia de un catalizador, por ejemplo, óxido de trialkilfosfina, acíclico o preferiblemente cíclico, también como óxido de fosfoleno, óxido de triarilfosfina, alcanoato de metal alcalino, por ejemplo, etanolato de sodio, carbonato de metal alcalino, por ejemplo, carbonato sódico o carbonato potásico, o amina terciaria, por ejemplo, trietilamina. Catalizadores especialmente adecuados son óxidos de fosfolano y óxidos de fosfoleno, por ejemplo, 2-óxido de 1-fenil-2-metilfosfoleno, 3-óxido de 1-fenil-2-metilfosfoleno, 2-óxido de 1-metilfosfoleno y 3-óxido de 1-metilfosfoleno. Véase, por ejemplo, el documento US 2.853.473. En la condensación o policondensación se disocia dióxido de carbono para dar carbodiimida polimérica.

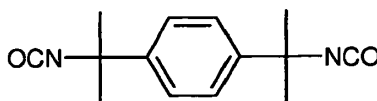
Ejemplos de carbodiimidas poliméricas pueden obtenerse mediante condensación o policondensación de al menos un diisocianato aromático, por ejemplo, 2,4-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato o al menos una carbodiimida alifática o cicloalifática como, por ejemplo, isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetanodiisocianato.

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'-difenilmetanodiisocianato o 1,7-naftilendiisocianato, con al menos una carbodiimida alifática o cicloalifática como, por ejemplo, isoforondiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato y 4,4'-díciclohexilmetanodiisocianato.

De manera muy especialmente preferida, en el caso de la carbodiimida polimérica (C) se trata de una carbodiimida polimérica, que puede obtenerse mediante policondensación de m-TMXDI o p-TMXDI



m-TMXDI



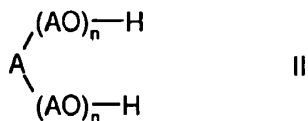
p-TMXDI

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

El correactante de la carbodiimida polimérica (C) es al menos un diol (D), triol (D) o poliol (D).

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

Ejemplos de dioles (D) preferidos son además dioles aromáticos como, por ejemplo, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-difenildioli, hidroquinona-di-(éster del ácido *para*-hidroxibenzoico), bisfenol A, así como productos de alcoxilación, especialmente productos de etoxilación y productos de propoxilación de los dioles aromáticos previamente mencionados como, por ejemplo, compuestos de fórmula general II



II

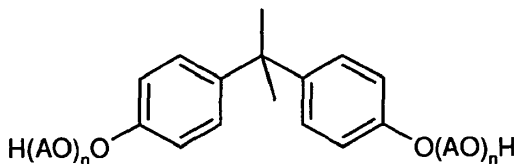
en la que las variables están definidas del siguiente modo:

A es un resto orgánico divalente con hasta 40 átomos de C, preferiblemente 2 a 30 átomos de C, preferiblemente un diol orgánico, especialmente un resto 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 C₂-C₄, por ejemplo, óxido de butileno, especialmente óxido de etileno CH₂CH₂O ("EO") y óxido de propileno CH₂C(CH₃)O ("PO")

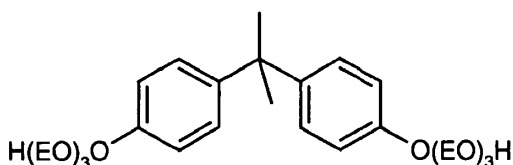
n es distintos o preferiblemente iguales y se selecciona de números en el intervalo de cero a 50, preferiblemente 2 a 20 y con especial preferencia 3 a 15.

Se prefieren compuestos de fórmula III

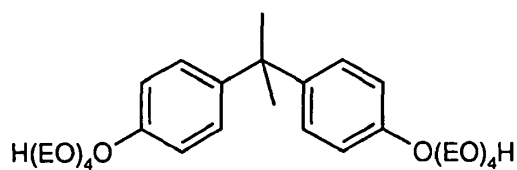


III

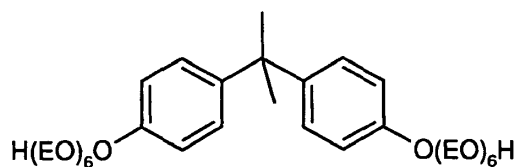
Ejemplos de dioles (D) muy especialmente preferidos son



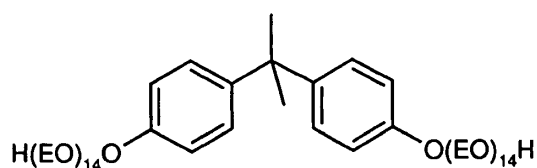
III-EO.3



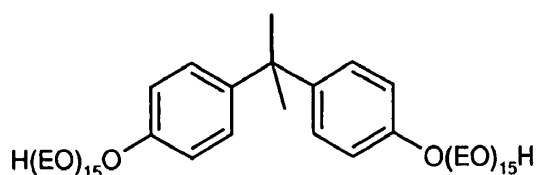
III-EO.4



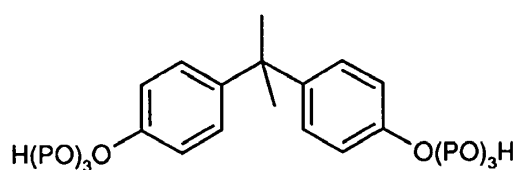
III-EO.6



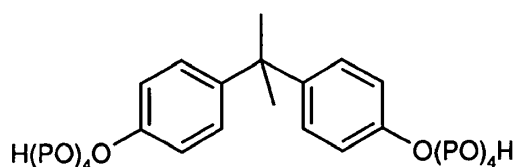
III-EO.14



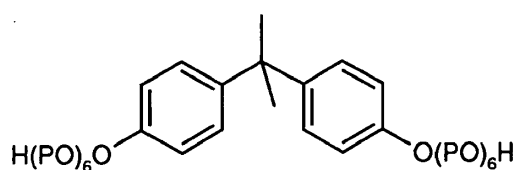
III-EO.15



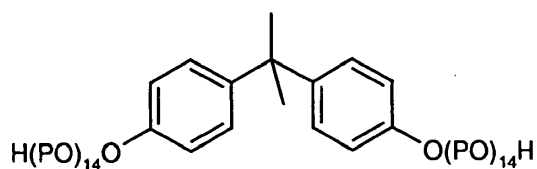
III-PO.3



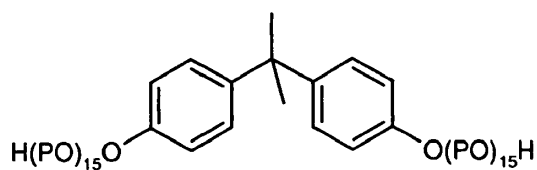
III-PO.4



III-PO.6



III-PO.14



III-PO.15

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

Ejemplos de polioles (D) adecuados son compuestos alifáticos con 4 o más grupos hidroxilo por molécula, por

ejemplo, diglicerina, sorbitol, manitol, pentaeritritol, pentaeritritol dimérico, glucosa, fructosa y manitol.

En una forma de realización de la presente invención, en la formulación acuosa que se utiliza en el procedimiento según la invención están presentes uno al lado del otro producto de reacción (B), carbodiimida polimérica (C) y diol (D) o triol (D) o poliol (D).

Para la reacción de la carbodiimida polimérica (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D), la carbodiimida polimérica (C) puede mezclarse con diol (D), triol (D) o poliol (D) y preferiblemente calentarse juntos, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C, preferiblemente 60 a 100 °C.

En caso de que se desee hacer reaccionar la carbodiimida polimérica (C) con diol (D), triol (D) o poliol (D), se eligen preferiblemente aquellas carbodiimidas que presenten al menos un grupo terminal, preferiblemente al menos dos, que puedan reaccionar con grupos hidroxilo. Ejemplos de grupos terminales adecuados especialmente buenos son grupos carboxilo y grupos isocianato.

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

El producto de reacción (B) puede aislarse o purificarse. Por ejemplo, puede separarse el diol (D), triol (D) o poliol (D) que no ha reaccionado. Sin embargo, en una forma de realización preferida de la presente invención se omite el aislamiento y la purificación del producto de reacción (B) y dado el caso se utiliza con impurezas.

La carbodiimida polimérica (C) y el diol (D) o triol (D) o poliol (D) pueden utilizarse en cantidades estequiométricas. Así, por ejemplo, en caso de que la carbodiimida polimérica (C) presente dos grupos isocianato por molécula, es posible hacer reaccionar con dos moles de diol (D) o triol (D) o poliol (D).

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

El producto de reacción (B) contiene generalmente al menos un grupo carbodiimida por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa utilizada contiene para la realización del procedimiento según la invención al menos una carbodiimida polimérica (C). Las carbodiimidas poliméricas (C) se han descrito anteriormente. En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa utilizada contiene para la realización del procedimiento según la invención al menos un diol (D), triol (D) o poliol (D). Los dioles (D), trioles (D) y polioles (D) se han descrito anteriormente.

En una forma de realización de la presente invención se utiliza al menos un producto de reacción (B), y concretamente en vez de carbodiimida polimérica (C) y en vez de diol, triol o poliol (D), o se utiliza producto de reacción (B) adicionalmente a la carbodiimida polimérica (C) o adicionalmente al diol, triol o poliol (D), o se utiliza producto de reacción (B) adicionalmente a la carbodiimida polimérica (C) y diol, triol o poliol (D).

En una forma de realización de la presente invención, en la formulación acuosa que se utiliza en el procedimiento según la invención están presentes uno al lado del otro carbodiimida polimérica (C) y dado el caso diol (D) o triol (D) o poliol (D).

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

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

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

Por pigmentos (E) debe entenderse en el marco de la presente invención colorantes orgánicos o inorgánicos prácticamente insolubles, finalmente divididos dispersados, según la definición en DIN 55944. Preferiblemente se selecciona al menos pigmento orgánico y/o pigmento metálico.

Pigmentos orgánicos seleccionados a modo de ejemplo 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;

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;

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

10 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;

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

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

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

20 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;

25 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);

30 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);

35 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);

40 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); C.I. Pigment Brown 22.

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

50 Pigmentos (E) adecuados adicionales son pigmentos metálicos como, por ejemplo, bronce áureo, bronce a la plata, brillo. Además, también son adecuados pigmentos (E) que en función del ángulo de visibilidad presentan diferentes colores como, por ejemplo, los pigmentos de color variable: Paliocrom, Variocrom, así como pigmentos con efecto de cristal líquido basados en fases de cristal líquido colestéricas reticuladas o altamente reticuladas.

55 El diámetro medio del pigmento (E) se encuentra normalmente en el intervalo de 20 nm a 1,5 µm, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500 nm.

60 En caso de que el pigmento (E) se elija del grupo de los pigmentos con efecto, se prefiere elegir pigmentos con efecto en forma de plaquitas, por ejemplo, con un diámetro promedio en el intervalo de 100 nm a 1,5 µm y un espesor en el intervalo de 20 nm a 200 nm, siendo el diámetro promedio preferiblemente al menos el doble de grande que el espesor.

65 La formulación acuosa utilizada para la realización del procedimiento según la invención puede además contener una o varias sustancias activas (F), adicionalmente o en lugar del pigmento (E). Sustancias activas (F) adecuadas pueden elegirse, por ejemplo, de retardantes de la llama, sustancias olorosas, agentes destructores de insectos

(insecticidas) y plastificantes. Como ejemplos de plastificantes especialmente preferidos son de mencionar compuestos de éster seleccionados de los grupos de los ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o aromáticos completamente esterificados con alcoholes y del ácido fosfórico esterificado al menos una vez con alcohol.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, en el caso de los alcoholes se trata de alcoholes C₄-C₁₈, preferiblemente alcoholes C₆-C₁₄, ramificados o preferiblemente sin ramificar.

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

Ejemplos preferidos de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos completamente esterificados con alcohol C₄-C₁₈ son, por ejemplo, éster di-n-butílico del ácido adípico, éster diisobutílico del ácido adípico, éster di-n-butílico del ácido glutárico, éster diisobutílico del ácido glutárico, éster di-n-butílico del ácido succínico, éster diisobutílico del ácido succínico, así como mezclas de los compuestos previamente mencionados.

Ejemplos preferidos de ácido fosfórico al menos monoesterificado con alcohol son di-aril C₆-C₁₄-fosfatos de alquilo C₄-C₁₈ como difenilfosfato de isodecilo.

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

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

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

Otros plastificantes adecuados son polipropilenglicoles esterificados con dos alcoholes distintos con un peso molecular M_w en el intervalo de 400 a 800 g/mol, pudiendo ser preferiblemente uno de los alcoholes un alcohol, especialmente un alcohol C₄-C₁₈, y pudiendo ser el otro alcohol preferiblemente un alcohol aromático, por ejemplo, o-cresol, m-cresol, p-cresol y especialmente fenol.

Si se desea realizar un recubrimiento impermeable al agua o un llamado recubrimiento de oscurecimiento (protección visual), entonces como sustancia activa (F) también pueden utilizarse partículas sólidas negras o blancas como, por ejemplo, caolín, negro de humo o dióxido de titanio.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa puede contener uno o varios coadyuvantes (G). Los coadyuvantes (G) pueden elegirse de, por ejemplo, espesantes, disolventes, reticulantes, antiespumantes, mejoradores del tacto, agentes dispersantes, agentes de retención de agua, agentes antisedimentantes y/o biocidas. Ejemplos de coadyuvantes (G) adecuados se mencionan más adelante.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas utilizadas en el procedimiento según la invención contienen dado el caso uno o varios materiales de microencapsulación (H), en el marco de la presente invención también se denominan microcápsulas.

Las microcápsulas contenidas según la invención son partículas con un núcleo de la cápsula constituido principalmente, a más del 95 % en peso, de material de almacenamiento de calor latente y un polímero como pared de la cápsula. El núcleo de la cápsula es, a este respecto, sólido o líquido en función de la temperatura. El tamaño medio de partícula de las cápsulas (promedio de Z mediante dispersión de la luz) asciende a 0,5 a 100 µm, preferiblemente a 1 a 80 µm, especialmente a 1 a 50 µm. La relación en peso del núcleo de la cápsula con respecto a la pared de la cápsula asciende en general a de 50:50 a 95:5. Se prefiere una relación de núcleo/pared de 70:30 a 93:7. Los materiales de almacenamiento de calor latente son por definición sustancias que, en el intervalo de temperatura en el que deberá realizarse una transferencia de calor, presentan una transición de fase. Los materiales de almacenamiento de calor latente presentan preferiblemente una transición de fase sólida/líquida en el intervalo de temperatura de 0 a 70 °C, especialmente de 10 a 50 °C, y de manera muy especialmente preferida de 18 a 35 °C, en función de la aplicación deseada. En el caso del material de almacenamiento de calor latente se trata generalmente de una sustancia orgánica, preferiblemente lipófila.

Como sustancias adecuadas son de mencionar a modo de ejemplo:

- compuestos de hidrocarburos alifáticos como hidrocarburos C₁₅-C₄₀ saturados o insaturados que son ramificados o

preferiblemente lineales, por ejemplo, n-pentadecano (punto de fusión a 10 °C), n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, con especial preferencia n-hexadecano con un punto de fusión a 18 °C, n-octadecano con un punto de fusión a 28 °C, n-eicosano con un punto de fusión a 35 °C;

- compuestos de hidrocarburos aromáticos;

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

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

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

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

- ceras naturales y sintéticas como ceras de ácido montánico, ceras de éster de Montana, cera carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de etileno-acetato de vinilo o ceras duras según el procedimiento de Fischer-Tropsch;

- hidrocarburos halogenados.

Además, son adecuadas mezclas de estas sustancias, en tanto que no se llegue a una reducción del punto de fusión fuera del intervalo deseado, o el calor de fusión de la mezcla sea demasiado bajo para una aplicación útil.

Es ventajoso, por ejemplo, el uso de n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza superior al 80 %, o de mezclas de alcanos, como se producen como destilado industrial y como aquellas habituales en el comercio.

Además, puede ser ventajoso añadir a las sustancias formadoras de núcleos de cápsula compuestos solubles en ellas para así prevenir la reducción del punto de congelación que en parte aparece en las sustancias apolares. Se usa ventajosamente, como se describe en el documento US-A-5456852, compuestos con un punto de fusión 20 a 120 K superior al de la propia sustancia de núcleo. Compuestos adecuados son los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas, así como los compuestos de hidrocarburo alifático mencionados anteriormente como sustancias lipófilas. Se añaden en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, referido al núcleo de la cápsula.

El material de almacenamiento de calor latente se elige según el intervalo de temperatura en el que se desee el almacenamiento de calor.

Como polímero para la pared de la cápsula pueden usarse fundamentalmente los materiales libres de formaldehído conocidos para las microcápsulas para papeles carbón. Así, por ejemplo, es posible encapsular los materiales de almacenamiento de calor latente según los procedimientos descritos en los documentos GB-A-870476, US 2.800.457, US 3.041.289 en gelatina con otros polímeros.

Materiales de pared preferidos, ya que son muy estables al envejecimiento, son polímeros termoestables. Por termoestable debe entenderse a este respecto materiales de pared que, debido al grado de reticulación, no se reblandecen, sino que se descomponen a altas temperaturas. Materiales de pared termoestables adecuados son, por ejemplo, poliuretanos altamente reticulados, así como polímeros de éster del ácido metacrílico altamente reticulados.

En los procedimientos conocidos de los papeles carbón, las resinas se utilizan como prepolímeros. El prepólmero todavía es soluble en la fase acuosa y en el transcurso de la policondensación migra a la interfase y rodea a las gotitas de aceite. En general se conocen los procedimientos para la microencapsulación con resinas de formaldehído y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0562344 y EP-A-0974394.

También se conocen paredes de la cápsula de poliuretanos de los papeles carbón. Las paredes de la cápsula se forman mediante reacción de reactivos que llevan grupos NH₂ o grupos OH con di- y/o poliisocianatos. Isocianatos adecuados son, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato y 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato. Además, son de mencionar poliisocianatos como derivados con estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Como reactantes se consideran: hidrazina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di- y poliaminas y aminoalcoholes. Aquellos procedimientos de poliadición interfacial se conocen, por ejemplo, por los documentos US 4.021.595, EP-A-0392876 y EP-A-0535384.

Se prefieren microcápsulas cuya pared de la cápsula sea un copolímero de éster del ácido metacrílico altamente reticulado. El grado de reticulación se consigue a este respecto con una proporción de reticulante superior o igual al

10 % en peso referido al polímero total.

En las microcápsulas preferidas, los polímeros formadores de pared están contruidos por 10 al 100 % en peso, preferiblemente 30 al 95 % en peso, de uno o varios ésteres de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico como monómeros I. Además, los polímeros pueden contener incorporados por polimerización hasta el 80 % en peso, preferiblemente 5 al 60 % en peso, especialmente 10 al 50 % en peso, de un monómero bi- o polifuncional como monómeros II, que no es soluble en agua o es poco soluble. Además, los polímeros pueden contener incorporados por polimerización hasta el 90 % en peso, preferiblemente hasta el 50 % en peso, especialmente hasta el 30 % en peso, de otros monómeros III.

Como monómeros I son adecuados ésteres de alquilo C₁-C₂₄ del ácido acrílico y/o metacrílico. Los monómeros I especialmente preferidos son acrilato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y/o los metacrilatos correspondientes. Se prefieren acrilato de iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo y los metacrilatos correspondientes. Además, es de mencionar el metacrilonitrilo. En general se prefieren los metacrilatos.

Monómeros II adecuados son monómeros bi- o polifuncionales que no son solubles en agua o son poco solubles, pero tienen una solubilidad de buena a limitada en la sustancia lipófila. Por poca solubilidad debe entenderse una solubilidad inferior a 60 g/l a 20 °C. Por monómeros bi- o polifuncionales se entiende compuestos que tienen por lo menos 2 dobles enlaces etilénicos no conjugados. Particularmente se consideran monómeros de divinilo y de polivinilo que provocan una reticulación de la pared de la cápsula durante la polimerización.

Monómeros bifuncionales preferidos son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además de los dialil y divil éteres de estos dioles.

Monómeros de divinilo preferidos son diacrilato de etanodiol, divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metilmetacrilamida y metacrilato de alilo. Se prefieren especialmente diacrilato de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, o los metacrilatos correspondientes.

Monómeros de polivinilo preferidos son triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, pentaeritritoltrialiléter y tetraacrilato de pentaeritritol.

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

Se prefieren especialmente los monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, N-vinilpirrolidona, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Además, son de mencionar especialmente N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

Según otra forma de realización preferida, los polímeros formadores de pared están formados por 30 al 90 % en peso de ácido metacrílico, 10 al 70 % en peso de un éster de alquilo del ácido (met)acrílico, preferiblemente metacrilato de metilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de ciclohexilo, y 0 al 40 % en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden ser los monómeros I, II o III no mencionados hasta ahora para esta forma de realización. Como generalmente no tienen influencia esencial sobre las microcápsulas formadas de esta forma de realización, su proporción es preferiblemente < 20 % en peso, especialmente < 10 % en peso. Las microcápsulas de este tipo, así como su preparación, se describen en el documento EP-A-1251954, al que se hace referencia explícita.

Las microcápsulas adecuadas para el uso según la invención pueden prepararse por una llamada polimerización *in situ*.

Las microcápsulas preferidas, así como su preparación, son conocidas por los documentos EP-A-0457154, DE-A-10139171, DE-A-10230581 y EP-A-1321182, a los que se remite explícitamente. Así, las microcápsulas se producen de forma que a partir de los monómeros, un iniciador de radicales, un coloide protector y la sustancia lipófila que va a encapsularse se produce una emulsión de aceite en agua estable en la que están presentes como fase dispersa. A continuación, la polimerización de los monómeros se provoca mediante calentamiento y se controla mediante aumento de temperatura adicional, formando los polímeros formados la pared de la cápsula que rodea la sustancia lipófila.

Generalmente, la polimerización se realiza a 20 a 100 °C, preferiblemente a 40 a 80 °C. Naturalmente, la temperatura de la dispersión y de la polimerización deberán encontrarse por encima de la temperatura de fusión de las sustancias lipófilas.

Después de alcanzarse la temperatura final, la polimerización todavía continua de manera apropiada aproximadamente durante un tiempo de hasta 2 horas para reducir los contenidos de monómero residual. A continuación de la propia reacción de polimerización con una conversión del 90 al 99 % en peso, generalmente es

ventajoso configurar las dispersiones de microcápsulas acuosas libres de portadores de olor, como monómeros residuales y otros constituyentes orgánicos volátiles. Esto puede conseguirse físicamente de manera en sí conocida mediante eliminación por destilación (especialmente mediante destilación del vapor de agua) o mediante arrastre con un gas inerte. Además, puede producirse químicamente, como se describe en el documento WO 99/24525, ventajosamente mediante polimerización iniciada por rédox, como se describe en los documentos DE-A-4435423, DE-A-4419518 y DE-A-4435422.

De esta manera pueden producirse microcápsulas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,5 a 100 μm , pudiendo ajustarse el tamaño de partícula de manera en sí conocida mediante la fuerza de cizallamiento, la velocidad de agitación, el coloide protector y su concentración.

Coloides protectores preferidos son polímeros solubles en agua, ya que éstos reducen la tensión superficial del agua de 73 mN/m como máximo a 45 a 70 mN/m y, por lo tanto, garantizan la formación de paredes de la cápsula cerradas, así como forman microcápsulas con tamaños de partícula preferidos entre 1 y 30 μm , preferiblemente 2 y 10 μm .

Generalmente, las microcápsulas se preparan en presencia de por lo menos un coloide protector orgánico, que puede ser aniónico o neutro. También pueden utilizarse juntos coloides protectores aniónicos y no iónicos. Se usan preferiblemente coloides protectores inorgánicos, dado el caso en mezcla con coloides protectores orgánicos o coloides protectores no iónicos.

Los coloides protectores neutros orgánicos son derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábiga, xantana, alginato de sodio, caseína, polietilenglicoles, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

Como coloides protectores aniónicos son adecuados ácido polimetacrílico, los copolímeros del acrilato y metacrilato de sulfoetilo, acrilato y metacrilato de sulfopropilo, de N-(sulfoetil)-maleinimida, de ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico, así como de ácido vinilsulfónico.

Coloides protectores aniónicos preferidos son ácido naftalenosulfónico y condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, así como sobre todo ácidos poliacrílicos y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

Los coloides protectores aniónicos y no iónicos se utilizan generalmente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, referido a la fase acuosa de la emulsión.

Se prefieren coloides protectores inorgánicos, los llamados sistemas de Pickering, que hacen posible una estabilización mediante partículas sólidas muy finas y son insolubles en agua, pero dispersables, o son insolubles y no dispersables en agua, pero pueden humedecerse por la sustancia lipófila.

El modo de acción y su utilización se describen en el documento EP-A-1029018, así como el documento EP-A-1321182, a cuyos contenidos se hace referencia explícitamente.

Un sistema de Pickering puede a este respecto estar constituido por las partículas sólidas solo o adicionalmente por coadyuvantes que mejoran la capacidad de dispersión de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas por la fase lipófila.

Las partículas sólidas inorgánicas pueden ser sales metálicas, como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, cinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Son de mencionar hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato cálcico, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de cinc. También son de mencionar silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcita. Se prefieren especialmente ácidos silícicos altamente dispersos, pirofosfato de magnesio y fosfato de tricalcio.

Los sistemas de Pickering pueden añadirse tanto al principio en la fase acuosa, como también a la emulsión agitada de aceite en agua. Algunas partículas sólidas finas se producen mediante una precipitación, como se describe en el documento EP-A-1029018, así como el documento EP-A-1321182.

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

Los coloides protectores inorgánicos se utilizan generalmente en cantidades del 0,5 a 15 % en peso, referido a la fase acuosa.

En general, los coloides protectores neutros orgánicos se utilizan en cantidades del 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso, referido a la fase acuosa.

- 5 Las condiciones de dispersión para la preparación de la emulsión de aceite en agua estable se eligen preferiblemente de forma en sí conocida de manera que las gotitas de aceite tengan el tamaño de las microcápsulas deseadas.

- 10 Las dispersiones de microcápsulas obtenidas mediante la polimerización dan en el secado por pulverización un polvo de cápsula muy fluido. El secado por pulverización de la dispersión de microcápsulas puede realizarse habitualmente. En general se procede de forma que la temperatura de entrada de la corriente de aire caliente se encuentre en el intervalo de 100 a 200 °C, preferiblemente 120 a 160 °C, y la temperatura de salida de la corriente de aire caliente en el intervalo de 30 a 90 °C, preferiblemente 60 a 80 °C. La pulverización de la dispersión acuosa de polímero en la corriente de aire caliente puede realizarse, por ejemplo, mediante boquillas de una o varias sustancias o mediante un disco giratorio. La precipitación del polvo de polímero se realiza normalmente usando ciclones o separadores de filtro. La dispersión acuosa de polímero pulverizada y la corriente de aire caliente se conducen preferiblemente en paralelo.

- 20 Dado el caso, al secado por pulverización se añaden coadyuvantes de pulverización para facilitar el secado por pulverización, o ajustar determinadas propiedades del polvo, por ejemplo, baja cantidad de polvo, fluidez o capacidad de redispersión mejorada. Para el experto son habituales múltiples coadyuvantes de pulverización. Ejemplos de éstos se encuentran en los documentos DE-A-19629525, DE-A-19629526, DE-A-2214410, DE-A-2445813, EP-A-407889 o EP-A-784449. Coadyuvantes de pulverización ventajosos son, por ejemplo, polímeros solubles en agua del tipo poli(alcohol vinílico) o poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, derivados de celulosa como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, así como metilhidroxipropilcelulosa.

- 30 El procedimiento según la invención puede realizarse en aparatos o máquinas habituales. Así, por ejemplo, puede impregnarse sustrato textil con formulación acuosa. Además, es posible pulverizar la formulación acuosa, aplicarla con rasqueta o aplicarla con ayuda de una rasqueta de aire.

- 35 Sustratos textiles (textiles) preferidos son máquinas de fulardado. Las máquinas de fulardado adecuadas contienen como elemento esencial dos rodillos presionados el uno contra el otro por los que se conduce el textil. Por encima de los rodillos se introduce la formulación acuosa y recubre el textil. Mediante la presión el textil se comprime y garantiza una aplicación constante.

- 40 En otra forma de realización, el textil se conduce mediante un rodillo de retorno por una cuba con la formulación acuosa. A continuación, mediante un par de rodillos, que están montados por encima de la formulación acuosa, se elimina por compresión el exceso de formulación acuosa y así se garantiza una aplicación constante.

- 45 En una forma de realización de la presente invención, después del tratamiento del sustrato textil con formulación acuosa, puede tratarse térmicamente, y concretamente en una o varias etapas de tratamiento. Por ejemplo, puede secarse térmicamente y/o fijarse térmicamente, preferiblemente secarse a temperaturas de 70 a 120 °C durante un periodo de tiempo de 30 segundos a 30 minutos y/o fijarse, dado el caso a continuación del secado, a temperaturas de 140 °C a 200 °C durante un periodo de tiempo de 30 segundos a 15 minutos.

- 50 Después de la realización del procedimiento según la invención se obtienen sustratos textiles recubiertos, preferiblemente estampados, con propiedades ventajosas en conjunto, especialmente menor tendencia a ponerse grises, y que no emiten formaldehído. Según el procedimiento según la invención, los sustratos textiles que pueden obtenerse también son objeto de la presente invención y también se denominan sustratos textiles según la invención. Los sustratos textiles según la invención contienen productos de reacción de carbodiimida polimérica (C) con el diol (D), triol (D) o poliol (D) utilizado.

- 55 Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas que contienen

(A) al menos un aglutinante que contiene incorporado por polimerización etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonomeros adicionales,

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

(C) al menos una carbodiimida polimérica,

(D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol,

65

(E) dado el caso al menos un pigmento,

(F) dado el caso al menos un sustancia activa,

(G) dado el caso al menos un coadyuvante,

(H) dado el caso al menos un material de microcápsula.

En el caso de las formulaciones acuosas según la invención puede tratarse, por ejemplo, de baños de teñido, baños de recubrimiento o baños de acabado, y preferiblemente de pastas de estampación.

Los aglutinantes (A), productos de reacción (B), carbodiimidas poliméricas (C), dioles (D), trioles (D) o polioles (D) y pigmentos (E) se han descrito anteriormente.

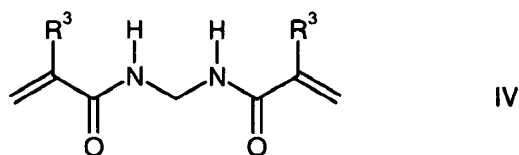
Si se desea utilizar aquellas formulaciones acuosas según la invención que contienen uno o varios pigmentos (E), entonces se prefiere que el pigmento (E) se utilice en forma de una llamada preparación de pigmento. Las preparaciones de pigmento en el sentido de la presente invención pueden producirse mezclando intensamente uno o varios pigmentos (E) con uno o varios coadyuvantes de dispersión. Como coadyuvantes de dispersión son adecuados, por ejemplo, tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos como, por ejemplo, alcoholes grasos C_{10} - C_{30} polietoxilados u oxoalcoholes C_{11} - C_{31} polietoxilados.

Por coadyuvantes (G) debe entenderse, por ejemplo, espesantes (agentes de espesamiento), disolventes, antiespumantes, humectantes, mejoradores del tacto, agentes dispersantes, emulsionantes, agentes de retención de agua, agentes antisedimentantes y/o biocidas. Coadyuvantes preferidos son espesantes y antiespumantes.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener, por ejemplo, uno o varios espesantes naturales o preferiblemente uno o varios espesantes sintéticos. Los espesantes naturales son aquellos espesantes que son productos naturales o pueden obtenerse mediante procesamiento como, por ejemplo, operaciones de purificación, especialmente extracción de productos naturales. Ejemplos de espesantes naturales inorgánicos son silicatos en capas como, por ejemplo, bentonita. Ejemplos de espesantes naturales orgánicos son preferiblemente proteínas como, por ejemplo, caseína o preferiblemente polisacáridos. Espesantes naturales especialmente preferidos están seleccionados de agar-agar, carragenina, goma arábiga, alginatos como, por ejemplo, alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de amonio, alginato de calcio y alginato de propilenglicol, pectinas, poliosas, harina de semilla de algarrobo (carubina) y dextrinas.

Se prefiere la utilización de espesantes sintéticos que están seleccionados de en general disoluciones líquidas de polímeros sintéticos, especialmente acrilatos, en, por ejemplo, aceite blanco o como disoluciones acuosas. Los polímeros sintéticos utilizados como espesantes contienen grupos ácido que se neutralizan completamente o hasta un cierto porcentaje con amoníaco. En el proceso de fijación se libera amoníaco, por lo que el valor de pH se reduce y empieza la propia fijación. La reducción del valor de pH necesaria para la fijación puede realizarse alternativamente mediante la adición de ácidos no volátiles como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido málico. Igualmente son adecuados fosfato de di-amonio y fosfato de sodio-di-amonio para la reducción del valor de pH.

Espesantes sintéticos muy especialmente preferidos están seleccionados de copolímeros de 85 al 95 % en peso de ácido acrílico, 4 a 14 % en peso de acrilamida y 0,01 a como máximo el 1 % en peso de derivado de (met)acrilamida de fórmula IV



o 0,01 a como máximo el 1 % en peso de bis(met)acrilato de etilenglicol o propilenglicol

con pesos moleculares M_w en el intervalo de 100.000 a 2.000.000 g/mol, en los que los restos R^3 pueden ser distintos o iguales y significar metilo o hidrógeno.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios disolventes, por ellos debe entenderse en el marco de la presente invención disolventes orgánicos como, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol.

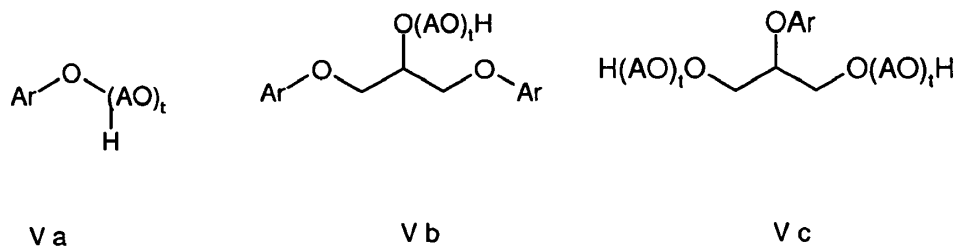
Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios antiespumantes. Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, antiespumantes que contienen silicona como, por ejemplo, aquellos de fórmula $HO-(CH_2)_3-Si(CH_3)[OSi(CH_3)_2]_2$ y $HO-(CH_2)_3-Si(CH_3)[OSi(CH_3)_3][OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3]$, no alcoxilados o alcoxilados con hasta 20 equivalentes de óxido de alquileo y especialmente óxido de etileno. También son adecuados

antiespumantes libres de silicona como, por ejemplo, alcoholes polialcoxilados, por ejemplo, alcoxilatos de alcoholes grasos, preferiblemente alcanos C_{10} - C_{20} 2 a 50 veces etoxilados, preferiblemente sin ramificar, alcanos C_{10} - C_{20} sin ramificar y 2-etilhexan-1-ol. Otros antiespumantes adecuados son ésteres de alquilo C_8 - C_{20} de ácido graso, preferiblemente éster de alquilo C_{10} - C_{20} de ácido esteárico, en los que el alquilo C_8 - C_{20} , preferiblemente alquilo C_{10} - C_{29} , puede estar sin ramificar o ramificado. Otros antiespumantes adecuados son éster de trialquilo del ácido fosfórico como, por ejemplo, fosfato de triisobutilo.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener, por ejemplo, uno o varios humectantes, preferiblemente humectantes pobres en espuma, ya que la formación de espuma puede perjudicar la calidad del tratamiento mediante la formación de desigualdades. Como humectantes se utilizan, por ejemplo: productos de etoxilación y/o de propoxilación de alcoholes grasos o copolímeros de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, además de etoxilatos de ácido oleico o alquilfenoles, étersulfatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo, fosfatos de alquilo, o fosfatos de alquilfenilo.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden además contener uno o varios mejoradores del tacto que normalmente se seleccionan de siliconas, especialmente polidimetilsiloxanos, y ésteres de ácidos grasos.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios agentes dispersantes. Ejemplos de agentes dispersantes adecuados son poliglicoléteres sustituidos con arilo o alquilo, además de sustancias que se describen en el documento US 4.218.218, y homólogos con y (de las fórmulas del documento US 4.218.218) en el intervalo de 10 a 37. Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios emulsionantes. Emulsionantes adecuados pueden ser catiónicos, aniónicos o preferiblemente no iónicos. Ejemplos de emulsionantes no iónicos son, por ejemplo, alcoholes grasos, oxoalcoholes y especialmente arilpoliglicoléteres mono- o polialcoxilados, preferiblemente propoxilados y especialmente varias veces, por ejemplo etoxilados 3 a 100 veces, por ejemplo de fórmula V a a V c:



A este respecto, las variables se definen del siguiente modo:

Ar: arilo C_6 - C_{14} distinto o dado el caso igual, por ejemplo, fenilo, naftilo o fenantrilo, sin sustituir o mono- o polisustituido, especialmente con alquilo C_1 - C_4 , ramificado o sin ramificar, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, o con alquilarilo, por ejemplo, estirilo; restos fenilo sustituidos preferidos están respectivamente sustituidos en la posición 2,6 o en la posición 2,4,6 con alquilo C_1 - C_4 .

t: distintos o preferiblemente iguales y seleccionados de números en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente 2 a 50 y con especial preferencia 3 a 20.

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

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios biocidas. Biocidas adecuados pueden encontrarse en el comercio, por ejemplo, como la marca Proxel. A modo de ejemplo son de mencionar: 1,2-benzisotiazolin-3-ona ("BIT") (puede obtenerse comercialmente como la marca Proxel® de la empresa Avecia Lim.) y sus sales de metales alcalinos; otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT").

Ejemplos de agentes antisedimentantes adecuados son silicatos y geles de sílice, por ejemplo, con un diámetro de partícula promedio (especialmente diámetro de partícula secundario) en el intervalo de 10 a 500 nm, especialmente geles de sílice pirogénica. Geles de sílice pirogénica adecuados están comercialmente disponibles, por ejemplo, como la marca Aerosil®.

Las formulaciones acuosas según la invención pueden contener uno o varios agentes espumantes como coadyuvante (G), especialmente cuando quieran usarse para recubrimiento, por ejemplo, sales de amonio de ácidos grasos, preferiblemente estearato de amonio.

A este respecto es posible que un coadyuvante (G) adopte varias funciones. Por ejemplo, los alcoholes grasos

polietoxilados, por ejemplo $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$, pueden actuar al mismo tiempo de humectantes, emulsionantes y agentes dispersantes pobres en espuma.

5 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen 1 al 15 % en peso, preferiblemente 1,5 al 10 % en peso, con especial preferencia 2 al 5 % en peso de aglutinante (A). Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica para un procedimiento para la estampación de sustratos textiles.

10 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen 10 al 25 % en peso, preferiblemente 12 al 20 % en peso, de aglutinante (A). Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica para un procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles.

15 En otra forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen 0,4 al 15 % en peso, preferiblemente al 5 % en peso, de aglutinante (A). Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica para un procedimiento para la tintura de sustratos textiles.

20 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen además

0,1 al 15 % en peso, preferiblemente 0,1 al 6 % en peso, de producto de reacción (B) o

25 0,1 al 15 % en peso, preferiblemente 0,2 al 6 % en peso, de carbodiimida polimérica (C),

cero al 3 % en peso, preferiblemente 0,1 al 2,5 % en peso, de diol (D), triol (D) o poliol (D),

cero al 10 % en peso, preferiblemente 0,05 al 3 % en peso, de pigmento (E),

30 cero hasta en total hasta el 10 % en peso, preferiblemente hasta el 6 % en peso, de coadyuvante(s) (G).

A este respecto, los datos en % en peso se refieren respectivamente a toda la formulación acuosa según la invención. Los datos de cantidades para el aglutinante (A) u otros constituyentes de la formulación acuosa según la invención se refieren respectivamente al contenido de sólidos del aglutinante (A), etc.

35 Las formulaciones acuosas según la invención contienen además agua.

40 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agua en el intervalo del 60 al 95 % en peso, preferiblemente 80 al 95 % en peso. Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica como pasta de estampación para un procedimiento para la tintura de sustratos textiles.

45 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agua en el intervalo del 20 al 80 % en peso, preferiblemente 30 al 70 % en peso. Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica para un procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles.

50 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agua en el intervalo del 90 al 98 % en peso. Esta forma de realización es preferible cuando la formulación acuosa según la invención quiera ponerse en práctica como baño para un procedimiento para la tintura de sustratos textiles.

55 En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa según la invención tiene a 23 °C una viscosidad dinámica en el intervalo de 10 a 100 dPa·s, preferiblemente 20 a 30 dPa·s, determinada, por ejemplo, mediante viscosimetría de rotación, por ejemplo, con un viscosímetro de Haake. El intervalo de viscosidad anteriormente mencionado es válido especialmente cuando en el caso de la formulación acuosa según la invención se trate de una pasta de estampación.

60 En otra forma de realización de la presente invención, en el caso de la formulación acuosa según la invención se trata de un baño de teñido.

65 Los baños de teñido según la invención contienen al menos un aglutinante (A), al menos un producto de reacción (B) o al menos una carbodiimida polimérica (C), preferiblemente al menos un diol (D), triol (D) o poliol (D), preferiblemente al menos un pigmento (E) y dado el caso uno o varios coadyuvantes (G). A este respecto, el (los) coadyuvante(s) (G) puede(n) elegirse de entre los coadyuvantes (G) previamente mencionados. Sin embargo, los baños de teñido según la invención no contienen preferiblemente espesantes.

Tejidos textiles, hilos, filamentos, géneros de mallas o materiales no tejidos secos, como se utilizan en el teñido de pigmentos, contienen una gran cantidad de aire. Para la realización del procedimiento de teñido con pigmento según la invención es, por tanto, ventajosa la utilización de desaireadores. Éstos se basan, por ejemplo, en copolímeros de poliétersiloxano. Pueden estar contenidos en cantidades de 0,01 a 2 g/l en lavados de teñido según la invención.

Además, los baños de teñido según la invención pueden contener agentes antimigración. Agentes antimigración adecuados son, por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno con pesos moleculares M_n en el intervalo de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 800 a 2000 g/mol.

Además, pueden añadirse uno o varios mejoradores del tacto a los baños de teñido según la invención como adición. A este respecto se trata preferiblemente de polisiloxanos o de ceras. Los polisiloxanos tienen a este respecto la ventaja de permanencia, mientras que las ceras se lavan lentamente durante el uso.

Los baños de teñido según la invención presentan normalmente un valor de pH débilmente ácido, preferiblemente en el intervalo de 4 a 6,5, o un valor de pH débilmente alcalino débil, por ejemplo, en el intervalo de 7,1 a 9,5, ajustado, por ejemplo, con amoníaco. Las tensiones superficiales de los baños de teñido según la invención deben ajustarse de tal forma que sea posible una humectación de la mercancía. Son adecuadas, por ejemplo, tensiones superficiales inferiores a 50 mN/m a 23 °C.

En una forma de realización de la presente invención, los baños de teñido según la invención contiene por litro, además del aglutinante (A), producto de reacción (B) o carbodiimida polimérica (C) y dado el caso diol (D), triol (D) o poliol (D)

0 a 100 g, preferiblemente 0,1 a 10 g, de humectante,

0 a 100 g, preferiblemente 0,1 a 10 g, de antiespumante,

0 a 100 g, preferiblemente 1 a 50 g, de agente antimigración,

0,5 a 25 g, preferiblemente 1 a 12 g, de pigmento (E).

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa según la invención tiene a 23 °C una viscosidad dinámica en el intervalo de inferior a 100 mPa·s, medida a 20 °C. El valor límite de viscosidad anteriormente mencionado es válido especialmente cuando en el caso de la formulación acuosa según la invención se trata de un baño de teñido.

Las formulaciones acuosas según la invención son especialmente adecuadas para la realización del procedimiento según la invención. Además, muestran una estabilidad durante el almacenamiento y estabilidad al cizallamiento especialmente buena.

Es otro objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de formulaciones acuosas según la invención. El procedimiento según la invención para la preparación de formulaciones según la invención se logra mezclando, especialmente agitando:

(A) al menos un aglutinante que contiene incorporado por polimerización etileno, ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales,

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

(C) al menos una carbodiimida polimérica y

(D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol,

(E) dado el caso al menos un pigmento,

(F) dado el caso al menos una sustancia activa,

(G) dado el caso al menos un coadyuvante,

(H) dado el caso al menos un material de microcápsula;

y dado el caso rellenando con agua.

El orden de adición de los constituyentes (A) a (H) puede elegirse libremente. Si se desea utilizar como coadyuvante

(G) uno o varios espesantes, entonces se prefiere añadir el o los espesantes los últimos o inmediatamente antes de rellenar con agua.

- 5 El procedimiento según la invención para la preparación de formulaciones según la invención puede realizarse en recipientes discretos. Si se desea utilizar como coadyuvante (G) uno o varios espesantes, entonces se prefiere mezclar, con ayuda de un agitador de alta velocidad, por ejemplo, de una Ultra-Turrax.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

- 10 Advertencia previa:

El contenido de formaldehído libre (disociado) se determinó respectivamente según la Ley 112 y según los Métodos AATCC 112 (EN ISO 14 184, partes 1 y 2), DIN EN ISO 14184-1 y DIN EN ISO 14184-2.

15 I. Producción de las formulaciones acuosas según la invención (pastas de estampación)

Se utilizaron los siguientes ingredientes:

- 20 - Aglutinante (A.1): Dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero estadístico de 20 % en peso de ácido acrílico, 80 % en peso de etileno, M_w : 20.000 g/mol, neutralizado con N,N-dimetiletanolamina, valor de pH 9.

- Productos de reacción (B.1-1) y (B.1-2).

- 25 La preparación de los productos de reacción (B) se realizó bajo atmósfera de gas protector (nitrógeno previamente secado).

30 Para la preparación del producto de reacción (B.1-1) se procedió del siguiente modo: Se secaron 500 g de carbodiimida (C.1), una carbodiimida basada en *meta*-TMXDI con un contenido determinado por valoración de NCO del 6,7 % en peso (correspondientemente a aproximadamente 4,2 grupos carbodiimida/molécula), 24 horas a 60 °C en un armario térmico. A continuación se dispuso la carbodiimida (C.1) así secada en un matraz de cuatro bocas de 2 l con tubo secador, agitador, termómetro y tubo de entrada de gas, se calentó a 60 °C y se añadieron con agitación 500 g de poliol (D.2) (polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de 600 g/mol). Después se calentó a 90 °C. La mezcla de reacción así obtenida fue inicialmente blanca lechosa y después transparente. Se enfrió a 80 °C y se agitó 90 minutos a 80 °C. Luego se enfrió y se obtuvo el producto de reacción (B.1-1), que era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contuvo grupos isocianato.

40 Para la preparación del producto de reacción (B.1-2) se hicieron reaccionar entre sí análogamente a la manera de proceder anteriormente descrita 450 g de carbodiimida (C.1) y 550 g de poliol (D.2). Se obtuvo el producto de reacción (B.1-2), que también era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contuvo grupos isocianato.

45 Para la preparación del producto de reacción (B.1-3) se hicieron reaccionar entre sí análogamente a la manera de proceder anteriormente descrita 550 g de carbodiimida (C.1) y 450 g de poliol (D.2). Se obtuvo el producto de reacción (B.1-3), que también era líquido a temperatura ambiente, era soluble en agua y ya no contuvo grupos isocianato.

- Carbodiimida polimérica (C):

- 50 (C.1): Carbodiimida polimérica basada en m-TMXDI (con un contenido determinado por valoración de NCO del 6,7 % en peso). Esto se corresponde con aproximadamente 4,2 grupos carbodiimida/molécula.

- Dioles (D):

- 55 (D.1) Dipropilenglicol

(D.2) Polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n de 600 g/mol

- Pigmento (E.1): Preparación de pigmento

- 60 En un molino de bolas con agitador del tipo Drais Superflow DCP SF 12 se molieron juntos:

2640 g de pigmento azul 15:3

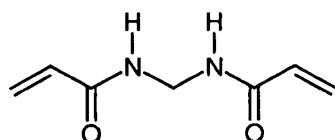
460 g de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$

600 g de glicerina
2300 g de agua destilada

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

5 - Coadyuvantes:

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



V.1

(G.2): Oxoalcohol C_{13} , saturado.

15 (G.3): Polidimetilsiloxano, viscosidad dinámica 5.000 mPa·s, determinada a 23 °C.

Se prepararon pastas de estampación según la siguiente instrucción general:

Se agitaron en un recipiente con agitación los ingredientes según la tabla 1, que se mezclaron en el siguiente orden:

Se dispusieron 200 ml de agua y se añadió (G.3). Con agitación se añadió a continuación (C.1) y el aglutinante (A.1). A continuación se añadió con agitación el diol (D.1), (G.1), (E.4) y finalmente P(E.1). Se enrasó con agua a un litro y se agitó después 15 minutos con un agitador de velocidad rápida del tipo Ultra-Turrax con aproximadamente 6000 revoluciones/min.

Se obtuvieron pastas de estampación según la invención según la tabla 1 o la pasta de estampación comparativa correspondiente.

Tabla 1: Composición de las pastas de estampación según la invención PE.2, PE.3 y PE.5 a PE.8 y de las pastas de estampación comparativas C-PE.1 y C-PE.4

Ingrediente	C-PE.1	PE.2	PE.3	C-PE.4	PE.5	PE.6	PE.7	PE.8	PE.9	PE.10
(A.1)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
(B.1-1)	-	-	-	-	4,5	4,5	-	-	-	-
(B.1-2)	-	-	-	-	-	-	4,5	4,5	-	-
(B.1-3)									4,5	4,5
(C.1)	-	4,5	4,5	-	-	-	-	-		
(D.1)	-	-	15	-	-	15	-	15	-	15
P(E.1)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
(G.1)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(G.2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(G.3)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

Todos los datos de cantidades de los ingredientes están en g y se refieren al sólido respectivo, solo los datos de la preparación de pigmento P(E.1) son en bruto.

III. Estampación de textil de polipropileno

Se estamparon según el procedimiento de impresión serigráfica sustratos textiles de tejido de polipropileno, gramaje 170 g/m². Los parámetros de estampación fueron: Rasqueta 15 mm, gasa de la plantilla ESTAL MONO E 55, clasificación de la elevación magnética 6, estampación simple, sin plantilla. Se secó 10 minutos en la estufa de secado a 80 °C y se fijó a continuación en un armario de fijación mediante calentamiento de cinco minutos con aire caliente a 110 °C.

Se obtuvo el textil comparativo C-PP.1 y los textiles de polipropileno según la invención PP.2 y PP.3.

- 5 Los sustratos textiles según la invención se probaron para la solidez al roce en seco y en húmedo según DIN EN ISO 105-X12 y la solidez al lavado según DIN EN ISO 105-C03. Mejor resultado posible: Nota 5, peor resultado posible: Nota 1.

Se obtuvieron los siguientes sustratos textiles según la invención y los resultados de prueba según la tabla 2.

- 10 Tabla 2: Sustratos textiles estampados según la invención y resultados de prueba

Pasta de estampación N.º	Sustrato N.º	Solidez al roce en seco	Solidez al roce en húmedo
C-PE.1	C-PP.1	3	3
PE.2	PP.2	4-5	3-4
PE.3	PP.3	4-5	4-5
C-PE.4	C-PP.4	3	3
PE.5	PP.5	4-5	3-4
PE.6	PP.6	4-5	4-5
PE.7	PP.7	4-5	4
PE.8	PP.8	4-5	4-5
PE.9	PP.9	4-5	4-5
PE.10	PP.10	4-5	4-5

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

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la estampación, teñido o recubrimiento de sustratos textiles, caracterizado porque se utiliza al menos una formulación acuosa que contiene:
5 (A) al menos un aglutinante que puede obtenerse mediante copolimerización de etileno y ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales,
(B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C), que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o
10 (C) al menos una carbodiimida polimérica que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, y
15 (D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de la formulación acuosa se trata de una pasta de estampación.
20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la formulación acuosa en cuestión contiene además:
(E) al menos un pigmento.
25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a continuación del tratamiento con la formulación acuosa se trata térmicamente.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se seleccionan sustratos flexibles de sustratos planos de algodón, poliéster y poliolefinas.
30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que contienen incorporados por polimerización como comonómero ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o un (met)acrilato de hidroxialquilo C₂-C₁₀.
35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el caso de la carbodiimida polimérica (C) se trata de una carbodiimida polimérica basada en m-TMXDI o p-TMXDI.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza al menos un producto de reacción (B) de al menos una carbodiimida polimérica (C) con al menos un diol, triol o poliol (D), que puede obtenerse mediante la reacción de al menos una carbodiimida que contiene grupos isocianato con dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o polietilenglicol.
40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la formulación acuosa en cuestión contiene al menos un material de microencapsulación (H).
45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en el caso de los sustratos se trata de sustratos textiles de polipropileno.
11. Formulaciones acuosas que contienen:
50 (A) al menos un aglutinante que puede obtenerse mediante copolimerización de etileno y ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales,
(B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C), que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o
55 (C) al menos una carbodiimida polimérica que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, y
60 (D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol.
12. Formulaciones acuosas según la reivindicación 11, caracterizadas porque en su caso se trata de pastas de estampación.
65 13. Formulaciones acuosas según la reivindicación 11 o 12, caracterizadas porque contienen además:

(E) al menos un pigmento.

5 14. Formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizadas porque el aglutinante (A) se selecciona de copolímeros que contienen incorporados por polimerización como comonómero ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o un (met)acrilato de hidroxialquilo C₂-C₁₀.

15. Formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizadas porque en el caso de la carbodiimida polimérica (C) se trata de una carbodiimida polimérica basada en m-TMXDI o p-TMXDI.

10 16. Procedimiento para la preparación de formulaciones acuosas según una de las reivindicaciones 11 a 15 mezclando:

(A) al menos un aglutinante que puede obtenerse mediante copolimerización de etileno y ácido (met)acrílico y dado el caso uno o varios comonómeros adicionales,

15 (B) al menos un producto de reacción de al menos una carbodiimida polimérica (C), que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, con al menos un diol, triol o poliol (D), o

20 (C) al menos una carbodiimida polimérica que presenta al menos un grupo terminal seleccionado de grupos ácido carboxílico y grupos isocianato, y

(D) dado el caso al menos un diol, triol o poliol,

(E) dado el caso al menos un pigmento,

25 (F) dado el caso al menos una sustancia activa,

(G) dado el caso al menos un coadyuvante,

30 (H) dado el caso al menos un material de microencapsulación;

y dado el caso rellenando con agua.

17. Sustratos textiles estampados según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.