

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 066**

51 Int. Cl.:

D06M 15/568	(2006.01)	D06M 15/227	(2006.01)
D06M 15/572	(2006.01)	C14C 9/00	(2006.01)
D06M 15/564	(2006.01)	C14C 11/00	(2006.01)
D06M 15/53	(2006.01)	D21H 19/24	(2006.01)
D06M 15/267	(2006.01)	C08G 18/62	(2006.01)
D06M 15/263	(2006.01)	C08G 18/78	(2006.01)
D06M 15/277	(2006.01)	C08G 18/80	(2006.01)
D06M 15/576	(2006.01)		
D06M 15/643	(2006.01)		
D06M 15/295	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2014 PCT/US2014/032097**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14160906**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2014 E 14721689 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2989244**

54 Título: **Extensores poliméricos basados en uretano para composiciones para modificar las propiedades superficiales de los sustratos**

30 Prioridad:

29.03.2013 US 201361806458 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2017

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**SWOREN, JOHN, CHRISTOPHER;
BROWN, GERALD, ORONDE;
VINCENZINI, MARIO y
SPARSOE, FLEMMING, VANG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 066 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

Extensores poliméricos basados en uretano para composiciones para modificar las propiedades superficiales de los sustratos

Campo de la invención

- 5 Los polímeros hidrocarbonados se emplean como extensores para mejorar el rendimiento de los agentes de tratamiento que proporcionan efectos superficiales a los sustratos tratados.

Antecedentes de la invención

- 10 Se sabe que varias composiciones son útiles como agentes de tratamiento para proporcionar efectos superficiales a sustratos. Los efectos superficiales incluyen la repelencia a la humedad, la resistencia al barro y a las manchas, y otros efectos que son particularmente útiles para sustratos fibrosos tales como fibras, tejidos, textiles, alfombras, papel, cuero y otros sustratos de este tipo. Muchos de estos agentes de tratamiento son polímeros o copolímeros parcialmente fluorados.

- 15 Las composiciones poliméricas fluoradas que tienen utilidad como agentes de tratamiento de sustrato fibroso contienen generalmente grupos perfluoroalquilo colgantes de tres o más átomos de carbono, que proporcionan repelencia al aceite y al agua cuando las composiciones se aplican a superficies de sustrato fibroso. Los grupos perfluoroalquilo están generalmente unidos por varios grupos de conexión a grupos polimerizables que no contienen flúor. El monómero resultante se copolimeriza entonces generalmente con otros monómeros que confieren propiedades adicionales favorables a los sustratos. Se pueden incorporar varios monómeros especializados para impartir una reticulación mejorada, estabilidad al látex y sustantividad. Puesto que cada ingrediente puede impartir algunas propiedades potencialmente indeseables además de sus propiedades deseables, la combinación específica se dirige al uso deseado. Estos polímeros se comercializan generalmente como emulsiones acuosas para una fácil aplicación a los sustratos fibrosos.

- 20 Se han hecho varios intentos para aumentar la repelencia al aceite y al agua impartida al sustrato y su durabilidad mientras se reduce la cantidad de polímero fluorado requerida, es decir, aumentar la eficiencia o rendimiento del agente de tratamiento. Un método consiste en incorporar isocianatos bloqueados o resinas de melamina. Sin embargo, sólo pueden utilizarse cantidades limitadas porque estos ingredientes tienden a afectar negativamente al mango (el tacto) del sustrato fibroso. Otro enfoque emplea el uso de diversos polímeros extensores. Éstos son típicamente polímeros de hidrocarburo en emulsiones acuosas, que se mezclan con la emulsión de polímero fluorado antes de la aplicación al sustrato.

- 25 La patente de EE.UU. 7.344.758 describe una emulsión adecuada para impartir repelencia al aceite y/o agua a sustratos, que contiene un copolímero de acrilato fluorado.

La solicitud de patente publicada de EE.UU. 2008/146750 describe un extensor de poliuretano bloqueado no fluorado para el tratamiento de sustratos fibrosos, donde el extensor contiene grupos isocianato reactivos para reaccionar adicionalmente con el sustrato fibroso.

- 35 La patente de EE.UU. 3.505.001 describe diisocianatos modificados reactivos, que se aplican a sustratos y se curan con agua.

- 40 La solicitud de patente de EE.UU. publicada 2006/151739, la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2010/190397, y la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2005/085573 describen productos de reacción de polioles y poliisocianatos, con una fuerte preferencia por productos a base de glicerol. Los compuestos de las estructuras (Ia) y (Ib) no se describen o sugieren.

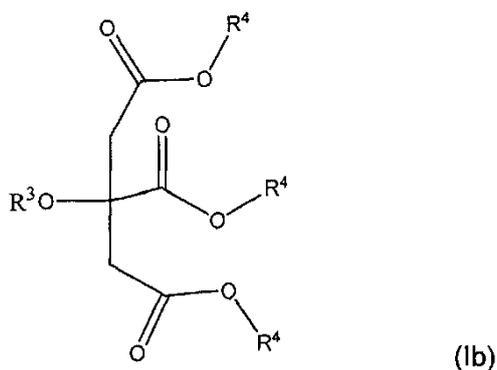
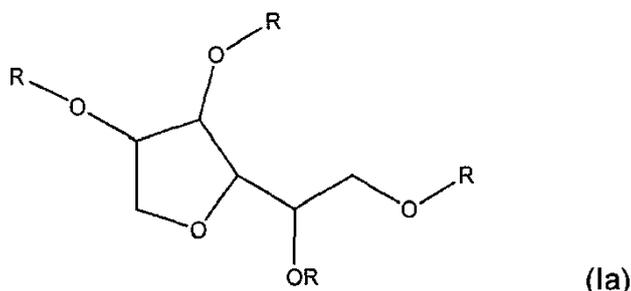
La patente EP 2415879 describe métodos para tratar cuero con una composición acuosa que contiene un poliol alcoxilado que contiene grupos éster. Sin embargo, los polioles alcoxilados se usan en pequeñas cantidades como tensoactivos, y cualquier producto de reacción de estos compuestos presentes en la composición acuosa son no poliméricos.

Breve compendio de la invención

- 45 Existe la necesidad de composiciones poliméricas que mejoren significativamente el rendimiento de los agentes de efecto superficial. En particular, existe una necesidad de composiciones que mejoren la durabilidad de los efectos superficiales para los sustratos, al tiempo que reducen la cantidad de polímero fluorado requerida. La presente invención proporciona una composición de este tipo.

- 50 La presente invención comprende un método de tratamiento de un sustrato que comprende poner en contacto el sustrato con una composición que comprende i) un agente que proporciona un efecto superficial y ii) una composición extensora polimérica que no tiene grupos isocianato sin reaccionar que comprende un compuesto preparado:

(i) haciendo reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado de isocianato, diisocianato, poliisocianato, o una mezcla de los mismos, y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de las fórmulas (Ia) o (Ib):



- 5 en donde cada R es independientemente un -H; -R¹; -C(O)R¹;
 -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;
 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;
 cada n es independientemente 0 a 20;
- 10 cada m es independientemente de 0 a 20;
 m + n es mayor que 0;
- cada R¹ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;
- 15 cada R² es independientemente -H, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;
 o sus mezclas,
- con la condición de que cuando el compuesto es de Fórmula (Ia), entonces al menos uno de R o R² es -H y al menos uno de R se elige entre
- C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;
- 20 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;
- cada R³ es independiente
- un -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;
- o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;
- 25 cada R⁴ es independientemente -H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado, o combinaciones de los mismos; -
 (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;
- cada n' es independientemente de 0 a 20;
- cada m' es independientemente de 0 a 20;

$m' + n'$ es mayor que 0;

con la condición de que cuando el compuesto es la Fórmula (Ib), entonces el compuesto está mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido con grupos alquilo, y al menos un R^2 , R^3 o R^4 es un -H; y

5 en donde el efecto superficial se selecciona entre sin planchado, fácil de planchar, control de encogimiento, libre de arrugas, prensa permanente, control de humedad, suavidad, resistencia, antideslizante, antiestático, anti-enganches, anti-bolitas, repelencia a las manchas, quitamanchas, repelencia al barro, limpieza de barro, repelencia al agua, repelencia al aceite, control de olores, protección antimicrobiana o al sol, y

10 el agente se selecciona del grupo que consiste en polímeros acrílicos catiónicos no fluorados, polímeros acrílicos aniónicos no fluorados, polímeros acrílicos no iónicos no fluorados, uretanos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos catiónicos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos parcialmente fluorados no iónicos, polímeros o copolímeros de acrilamida parcialmente fluorados, siliconas y parafinas.

La presente invención comprende además un sustrato tratado con una composición que comprende un agente de tratamiento que cuando se aplica a un sustrato proporciona un efecto superficial y la composición extensora descrita anteriormente.

15 La presente invención comprende además una composición para tratar un sustrato que comprende i) un agente que proporciona un efecto superficial y ii) una composición extensora polimérica que comprende un compuesto preparado:

20 (i) haciendo reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene grupos isocianato seleccionado entre isocianato, diisocianato, poliisocianato o mezcla de los mismos, y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado entre la fórmula (Ia) o (Ib).

Descripción detallada de la invención

Las marcas registradas se indican en la presente memoria mediante el uso de mayúsculas.

25 La presente invención comprende un método de tratamiento de un sustrato que comprende poner en contacto dicho sustrato con una composición que comprende un agente de tratamiento que, cuando se aplica a un sustrato proporciona un efecto superficial, y una composición extensora. En particular, la composición extensora es un uretano no fluorado útil para mejorar el rendimiento de los polímeros fluorados al impartir propiedades repelentes duraderas a sustratos fibrosos. Los sustratos fibrosos incluyen fibras, textiles, papel, telas no tejidas, cuero, alfombras, tejidos, mezclas de tejidos o una combinación de los mismos. Por "tejidos" se entiende tejidos naturales o sintéticos, o mezclas de los mismos, compuestos de fibras tales como algodón, rayón, seda, lana, poliéster, polipropileno, poliolefinas, nailon y aramidas tales como "NOMEX" y "KEVLAR". Por "mezclas de tejidos" se entiende el tejido hecho de dos o más tipos de fibras. Típicamente, estas mezclas son una combinación de al menos una fibra natural y al menos una fibra sintética, pero también puede ser una mezcla de dos o más fibras naturales o de dos o más fibras sintéticas.

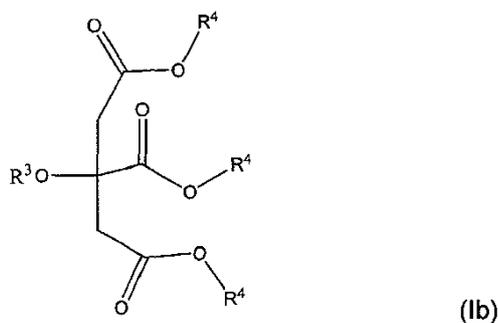
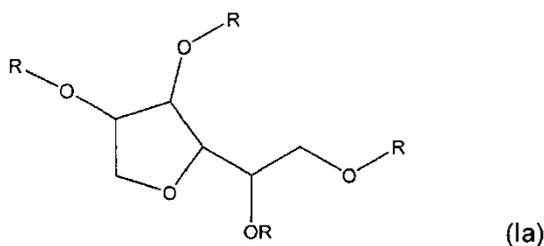
35 Las propiedades superficiales duraderas superiores, junto con propiedades deseables de bajo amarilleamiento y buena durabilidad, se imparten a sustratos fibrosos mediante la adición de la composición extensora de la invención a agentes de tratamiento superficial antes de su aplicación a sustratos fibrosos. Estas mezclas combinadas se aplican a los sustratos fibrosos en forma de una dispersión en agua u otro disolvente, bien antes, después o durante la aplicación de otros productos químicos de tratamiento.

40 Cuando se aplica de este modo, se ha encontrado que la composición de extensor útil en esta invención, en combinación con un agente de tratamiento, mejora en particular la durabilidad de las propiedades superficiales, especialmente la repelencia al aceite y al agua, en sustratos fibrosos después del lavado de hasta 50%. La durabilidad de la repelencia se mejora en comparación con otras composiciones extensoras conocidas. Además, el uso de la composición extensora de la presente invención aumenta el rendimiento de flúor de los agentes de tratamiento fluorados permitiendo el uso de niveles más bajos del polímero fluorado.

45 Las mezclas de dispersión acuosa producidas mezclando la dispersión de composición de extensor con una dispersión de agente de tratamiento se aplican a superficies de sustratos fibrosos por métodos conocidos para impartir repelencia al aceite, barro y agua y otros efectos superficiales. Una característica distintiva del uso de las composiciones agente de tratamiento-extensor de la presente invención es la alta durabilidad del acabado superficial sobre el sustrato.

50 La composición extensora útil en la presente invención comprende un compuesto preparado:

(i) haciendo reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado de isocianato, diisocianato, poliisocianato, o una mezcla de los mismos, y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de las fórmulas (Ia) o (Ib):



en donde cada R es independientemente un -H; -R¹;

-C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

5 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada n es independientemente 0 a 20;

cada m es independientemente de 0 a 20;

m + n es mayor que 0;

10 cada R¹ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

cada R² es independientemente -H, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

o sus mezclas,

15 con la condición de que cuando el compuesto es de Fórmula (Ia), entonces al menos uno de R o R² es -H y al menos uno de R se elige de

C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada R³ es independientemente un -H; -R¹;

-C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

20 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada R⁴ es independientemente -H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado, o combinaciones de los mismos; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; O -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada n' es independientemente de 0 a 20;

25 cada m' es independientemente de 0 a 20;

m' + n' es mayor que 0;

con la condición de que cuando el compuesto es la Fórmula (Ib), entonces el compuesto está mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido con grupos alquilo, y al menos un R², R³ o R⁴ es un -H.

30 Para los compuestos de Fórmula (Ia) o (Ib), el -(CH₂CH₂O)- representa grupos oxietileno (EO) y -(CH(CH₃)CH₂O)- representa grupos oxipropileno (PO). Estos compuestos pueden contener sólo grupos EO, sólo grupos PO, o

mezclas de los mismos. Estos compuestos también pueden estar presentes como un copolímero de tres bloques designado PEG-PPG-PEG (polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol), por ejemplo.

En una realización, se prepara un compuesto extensor polimérico: (i) haciendo reaccionar (a) al menos un isocianato que contiene un grupo isocianato, un diisocianato, un poliisocianato, o una mezcla de los mismos, y compuestos de Fórmula (Ia). Los compuestos de fórmula (Ia) donde al menos uno de R es -H y al menos un R se selecciona de -C(O)R¹ se conocen comúnmente como alquil-sorbitanos. Estos sorbitanos pueden estar monosustituídos, disustituídos o tri-sustituídos con -C(O)R¹. Es sabido que los sorbitanos disponibles comercialmente, tales como SPAN, contienen una mezcla de los diversos sorbitanos que van desde donde cada R es H (no sustituido) y sorbitanos, donde cada R es -C(O)R¹ (totalmente sustituido); en donde R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos; y mezclas de sus diversas sustituciones. Los sorbitanos comercialmente disponibles también pueden incluir cantidades de sorbitol, isosorbida, u otros intermedios o subproductos.

En una realización preferida, al menos un R es -C(O)R¹, y R¹ es un grupo alquilo ramificado lineal que tiene de 5 a 29 carbonos, más preferiblemente de 7 a 21 carbonos, y lo más preferiblemente de 11 a 21 carbonos. Los compuestos preferidos incluyen sorbitanos mono-, di- y tri-sustituídos derivados de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mistérico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos. Compuestos particularmente preferidos incluyen estearatos de sorbitán mono-, di- y tri-sustituídos o beheninas de sorbitán.

Opcionalmente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende al menos un enlace insaturado. Ejemplos de compuestos de Fórmula (Ia) en donde al menos un R se selecciona de -C(O)R¹; y R¹ contiene al menos 1 enlace insaturado, incluyen, pero no se limitan a, trioleato de sorbitán (es decir, en donde R¹ es -C₇H₁₄CH=CHC₈H₁₇) -Otros ejemplos, pero que no se limitan a, incluyen sorbitanos mono-, di- y tri-sustituídos derivados de ácido palmitoleico, ácido lineólico, ácido araquidónico y ácido erúxico.

En una realización, se emplea un compuesto de Fórmula (Ia), en donde al menos un R es independientemente - (CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR² o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹. Compuestos de Fórmula (Ia), en donde al menos un R es -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR² o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹, en donde cada m es independientemente 0 a 20, cada n es independientemente 0 a 20 y n + m es mayor que 0 son conocidos como polisorbatos y están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial TWEEN. Estos polisorbatos pueden estar monosustituídos, disustituídos o tri-sustituídos con grupos alquilo R¹ o R². Se sabe que los polisorbatos comercialmente disponibles contienen una mezcla de los diversos polisorbatos que van desde donde cada R² es H (sin sustituir), y polisorbatos donde cada R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos (totalmente sustituido); y mezclas de diversas sustituciones de los mismos. Ejemplos de compuestos de Fórmula (Ia) incluyen polisorbatos tales como triestearato de polisorbato y monoestearato de polisorbato. Ejemplos de compuestos de Fórmula (Ia) en donde m + n es mayor que 0, y en donde R¹ comprende al menos un enlace insaturado, pero no limitado a, trioleato de polisorbato (en donde R¹ es C₇H₁₄CH=CHC₈H₁₇) y se venden comercialmente bajo el nombre de Polysorbate 80. Los reactivos pueden incluir mezclas de compuestos que tienen diversos valores para R, R¹, y R², y también pueden incluir mezclas de compuestos donde R¹ comprende al menos un enlace insaturado con compuestos donde R¹ está completamente saturado.

Los compuestos de Fórmula (Ib) se conocen como citratos de alquilo. Estos citratos pueden estar presentes como grupos mono-sustituídos, disustituídos o tri-sustituídos con grupos alquilo. Se sabe que los citratos comercialmente disponibles contienen una mezcla de los diversos citratos así como ácidos cítricos de donde R³ y cada R⁴ es -H, que varía a los citratos donde cada R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado; y mezclas de diversas sustituciones de los mismos. Pueden usarse mezclas de citratos que tienen diversos valores para R¹, R², R³, y R⁴ y pueden incluir también mezclas de compuestos donde R¹ comprende al menos un enlace insaturado con compuestos en los que R¹ está completamente saturado. Los citratos de alquilo están también comercialmente disponibles en donde m' + n' es mayor que 0, R⁴ es -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹ y están presentes en las diversas sustituciones en donde R³ y cada R² es H en donde cada R¹ y/o R² es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado. Ejemplos de compuestos de Fórmula (Ib) incluyen, pero no se limitan a citratos de trialquilo.

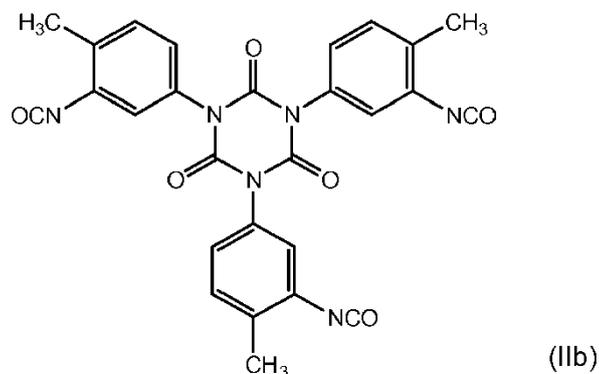
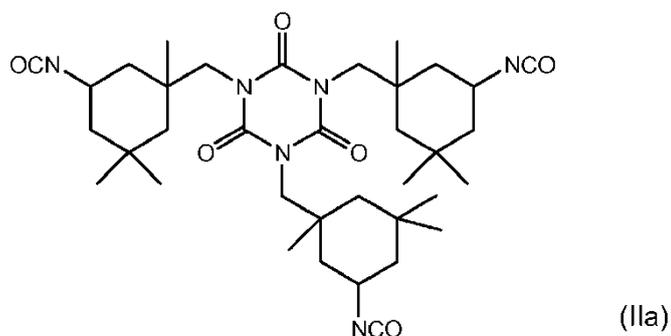
Los compuestos de Fórmulas (Ia) y (Ib) pueden derivarse todos de una base biológica. Por "derivado de una base biológica", se entiende que al menos el 10% del material puede ser producido a partir de fuentes de petróleo no crudo, tales como plantas, otra vegetación y sebo. En una realización, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) son de aproximadamente 10% a 100% de base biológica. En una realización, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) son de aproximadamente 35% a 100% de base biológica. En una realización, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) son de aproximadamente 50% a 100% de base biológica. En una realización, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) son de aproximadamente 75% a 100% de base biológica. En una realización, los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) son 100% de base biológica. Al menos un R, R³, R⁴ de cada una de las Fórmulas (Ia) y (Ib) es -H para permitir reactividad con grupos isocianato. El valor medio de OH de los compuestos puede variar desde sólo más de 0 a aproximadamente 230, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 175 y lo más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 140.

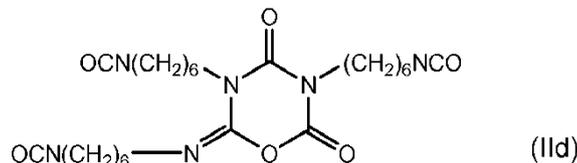
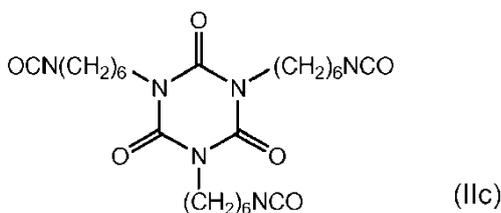
Para preparar los compuestos extensores poliméricos de la presente invención, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib), o mezclas de los mismos, con un isocianato, un diisocianato, un poliisocianato que contienen grupos isocianato o una mezcla de los mismos. El compuesto que contiene grupos isocianato se añade a la naturaleza ramificada del polímero. El término "poliisocianato" se define como isocianatos di-funcionales o superiores, y el término incluye oligómeros. Cualquier monoisocianato o poliisocianato que tenga predominantemente dos o más grupos isocianato, o cualquier precursor de isocianato de un poliisocianato que tenga predominantemente dos o más grupos isocianato, es adecuado para el uso en esta invención. Por ejemplo, los homopolímeros de hexametildiiisocianato son adecuados para el uso en la presente invención y están disponibles comercialmente. Se reconoce que cantidades menores de diisocianatos pueden permanecer en productos que tienen múltiples grupos isocianato. Un ejemplo de esto es un biuret que contiene pequeñas cantidades residuales de diisocianato de hexametileno.

También son adecuados para el uso como el reactivo de poliisocianato los trómeros de isocianurato derivados de diisocianato de hidrocarburo. Se prefiere el DESMODUR N-100 (basado en diisocianato de hexametileno de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA). Otros triisocianatos útiles para los propósitos de esta invención son los obtenidos haciendo reaccionar tres moles de diisocianato de tolueno. El trómero de isocianurato de diisocianato de tolueno y el isocianato de 3-isocianatometil-3,4,4-trimetilciclohexilo son otros ejemplos de triisocianatos útiles para los propósitos de esta invención, como es el metano-tris-(fenilisocianato). Los precursores de poliisocianato, tales como diisocianato, son también adecuados para su uso en la presente invención como sustratos para los poliisocianatos. DESMODUR N-3300, DESMODUR N-3600, DESMODUR Z-4470, DESMODUR H, DESMODUR N3790 y DESMODUR XP 2410, de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA, y bis-(4-isocianatociclohexil)metano son también adecuados en la invención.

Los reactivos de poliisocianato preferidos son los poliisocianatos alifáticos y aromáticos que contienen estructuras de biuret, o polidimetilsiloxano que contiene isocianatos. Tales poliisocianatos pueden contener también sustituyentes alifáticos y aromáticos.

Particularmente preferido como el reactivo (poli)isocianato para todas las realizaciones de la invención en la presente memoria son homopolímeros de hexametileno diisocianato comercialmente disponibles, por ejemplo como DESMODUR N-100, DESMODUR N-75 y DESMODUR N-3200 de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA; isocianato de 3-isocianatometil-3,4,4-trimetilciclohexilo disponible, por ejemplo como DESMODUR I (Bayer Corporation); bis(4-isocianatociclohexil) metano disponible, por ejemplo, como DESMODUR W (Bayer Corporation) y trómeros de diisocianato de fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y (IId):





Los trímeros de diisocianato (IIa-d) están disponibles, por ejemplo como DESMODUR Z4470, DESMODUR IL, DESMODUR N-3300 y DESMODUR XP2410, respectivamente, de Bayer Corporation.

- 5 En una realización, el producto de reacción de (a) un compuesto que contiene isocianato con (b) un compuesto reactivo con isocianato contiene grupos isocianato sin reaccionar que se hacen reaccionar adicionalmente con (c) al menos un segundo compuesto seleccionado de agua, compuestos orgánicos de Fórmula (IIIa)

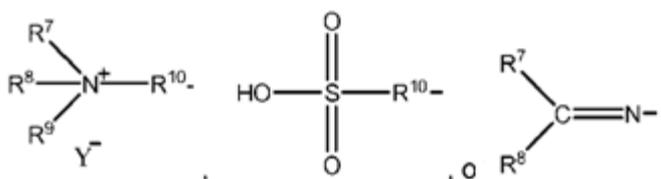


compuestos orgánicos de fórmula (IIIb)



o mezclas de los mismos, en donde R^5 se selecciona de un alquilo $-C_1$ a C_{30} lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado con funcionalidad hidroxil, un poliéter C_1 a C_{30} lineal o ramificado hidroxifuncional, un poliéster lineal o ramificado hidroxifuncional, un organosiloxano lineal o ramificado hidroxifuncional, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado con funcionalidad tiol, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado con funcionalidad amina,

15



20

en donde R^7 , R^8 , y R^9 son cada uno independientemente, $-H$, alquilo $-C_1$ a C_6 , o combinaciones de los mismos; R^{10} es un grupo alquilo divalente de 1 a 20 carbonos; X es un grupo funcional reactivo con isocianato tal como $-OH$, $-C(O)OH$, $-SH$, $-NH(R^{12})$, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$ o $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$; R^{12} es $-H$ o un grupo alquilo C_1 a C_6 monovalente; R^{15} , R^{16} , y R^{17} son cada uno independientemente un $-H$; $-R^{18}$, $-C(O)R^{18}$ siempre que al menos un R^{15} , R^{16} , o R^{17} sea un $-H$; R^{18} es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado; z es 1 a 15; Y es $-Cl$; s es un número entero de 0 a 50; t es un número entero de 0 a 50; $s + t$ es mayor que 0. El término "ramificado", tal como se utiliza en la presente memoria, significa que la cadena funcional puede estar ramificada en cualquier punto, por ejemplo como carbono sustituido cuaternario, y puede contener cualquier número de sustituciones ramificadas.

25

En una realización, el segundo compuesto está presente y reacciona con aproximadamente 0,1% en moles a aproximadamente 60% en moles de dichos grupos isocianato. Preferiblemente, la concentración de compuestos del compuesto reactivo con isocianato (b) es mayor que la concentración del(de los) segundo(s) compuesto(s) (c).

30

En una realización, el segundo compuesto (c) del compuesto extensor polimérico es agua. Se puede usar agua para reticular los grupos isocianato sin reaccionar por enlace urea. En una realización adicional, el segundo compuesto (c) es de Fórmula (IIIa). El compuesto de fórmula (IIIa) puede ser un material hidrofílico solvatable con agua que comprende al menos un poliéter terminado en hidroxilo de fórmula (IIIa) en donde el grupo reactivo con isocianato X es $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$ o $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$. En esta realización, $-(CH_2CH_2O)-$ representa grupos oxietileno (EO) y $-(CH(CH_3)CH_2O)-$ representa grupos oxipropileno (PO). Estos poliéteres pueden contener sólo grupos EO, sólo grupos PO, o mezclas de los mismos. Estos poliéteres también pueden estar presentes como un copolímero de tres bloques designado PEG-PPG-PEG (polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol). Preferiblemente, los poliéteres son los metoxipolietilenglicoles comercialmente disponibles (MPEG), o mezclas de los mismos. También están comercialmente disponibles y son adecuados para la preparación de las composiciones de la presente invención, los butoxipolioxialquilenos que contienen cantidades iguales en peso de

35

grupos oxietileno y oxipropileno (Union Carbide Corp. 50-HB Serie UCON Fluidos y Lubricantes) y que tienen un peso molecular medio mayor que aproximadamente 1.000. Los poliéteres hidroxiterminales de Fórmula (IIIa) tienen preferiblemente un peso molecular medio igual o mayor que aproximadamente 200, y lo más preferiblemente entre 350 y 2000.

- 5 En otra realización, el segundo compuesto (c) es un compuesto orgánico de Fórmula (IIIa), donde el grupo reactivo con isocianato X es -OH, -C(O)OH, -SH, -NH(R¹²); y R⁵ se selecciona entre un alquilo -C₁ a C₃₀ lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado, un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado con funcionalidad hidroxil, un poliéter C₁ a C₃₀ lineal o ramificado hidroxifuncional, un poliéster lineal o ramificado hidroxifuncional, un organosiloxano lineal o ramificado con funcionalidad hidroxil o amina, un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado con funcionalidad tiol, un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado con funcionalidad amina.

15 Cuando el grupo reactivo con isocianato X es -OH, los ejemplos de Fórmula (IIIa) incluyen, pero no se limitan a alcoholes de alquilo tales como propanol, butanol o alcoholes grasos incluyendo alcohol estearílico (R⁵ es un alquilo -C₁ a C₃₀ lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado); alquil dioles o polioles tales como etanodiol, propanodiol, butanodiol o hexanodiol (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado hidroxifuncional); éteres de alquilenglicol tales como trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(tetrahidrofurano) o glicoléteres que tienen mezclas de unidades PEG, PPG o THF (R⁵ es un poliéter C₁ a C₃₀ lineal o ramificado hidroxifuncional); poliéster polioles (R⁵ es un poliéster lineal o ramificado hidroxifuncional); polioles de prepolímeros de silicona (R⁵ es un organosiloxano lineal o ramificado hidroxifuncional); N,N-dimetilaminoetanol (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado aminofuncional); cloruro de colina o betaína HCl (R⁵ es Y (R⁷)(R⁸)(R⁹)N⁺R¹⁰-); butanona oxima (R⁵ es (R⁷)(R⁸)C=N-). Los polioles de poliéter pueden contener sólo grupos EO, sólo grupos PO, sólo grupos THF, o mezclas de los mismos. Estos poliéteres también pueden estar presentes como un copolímero de bloques, tal como el designado por PEG-PPG-PEG (polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol). Preferiblemente, los poliéter glicoles tienen un peso molecular medio igual o mayor que aproximadamente 200 y lo más preferiblemente entre 350 y 2000.

25 Cuando el grupo reactivo con isocianato X es -C(O)OH, los ejemplos de Fórmula (IIIa) incluyen, pero no se limitan a ácidos grasos tales como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mistérico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido palmitoleico, ácido lineólico, ácido araquidónico, ácido oleico o ácido erúxico (R⁵ es un alquilo -C₁ a C₃₀ lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado); los ácidos que contienen hidroxil tales como el ácido hidroxicaprílico, el ácido hidroxicáprico, el ácido hidroxiláurico, el ácido hidroximistérico, el ácido hidroxipalmítico, el ácido hidroxiesteárico, el ácido hidroxiaraquídico, el ácido hidroxibehénico, el ácido hidroxilignocérico, el ácido hidroxipalmitoleico, el ácido hidroxilineólico, el ácido hidroxiaraquidónico, el ácido hidroxioleico, o el ácido hidroxierúxico (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado hidroxifuncional); y ácidos mercaptoalcanóicos tales como ácido mercaptopropiónico (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado con funcionalidad tiol).

35 Cuando el grupo reactivo con isocianato X es -SH, los ejemplos específicos de fórmula (IIIa) incluyen, pero no se limitan a, alquiltioles tales como laurilmercaptano o dodecilmercaptano (R⁵ es un alquilo -C₁ a C₃₀ lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado). Cuando el grupo reactivo con isocianato X es -NH(R¹²), ejemplos específicos de fórmula (IIIa) incluyen, pero no se limitan a, alquilaminas tales como diisopropilamina, propilamina, hexilamina o laurilamina (R⁵ es un alquilo -C₁ a C₃₀ lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado); alcanolaminas tales como etanolamina o propanolamina (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado hidroxifuncional); poliaminas de prepolímero de silicona (R⁵ es un organosiloxano lineal o ramificado amina-funcional); alquil diaminas (R⁵ es un alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado amina-funcional); y ácidos aminoalcanosulfónicos tales como ácido 2-aminoetanosulfónico (R⁵ es HO-S(O)₂R¹⁰-).

45 En una realización adicional, el segundo compuesto (c) del polímero extensor es de fórmula (IIIb). Estos compuestos se denominan comúnmente poligliceroles. Estos poligliceroles pueden estar presentes donde R¹⁵, R¹⁶, y R¹⁷ son cada uno independientemente un -H; -R¹⁸; -C(O)R¹⁸ siempre que al menos un R¹⁵, R¹⁶, o R¹⁷ es un -H; y en donde R¹⁸ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado. Ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, monoestearato de triglicerol, diestearato de triglicerol, monoestearato de hexaglicerol, diestearato de hexaglicerol, mono(caprilato/caprato) de decaglicerilo, di(caprilato/caprato) de decaglicerilo, decaglicerol, poliglicerol-3 y diglicérido C18.

55 En una realización, el producto de reacción de (a) un compuesto que contiene isocianato con (b) un compuesto reactivo con isocianato contiene grupos isocianato sin reaccionar que se hacen reaccionar adicionalmente con múltiples compuestos segundos (c) que comprenden tanto compuestos de fórmula (IIIa) como (IIIb) y agua. Se utiliza agua para reticular isocianatos sin reaccionar para crear enlaces de urea.

60 Los compuestos extensores poliméricos de la presente invención se pueden preparar en una sola etapa. Los compuestos extensores poliméricos de la presente invención que comprenden más de un compuesto orgánico de Fórmula (Ia) o (Ib) y/o uno o más segundos compuestos (c) también se pueden preparar en una etapa. Preferiblemente, si se utilizan más de un compuesto orgánico de Fórmula (Ia) o (Ib) y/o uno o más segundos compuestos (c), entonces la síntesis puede completarse secuencialmente. Una adición secuencial es especialmente

útil cuando se emplean compuestos de Fórmula (Ia) o (Ib) con números altos de OH, o cuando se usan compuestos polifuncionales (c). Estas etapas comprenden hacer reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado entre isocianato, diisocianato, poliisocianato o mezcla de los mismos, y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de la fórmula (Ia) o (Ib), en donde cada R es independientemente un -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹; cada n es independientemente 0 a 20; cada m es independientemente de 0 a 20; m + n es mayor que 0; cada R¹ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado; cada R² es independientemente -H, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado; o una mezcla de los mismos, con la condición de que cuando el compuesto es de Fórmula (Ia), entonces al menos uno de R o R² es -H; cada R³ es independientemente un -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹; cada R⁴ es independientemente -H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado, o combinaciones de los mismos; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹; cada n' es independientemente de 0 a 20; cada m' es independientemente de 0 a 20; m'+ n' es mayor que 0; con la condición de que cuando el compuesto es la Fórmula (Ib), entonces el compuesto es mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido con grupos alquilo, y al menos un R², R³ o R⁴ es un -H. Cuando se utiliza un segundo compuesto (c), las concentraciones molares del al menos un compuesto seleccionado de Fórmula (Ia) o (Ib) son tales que permanecen grupos isocianato sin reaccionar para reaccionar con uno o más segundos compuestos (c).

El al menos un isocianato, un diisocianato, un poliisocianato, o una mezcla de los mismos, y al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado entre isocianato, diisocianato, poliisocianato o mezcla de los mismos y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de fórmula (Ia) o (Ib), o una mezcla de los mismos, se hacen reaccionar. Esta reacción se lleva a cabo típicamente cargando un recipiente de reacción con el isocianato, diisocianato o poliisocianato, y al menos un compuesto seleccionado de fórmula (Ia) o (Ib), o mezcla de los mismos, y opcionalmente un segundo compuesto (c). El orden de adición del reactivo no es crítico, pero si se usa agua, el agua debe añadirse después de los isocianatos y se hacen reaccionar al menos un compuesto seleccionado de la fórmula (Ia) o (Ib), o una mezcla de los mismos.

El peso específico de los reactivos cargados se basa en sus pesos equivalentes y en la capacidad de trabajo del recipiente de reacción, y se ajusta de modo que el compuesto seleccionado de la fórmula (Ia) o (Ib) se consumirá en la primera etapa. Un disolvente orgánico seco adecuado libre de grupos reactivos con isocianato se usa típicamente como disolvente. Las cetonas son los disolventes preferidos, y la metilisobutilcetona (MIBK) es particularmente preferida por conveniencia y disponibilidad. Se agita la carga y se ajusta la temperatura a aproximadamente 40°C a 70°C. Típicamente, a continuación se añade un catalizador tal como cloruro de hierro (III) en un disolvente orgánico, típicamente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso basado en el peso seco de la composición, y la temperatura se eleva hasta aproximadamente 80°C a 100°C. También puede usarse un co-catalizador, tal como carbonato de sodio. Si se va a añadir agua, se lleva a cabo la reacción inicial de modo que se haga reaccionar menos del 100% de los grupos isocianato. En el segundo paso después de la retención durante varias horas, se añaden disolvente adicional, agua y opcionalmente un segundo compuesto (c), y la mezcla se deja reaccionar durante varias horas más o hasta que se haya hecho reaccionar todo el isocianato.

Las composiciones extensoras como las descritas anteriormente se mezclan después con cualquiera de una variedad de agentes de tratamiento conocidos para sustratos fibrosos, preferiblemente en una relación en peso de extensor:agente de tratamiento de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, más preferiblemente una relación de aproximadamente 1:8 a 5:1, y lo más preferiblemente en una relación de aproximadamente 1:6 a 10:3. Los ejemplos incluyen sin planchado, fácil de planchar, control de encogimiento, libre de arrugas, prensa permanente, control de humedad, suavidad, resistencia, antideslizante, antiestático, anti-enganches, anti-bolitas, repelencia de manchas, liberación de manchas, repelencia al barro, limpieza de barro, repelencia al agua, repelencia al aceite, control de olores, protección antimicrobiana y protección solar. Los agentes de tratamiento preferidos están en forma de polímeros acrílicos catiónicos no fluorados, polímeros acrílicos aniónicos no fluorados, polímeros acrílicos no iónicos no fluorados, uretanos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos catiónicos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos parcialmente fluorados no iónicos, polímeros o copolímeros de acrilamida parcialmente fluorados, siliconas o parafinas.

De particular interés son los polímeros fluorados útiles como agentes de tratamiento para proporcionar propiedades de repelencia a la superficie de sustratos tratados. Estos incluyen compuestos fluoroquímicos o polímeros que contienen uno o más grupos fluoroalifáticos (designados aquí como grupos R_f) que son fluorados, estables, inertes y no polares, preferiblemente saturados, monovalentes, y tanto oleófilos como hidrófobos. Los grupos R_f contienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente aproximadamente 4 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Los grupos R_f pueden contener grupos alquilo fluorados de cadena lineal o ramificada o cíclicos o combinaciones de los mismos. La parte terminal de los grupos R_f es preferiblemente un grupo alifático perfluorado de la fórmula C_nF_{2n+1} en donde n es de aproximadamente 3 a aproximadamente 20. Ejemplos de agentes de tratamiento de polímeros fluorados son CAPSTONE y ZONYL disponibles en E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE; ASAHI GARD de Asahi Glass Company, Ltd., Tokio, Japón; UNIDYNE de Daikin America, Inc., Orangeburg, NY; SCOTCHGARD de 3M Company, St. Paul, MN; y NANO TEX de Nanotex, Emeryville, CA.

Ejemplos de tales polímeros fluorados incluyen preferiblemente poliuretanos que contienen Rf y poli(met)acrilatos. Son especialmente preferidos los copolímeros de monómeros de (met)acrilato fluoroquímicos con un compuesto monovinílico copolimerizable o un dieno conjugado. Los compuestos monovinílicos copolimerizables incluyen alquil(met)acrilatos, ésteres vinílicos de ácidos alifáticos, estireno y alquil-estireno, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ésteres de alquilo, vinil-alquil-cetonas y acrilamidas. Los dienos conjugados son preferiblemente 1,3-butadienos. Compuestos representativos dentro de las clases anteriores incluyen los acrilatos y metacrilatos de metilo, propilo, butilo, 2-hidroxiopropilo, 2-hidroxi-etilo, isoamilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, laurilo, cetilo y octadecilo; acetato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, heptanoato de alilo, acetato de alilo, caprilato de alilo, caproato de alilo, vinilmetilcetona, viniletilcetona, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2,3-dicloro-1,3-butadieno, isopreno, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos terminados en amina, y polioxi(met)acrilatos.

La composición mezclada que comprende un agente de tratamiento y las composiciones extensoras de la presente invención aplicadas al sustrato fibroso opcionalmente comprende además un isocianato bloqueado para promover durabilidad, añadido después de la copolimerización (es decir, como un isocianato mezclado). Un ejemplo de un isocianato bloqueado adecuado es PHOBOL XAN disponible de Huntsman Corp, Salt Lake City, UT. Otros isocianatos bloqueados comercialmente disponibles son también adecuados para uso en la presente invención. El atractivo de añadir un isocianato bloqueado depende de la aplicación particular del copolímero. Para la mayoría de las aplicaciones actualmente previstas, no necesita estar presente para lograr una reticulación satisfactoria entre cadenas o unión a las fibras. Cuando se añaden como isocianato mezclado, se añaden cantidades de hasta aproximadamente 20% en peso.

La composición mezclada que comprende un agente de tratamiento y la composición extensora de la presente invención opcionalmente comprende más componentes adicionales tales como agentes o acabados adicionales de tratamiento para conseguir efectos de superficie adicionales, o aditivos usados comúnmente con tales agentes o acabados. Tales componentes adicionales comprenden compuestos o composiciones que proporcionan efectos superficiales tales como sin planchado, fácil de planchar, control de encogimiento, libre de arrugas, prensa permanente, control de humedad, suavidad, resistencia, antideslizamiento, antiestático, anti-enganche, anti-bolitas, repelencia de manchas, liberación de manchas, repelencia al barro, limpieza de barro, repelencia al agua, repelencia al aceite, control de olores, protección antimicrobiana y protección solar. Uno o más de tales agentes de tratamiento o acabados se pueden combinar con la composición mezclada y aplicarse al sustrato fibroso. También pueden estar presentes otros aditivos comúnmente utilizados con tales agentes de tratamiento o acabados tales como tensioactivos, ajustadores de pH, reticulantes, agentes humectantes y otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica. Además, se incluyen opcionalmente otras composiciones extensoras para obtener una combinación de beneficios.

Por ejemplo, cuando se tratan tejidos sintéticos, se puede usar un agente humectante, tal como ALKANOL 6112 disponible en E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Como otro ejemplo, cuando se tratan tejidos de algodón o mezclados con algodón, se puede usar una resina resistente a las arrugas tal como PERMAFRESH EFC disponible de Emerald Carolina, LLC, Charlotte, NC. Como otro ejemplo, cuando se tratan telas no tejidas, se puede emplear un extensor de cera tal como FREEPEL 1225WR, disponible en Omnova Solutions Chester, SC. También son adecuados un antiestático tal como ZELEC KC, disponible en Stepan, Northfield, IL, o un agente humectante, tal como hexanol. Las dispersiones se aplican generalmente a sustratos fibrosos por pulverización, inmersión, relleno u otros métodos bien conocidos. Después de que se ha eliminado el exceso de líquido, por ejemplo mediante rodillos exprimidores, el sustrato fibroso tratado se seca y después se cura calentando, por ejemplo, desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 190°C, durante al menos 30 segundos, típicamente desde aproximadamente 60 a aproximadamente 240 segundos. Dicho curado aumenta la repelencia al aceite, al agua y al barro y la durabilidad de la repelencia. Aunque estas condiciones de curado son típicas, algunos aparatos comerciales pueden operar fuera de estos intervalos debido a sus características de diseño específicas.

La presente invención comprende además sustratos tratados con la composición anteriormente descrita que comprende i) un agente de tratamiento que proporciona un efecto superficial y ii) los compuestos extensores como se ha descrito anteriormente. La composición también puede contener agentes opcionales para proporcionar efectos superficiales adicionales como se describió anteriormente, aditivos opcionales utilizados comúnmente en el tratamiento de sustratos como se describió anteriormente, isocianato bloqueado opcional como se ha descrito anteriormente y composiciones extensoras distintas opcionales adicionales. Como se ha indicado anteriormente, tales sustratos incluyen papel, materiales no tejidos, cuero, fibras, textiles, tejidos, mezclas de tejidos o combinaciones de los mismos. "Tejidos" incluye tejidos naturales o sintéticos compuestos de fibras de algodón, rayón, seda, lana, poliéster, polipropileno, poliolefinas, nailon y aramiditas tales como "NOMEX" y "KEVLAR". Por "mezclas de tejidos" se entiende el tejido hecho de dos o más tipos de fibras. Típicamente, estas mezclas son una combinación de al menos una fibra natural y al menos una fibra sintética, pero también puede ser una mezcla de dos o más fibras naturales o de dos o más fibras sintéticas. Preferiblemente, el sustrato ha sido tratado con una composición que comprende una composición extensora de la presente invención y un polímero fluorado tal como un poliuretano o poli(met)acrilato.

Específicamente, el método y los sustratos tratados de la presente invención son útiles para mejorar las propiedades superficiales, especialmente la durabilidad de la repelencia al aceite, al agua y al barro, de los sustratos anteriormente descritos, mientras se reduce la cantidad de polímero fluorado empleado. La propiedad de repelencia es más duradera que las aplicaciones de agentes de tratamiento de polímeros fluorados con otros extensores, y es eficaz para diversos sustratos fibrosos. La propiedad de repelencia es eficaz con una variedad de otros efectos superficiales. Los sustratos fibrosos tratados de la presente invención son útiles en una variedad de aplicaciones tales como para textiles, prendas de vestir, uniformes, prendas protectoras, mobiliario y similares. La composición extensora de la presente invención es ventajosa porque cuando se mezcla con agentes de tratamiento de polímeros fluorados, proporcionan acabados repelentes altamente duraderos y de bajo amarilleamiento sobre una amplia gama de sustratos fibrosos mientras se usa un nivel reducido del polímero fluorado.

Métodos de ensayo

Todos los disolventes y reactivos, a menos que se indique lo contrario, se adquirieron de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO y se utilizaron directamente según se suministraron. El triestearato de sorbitán se obtuvo de Croda, East Yorkshire, Inglaterra y DuPont Nutrition & Health, Copenhagen, Dinamarca. El DESMODUR N-100 se obtuvo de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA. ARMEEN DM-18D se obtuvo de Akzo-Nobel, Bridgewater, NJ. PHOBOL XAN se obtuvo de Huntsman Corp, Salt Lake City, UT.

El copolímero acrílico no fluorado catiónico dispersado (producto repelente), copolímero de (met)acrilato reactivo/(met)acrilato terminado en amina/(met)acrilato fluorado auto-dispersado catiónico (agente repelente de agua y de liberación de manchas), y copolímero de (met)acrilato de alquilo/ cloruro de vinilideno/(met)acrilato parcialmente fluorado dispersado catiónico (agente repelente de agua) están disponibles comercialmente de DuPont de Nemours, Wilmington, DE.

Los siguientes ensayos se emplearon para evaluar los ejemplos de la presente memoria.

Método de prueba 1 - Tratamiento del tejido

Los tejidos tratados en este estudio eran 100% en peso de sarga de algodón de color caqui disponible en SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, Carolina del Sur 29732 y 100% en peso de tejido de poliéster rojo disponible de L. Michael OY, Finlandia. El tejido se trató con el polímero en emulsión con varias dispersiones acuosas usando un proceso de baño de acolchado convencional (inmersión). La dispersión concentrada preparada de las emulsiones de polímero se diluyó con agua desionizada para conseguir un baño de acolchado que tenía 60 g/L de la emulsión final en el baño. Para el tratamiento del tejido de algodón, también se incluyeron en el baño a 5 g/L y 30 g/L respectivamente un agente humectante, INVADINE PBN y un agente reticulante catalizado, KNITTEX 7636 (todos disponibles de Huntsman, Salt Lake City, UT). El tejido se acolchó en el baño, y el exceso de líquido se eliminó mediante rodillos de compresión. La recogida de líquidos fue alrededor del 95% en el sustrato de algodón. La "recogida de líquidos" es el peso de la solución de baño del polímero en emulsión y los aditivos aplicados al tejido, basado en el peso en seco del tejido. El tejido se curó a aproximadamente 165°C durante 3 minutos y se dejó "reposar" después del tratamiento y la cura durante al menos 2 horas.

Para el tratamiento del tejido de poliéster, un agente humectante, INVADINE® PBN (disponible en Huntsman, Charlotte, NC, EE.UU.) y ácido acético al 20% también se incluyeron en el baño a 5 g/L y 1 g/L, respectivamente. La tela se acolchó en el baño y el exceso de líquido se retiró mediante rodillos de compresión. La recogida de líquidos fue de alrededor del 55% en el sustrato de poliéster. La "recogida de líquido" es el peso de la solución de baño del polímero en emulsión y los aditivos aplicados al tejido, basado en el peso en seco del tejido. El tejido se curó a aproximadamente 160°C durante 2 minutos y se dejó "reposar" después del tratamiento y cura durante aproximadamente 15 a aproximadamente 18 horas.

Método de ensayo 2 - Repelencia a la gota de agua

La repelencia al agua de un sustrato textil tratado se midió de acuerdo con el método de ensayo estándar N° 193 de AATCC y el método esbozado en el folleto *Teflon® Global Specifications and Quality Control*.

Método de ensayo 3 - Repelencia a la pulverización de agua

Se ensayó adicionalmente la repelencia al agua utilizando el método de ensayo por pulverización que es una medida de la repelencia dinámica al agua. Las muestras de tejido tratado se sometieron a ensayo para la repelencia al agua de acuerdo con el método de ensayo estándar N° 22 de AATCC y el método esbozado en el folleto *Teflon® Global Specifications and Quality Control Tests*.

Método de ensayo 4 - Repelencia al aceite

Las muestras de tejido tratado se ensayaron para la repelencia al aceite mediante una modificación del método de ensayo estándar N° 118 de AATCC, y el método esbozado en el folleto *Teflon® Global Specifications and Quality Control Tests*.

Método de ensayo 4 – Capacidad de absorción de Bundesmann

Las muestras de tejido tratado se ensayaron para determinar la capacidad de absorción de agua dinámica después de 30 lavados domésticos después del método de ensayo estándar ISO 9865.

Método de ensayo 5 - Método de ensayo de abrasión

- 5 Las muestras de tejido tratado se sometieron a ensayo para la abrasión utilizando el método de ensayo estándar N° 8 de AATCC modificado y el método esbozado en el folleto *Teflon® Global Specifications and Quality Control Tests*.

Método de ensayo 6 - Durabilidad al lavado

- 10 Las muestras de tejido se lavaron de acuerdo con el procedimiento de lavado doméstico especificado por la Norma Internacional para pruebas textiles. Las muestras de tejido se cargaron en un tambor horizontal, tipo de carga frontal (Tipo A, WASCATOR FOM 71 MP-Lab) de lavadora automática con una carga de lastre para dar una carga seca total de 1,81 kg (4 lb). Se añadió un detergente comercial (Detergente de referencia estándar WOAT de AATCC 1993) y se utilizó el programa de lavadora ISO 7A. Una vez terminado el lavado, la carga completa se colocó en un secador automático KENMORE y se secó a alta temperatura durante 45-50 min.

Ejemplos

- 15 Composiciones de formulación

Las formulaciones se prepararon utilizando los ingredientes enumerados en las Tablas 1, 4, 7 y 10. Se añadieron los ingredientes a una botella de vidrio y se agitó durante 5 minutos para asegurar una mezcla suficiente.

Extensor basado en uretano 1

- 20 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (116,0 g, número de Hidroxi = 77,2 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

Extensor basado en uretano 2

- 25 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (116,0 g, número de Hidroxi = 77,2 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a reflujo durante 1 hora para eliminar cualquier humedad residual. Después de una hora, la solución se enfrió a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

Extensor basado en uretano 3

- 30 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (125,4 g, número hidroxil = 69,5 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a reflujo durante 1 hora para eliminar cualquier humedad residual. Después de una hora, la solución se enfrió a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

- 35 Extensor basado en Uretano 4

- 40 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (127,5 g, número de Hidroxi = 69,0 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a reflujo durante 1 hora para eliminar cualquier humedad residual. Después de una hora, la solución se enfrió a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

Extensor basado en uretano 5

- 45 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (120,5 g, número de Hidroxi = 70,5 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a reflujo durante 1 hora para eliminar cualquier humedad residual. Después de una hora, la solución se enfrió a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

Extensor basado en uretano 6

- 50 En un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un agitador de cabeza, termopar, dean-stark/condensador se añadió triestearato de sorbitán (126,4 g de ésteres de estearato de sorbitán mezclados, número de Hidroxi = 69,2 mgKOH/g) y 4-metil-2-pentanona (MIBK, 150 g). La solución se calentó a reflujo durante 1

hora para eliminar cualquier humedad residual. Después de la hora, la solución se enfrió a 50°C y se añadió DESMODUR N-100 (30 g) seguido de un catalizador y la solución se calentó a 80°C durante una hora.

Dispersión Extensora Basada en Uretano

5 Se prepararon dispersiones acuosas de Extensores Basados en Uretano 1-6, descritos anteriormente. Se añadieron agua (300 g), ARMEEN DM-18D (5,6 g), TERGITOL TMN-10 (2,8 g) y ácido acético (3,4 g) a un vaso de precipitados y se agitó para formar una solución tensioactiva. La solución se calentó a 60°C. La solución de uretano de sorbitán/MIBK, preparada como se ha descrito anteriormente (Extensores basados e Uretano 1-6), se enfrió a 60°C y la solución tensioactiva se añadió lentamente para producir una emulsión lechosa. Después de la
10 homogeneización a $41,368 \times 10^3$ kPa (6000 psi), la emulsión se destiló a presión reducida para eliminar el disolvente, produciendo una dispersión de uretano no inflamable con un 25% de sólidos.

Ejemplos 1 a 5

15 Los Ejemplos 1 a 5 se prepararon añadiendo una dispersión de Extensor basado en Uretano 1 a un copolímero de (met)acrilato de alquilo/cloruro de vinilideno/(met)acrilato parcialmente fluorado catiónico dispersado (agente repelente de agua) a varias relaciones como se describe en la Tabla 1. También se añadió un isocianato bloqueado a la dispersión. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Comparativo A

20 El Ejemplo Comparativo A se preparó añadiendo una dispersión de Extensor basado en Uretano 1 a un isocianato bloqueado de acuerdo con las cantidades en la Tabla 1. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo comparativo B

25 El Ejemplo Comparativo B se preparó usando el copolímero fluorado usado en los Ejemplos 1 a 5 pero excluyendo el extensor basado en uretano y diluido al mismo contenido fluorado que el Ejemplo 1. El ejemplo comparativo A se aplicó a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayó de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo comparativo C

30 El Ejemplo Comparativo C fue la repetición del Ejemplo 1 excepto que se usó un copolímero acrílico no fluorado dispersado catiónico comercialmente disponible (producto repelente) en lugar del Extensor basado en Uretano 1. El ejemplo comparativo C se aplicó a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayó de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1. Composiciones de Extensor de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos A a C.

Ejemplo No.	% Peso del Componente				
	Copolímero Fluorado	Extensor basado en uretano 1	PHOBOL XAN	Agua	% de F
1	50	30,0	5,0	15,0	5,75
2	40	40,0	5,0	15,0	4,60
3	30	50,0	5,0	15,0	3,45
4	20	60,0	5,0	15,0	2,30
5	10	70,0	5,0	15,0	1,15
Ejemplo Comparativo A	0	80,0	5,0	15,	0,0
Ejemplo comparativo B	50	0	0 ^a	50	5,75
Ejemplo comparativo C	50	30,0 (extensor de poliácrlato no fluorado)	5,0	15,0	5,75

^a10 g/L de PHOBOL XAN añadido al baño de acolchado para el Ejemplo Comparativo B.

ES 2 640 066 T3

Tabla 2. Resultados de rendimiento de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos A a C en algodón de color caqui de peso inferior, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. Comp. C
Inicial	6	6	6	6	6	4	6	6
30 HW	6	6	6	6	6	4	6	6
10x abrasión	6	6	6	6	6	4	6	6
20x abrasión	6	6	6	6	5	4	6	6
30x abrasión	6	6	6	6	5	4	6	6
Clasificación de aceite								
Inicial	5,5	5,5	5,5	5,5	5	0	5,5	5,5
30 HW	5,5	5,5	5,5	5,5	5	0	5,5	5,5
10x abrasión	4	3	2	2	1	0	5,5	5,5
20x abrasión	3	2	2	1	0	0	5	4
30x abrasión	2	2	1	1	0	0	3	3
Clasificación de pulverización								
Inicial	100	100	100	100	100	100	100	100
30 HW	85	85	85	85	85	80	90	80
Bundesmann después de 30 HW								
% de Absorbancia	18,82	26,93	27,43	29,27	32,,63	34,44	32,21	48,72

Tabla 3. Resultados de rendimiento de los Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos A a C en poliéster rojo, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B	Ej. Comp. C
Inicial	6	6	6	6	6	4	6	6
30 HW	6	6	6	6	6	4	6	6
10x abrasión	6	6	5	5	5	4	6	6
20x abrasión	6	6	5	5	4	4	6	6
30x abrasión	5	5	5	4	4	3	6	6
Clasificación de aceite								
Inicial	5	5	5	5	3	0	5	5
30 HW	5	5	5	5	3	0	5	5
10x abrasión	3	3	2	1	1	0	3	5
20x abrasión	3	2	1	1	1	0	3	4
30x abrasión	2	2	1	0	0	0	3	4
Clasificación de pulverización								
Inicial	100	100	100	100	100	100	100	100
30 HW	100	100	100	90	90	100	100	100
Bundesmann después de 30 HW								
% de Absorbancia	2,72	4,18	4,05	10,76	11,83	7,48	7,88	12,06

Ejemplos 6 a 10

5 Los Ejemplos 6 a 10 se prepararon añadiendo una dispersión de Extensor basado en uretano 1 a un copolímero de (met)acrilato reactivo/(met)acrilato terminado en amina/(met)acrilato fluorado auto-dispersado catiónico (agente repelente de agua y agente de liberación de manchas) a varias relaciones como se describe en la Tabla 4. También se añadió un isocianato bloqueado a la dispersión. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo según los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 5 y 6.

Ejemplos comparativos D a F

10 Los Ejemplos Comparativos D a F se prepararon añadiendo una dispersión de Extensor basado en Uretano 1, un copolímero de (met)acrilato reactivo/(met)acrilato terminado en amina/(met)acrilato fluorado auto-dispersado catiónico (agente repelente de agua y agente de liberación de manchas), y un isocianato bloqueado de acuerdo con las cantidades en la Tabla 4. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 5 y 6.

15 **Tabla 4.** Composiciones extensoras para los Ejemplos 6 a 10 y Ejemplos Comparativos D a F.

Ejemplo No.	% en Peso de Componente				% de F
	Copolímero Fluorado	Extensor basado en uretano 1	PHOBOL XAN	Agua	
6	50	30	5,0	15,0	3,4
7	40	40	5,0	15,0	2,7
8	30	50	5,0	15,0	2,0
9	20	60	5,0	15,0	1,4
10	10	70	5,0	15,0	0,7
Ejemplo Comparativo D	0	80	5,0	15,0	0,0
Ejemplo Comparativo E	80	0	5,0	15,0	6,8
Ejemplo comparativo F	50	0	0 ^a	50	3,4

^a10 g/L de PHOBOL XAN añadido al baño de acolchado para el Ejemplo Comparativo F.

Tabla 5. Resultados de rendimiento para los Ejemplos 6 a 10 y Ejemplos Comparativos D a F sobre algodón de color caqui de peso inferior, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 6	Ej 7	Ej 8	Ej 9	Ej 10	Ej. Comp. D	Ej. Comp. E	Ej. Comp. F
Inicial	3	3	3	3	3	3	3	3
30 HW	3	3	3	3	3	3	3	3
10x abrasión	3	3	3	3	3	3	3	3
20x abrasión	3	3	3	3	3	3	3	3
30x abrasión	3	3	3	3	3	3	3	3
Clasificación de aceite								
Inicial	5	4	4	3	1	0	6	5
30 HW	3	2	2	1	0	0	5	4
10x abrasión	2	1	1	1	0	0	5	3

20x abrasión	2	1	1	1	0	0	5	3
30x abrasión	2	1	1	1	0	0	5	3
Clasificación de pulverización								
Inicial	70	80	70	70	75	100	80	80
30 HW	70	80	80	75	80	100	80	70
Clasificaciones de liberación de mancha de aceite de maíz								
Inicial	2	2	2	1	1	1	3	2
30 HW	1	1	1	1	1	1	5	3,5
Clasificaciones de liberación de mancha de aceite mineral								
Inicial	2	2	1	1	1	1	3,5	3
30 HW	1	1	1	1	1	1	4,5	4

Tabla 6. Resultados de rendimiento para los Ejemplos 6 a 10 y Ejemplos Comparativos D a F sobre poliéster rojo, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 6	Ej 7	Ej 8	Ej 9	Ej 10	Ej. Comp. D	Ej. Comp. E	Ej. Comp. F
Inicial	2	2	2	2	2	3	3	3
30 HW	3	3	3	3	3	3	3	3
10x abrasión	3	3	3	3	0	0	3	3
20x abrasión	3	3	3	3	0	0	3	3
30x abrasión	3	3	3	3	0	0	3	3
Clasificación de aceite								
Inicial	5	5	5	4	2	0	5	5
30 HW	4	3	3	2	0	0	5	4
10x abrasión	1	1	1	0	0	0	4	3
20x abrasión	1	1	0	0	0	0	3	2
30x abrasión	1	1	0	0	0	0	3	2
Clasificación de pulverización								
Inicial	50	50	30	30	30	100	70	60
30 HW	70	70	60	60	80	100	75	75
Clasificaciones de liberación de mancha de aceite de maíz								
Inicial	3,5	3	2	2	1	1	5	3
30 HW	2	1	2	1	1	1	3	2
Clasificaciones de liberación de mancha de aceite mineral								
Inicial	2	1	2	1	1	1	1	1
30 HW	1	1	2	1	1	1	1	1

Ejemplos 11 a 15

5 Los Ejemplos 11 a 15 se prepararon añadiendo una dispersión de Extensor basado en Uretano 2 a un copolímero de (met)acrilato reactivo/(met)acrilato terminado en amina/(met)acrilato fluorado auto-dispersado catiónico (repelente de agua y agente de liberación de manchas) a diversas proporciones tal como se describe en la Tabla 7. También se añadió un isocianato bloqueado a la dispersión. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 8 y 9.

Ejemplos comparativos G a I

10 Los Ejemplos Comparativos G a I se prepararon añadiendo una dispersión de Extensor basado en Uretano 2, un copolímero de (met)acrilato reactivo/(met)acrilato terminado en amina/(met)acrilato fluorado auto-dispersado catiónico (agente repelente de agua y agente de liberación de manchas), y un isocianato bloqueado de acuerdo con las cantidades en la Tabla 7. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 8 y 9.

15 **Tabla 7.** Composiciones de Extensor para los Ejemplos 11 a 15 y Ejemplos Comparativos G a I.

Ejemplo No.	% en Peso de Componente				% de F
	Copolímero Fluorado	Extensor basado en uretano 2	PHOBOL XAN	Agua	
11	50	30	5,0	15,0	5,3
12	40	40	5,0	15,0	4,2
13	30	50	5,0	15,0	3,2
14	20	60	5,0	15,0	2,1
15	10	70	5,0	15,0	1,1
Ejemplo Comparativo G	0	80	5,0	15,0	0,0
Ejemplo comparativo H	100	0	0 ^a	0	10,5
Ejemplo comparativo I	50	0	0 ^a	50	5,3

^a10 g/L de PHOBOL XAN añadido al baño de acolchado para los Ejemplos Comparativos H e I.

Tabla 8. Resultados de rendimiento para los Ejemplos 11 a 15 y Ejemplos Comparativos G a I sobre algodón de caqui de peso inferior, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 11	Ej 12	Ej 13	Ej 14	Ej 15	Ej. Comp. G	Ej. Comp. H	Ej. Comp. I
Inicial	6	5	5	5	5	4	6	6
30 HW	5	5	5	5	5	4	5	5
10x abrasión	5	4	4	4	4	4	6	6
20x abrasión	5	4	4	4	4	4	6	6
30x abrasión	5	4	4	4	4	4	6	6
Clasificación de aceite								
Inicial	4	4	4	3	3	0	5	5
30 HW	2	2	2	1	1	0	3	2
10x abrasión	2	1	1	1	1	0	3	3

20x abrasión	1	1	1	1	1	0	3	3
30x abrasión	1	1	1	1	1	0	3	3
Clasificación de pulverización								
Inicial	80	80	80	75	75	100	75	80
30 HW	85	90	90	80	75	100	50	90
Bundesmann después de 30 HW								
% de Absorbancia	50,75	51,39	45,36	44,36	41,24	30,47	71,86	52,74

Tabla 9. Resultados de rendimiento para los Ejemplos 11 a 15 y Ejemplos Comparativos G a I sobre poliéster rojo, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 11	Ej 12	Ej 13	Ej 14	Ej 15	Ej. Comp. G	Ej. Comp. H	Ej. Comp. I
Inicial	5	5	5	4	4	4	5	5
30 HW	3	3	3	3	3	3	5	3
10x abrasión	4	4	4	4	4	4	4	4
20x abrasión	4	4	4	4	4	4	4	4
30x abrasión	4	4	4	4	4	4	4	4
Clasificación de aceite								
Inicial	2	3	2	2	1	0	2	2
30 HW	0	0	0	0	0	0	1	0
10x abrasión	0	0	0	0	0	0	1	0
20x abrasión	0	0	0	0	0	0	0	0
30x abrasión	0	0	0	0	0	0	0	0
Clasificación de pulverización								
Inicial	75	80	80	80	80	100	80	75
30 HW	80	75	80	80	80	100	80	70
Bundesmann después de 30 HW								
% de Absorbancia	22,2	23,55	19,74	15,91	17,8	3,1	20,03	23,3

Ejemplos 16 a 19

- 5 Los Ejemplos 16 a 19 se prepararon añadiendo una dispersión de un extensor basado en uretano a un copolímero de (met)acrilato de alquilo/cloruro de vinilideno/(met)acrilato parcialmente fluorado catiónico dispersado (agente repelente de agua) a varias relaciones como se describe en la Tabla 10. También se añadió un isocianato bloqueado a la dispersión. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 11 y 12.

Ejemplos comparativos J a N

- 10 Los Ejemplos Comparativos J a N se prepararon añadiendo una dispersión de un extensor basado en uretano, un copolímero de (met)acrilato de alquilo/cloruro de vinilideno/(met)acrilato parcialmente fluorado catiónico dispersado (agente repelente de agua) y un isocianato bloqueado de acuerdo con las cantidades en la Tabla 10. Los ejemplos se aplicaron a sustratos de algodón caqui y poliéster y se ensayaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados se pueden encontrar en las Tablas 11 y 12.

Tabla 10. Composiciones extensoras para los Ejemplos 16 a 19 y Ejemplos Comparativos J a N.

Ejemplo No.	% en Peso de Componente							% de F
	Copolímero Fluorado	Extensor basado en uretano 3	Extensor basado en Uretano 4	Extensor basado en uretano 5	Extensor basado en uretano 6	PHOBOL XAN	Agua	
16	50	30	0	0	0	5,0	15,0	5,3
Ej. Comp. J	0	80	0	0	0	5,0	15,0	0
17	50	0	30	0	0	5,0	15,0	5,3
Ej. Comp. K	0	0	80	0	0	5,0	15,0	0
18	50	0	0	30	0	5,0	15,0	5,3
Ej. Comp. L	0	0	0	80	0	5,0	15,0	0
19	50	0	0	0	30	5,0	15,0	5,3
Ej. Comp. M	0	0	0	0	80	5,0	15,0	0
Ej. Comp. N	50	0	0	0	0	0 ^a	50	5,3

^a10 g/L de PHOBOL XAN añadido al baño de acolchado para el Ejemplo Comparativo N.

Tabla 11. Resultados de rendimiento para los Ejemplos 16 a 19 y Ejemplos Comparativos J a N sobre algodón caqui de peso inferior, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 16	Ej. Comp. J	Ej 17	Ej. Comp. K	Ej 18	Ej. Comp. L	Ej. 19	Ej. Comp. M	Ej. Com. N
Inicial	6	3	6	3	6	3	6	3	6
30 HW	6	3	6	3	6	3	6	3	6
Clasificación de aceite									
Inicial	6	0	6	0	6	0	6	0	6
30 HW	6	0	6	0	6	0	6	0	6
Bundesmann después de 30 HW % de Absorbancia									
Inicial	15,13	26,42	11,67	33,56	19,96	26,44	12,94	27,59	15,80
30 HW	17,65	39,45	22,36	39,86	25,10	43,46	23,45	49,18	22,16

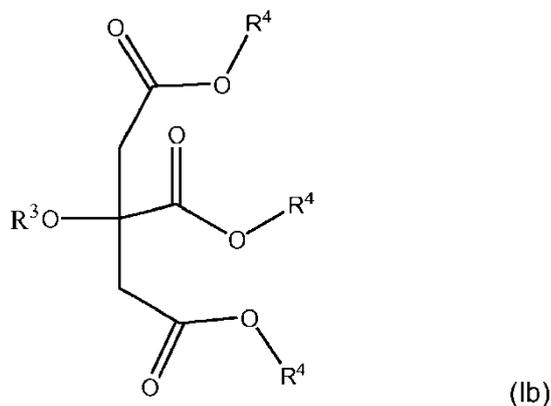
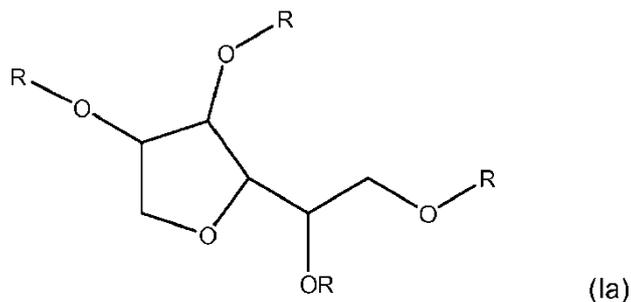
5 **Tabla 12.** Resultados de rendimiento para los Ejemplos 16 a 19 y Ejemplos Comparativos J a N sobre un poliéster rojo, carga de 60 g/L

Gota de agua	Ej 16	Ej. Comp. J	Ej 17	Ej. Comp. K	Ej 18	Ej. Comp. L	Ej. 19	Ej. Comp. M	Ej. Com. N
Inicial	6	3	5	3	6	3	6	3	6
30 HW	6	3	6	3	6	3	6	3	5
Clasificación de aceite									
Inicial	4	0	4	0	4	0	4	0	4
30 HW	4	0	4	0	4	0	4	0	3
Bundesmann después de 30 HW % de Absorbancia									
Inicial	0,00	1,04	0,00	5,58	0,00	6,23	0,00	7,92	1,09
30 HW	0,01	1,67	0,00	4,41	0,00	5,46	5,56	1,72	3,98

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de un sustrato que comprende poner en contacto el sustrato con una composición que comprende i) un agente que proporciona un efecto superficial y ii) una composición extensora polimérica que no tiene grupos isocianato sin reaccionar que comprende un compuesto preparado:

(i) haciendo reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado entre isocianato, diisocianato, poliisocianato o mezcla de los mismos; y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de las fórmulas (Ia) o (Ib):



10 en donde cada R es independientemente un -H; R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; O-(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada n es independientemente 0 a 20;

cada m es independientemente de 0 a 20;

15 m + n es mayor que 0;

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

cada R² es independientemente -H, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

20 o sus mezclas,

con la condición de que cuando el compuesto es de Fórmula (Ia), entonces al menos uno de R o R² es -H y al menos uno de R se elige de C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada R³ es independientemente un -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

25 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada R⁴ es independientemente -H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado, o combinaciones de los mismos;

-(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m\text{C}(\text{O})\text{R}^1$;

cada n' es independientemente de 0 a 20;

cada m' es independientemente de 0 a 20;

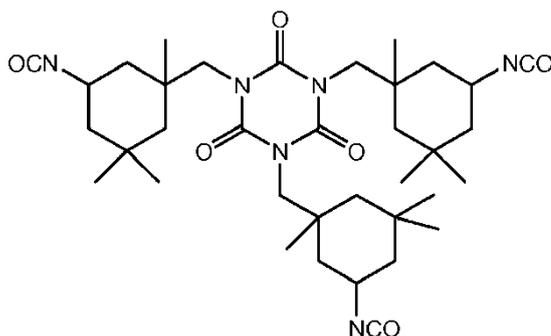
5 $m' + n'$ es mayor que 0; con la condición de que cuando el compuesto es la Fórmula (Ib), entonces el compuesto es mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido con grupos alquilo, y al menos un R^2 , R^3 o R^4 es un -H; y

en donde el efecto superficial se selecciona entre sin plancha, fácil de planchar, control de encogimiento, libre de arrugas, prensa permanente, control de humedad, suavidad, resistencia, antideslizante, antiestático, anti-enganches, anti-bolitas, repelencia de manchas, liberación de manchas, repelencia al barro, liberación del barro, repelencia al agua, repelencia al aceite, control de olores, protección antimicrobiana o solar, y

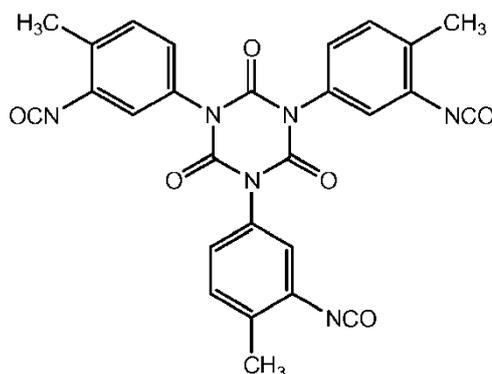
10 el agente se selecciona del grupo que consiste en polímeros acrílicos catiónicos no fluorados, polímeros acrílicos aniónicos no fluorados, polímeros acrílicos no iónicos no fluorados, uretanos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos catiónicos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos parcialmente fluorados no iónicos, polímeros o copolímeros de acrilamida parcialmente fluorados, siliconas y parafinas.

15 2. Un método según la reivindicación 1, en donde los compuestos de fórmulas (Ia) o (Ib) son derivados al menos en un 50% de base biológica.

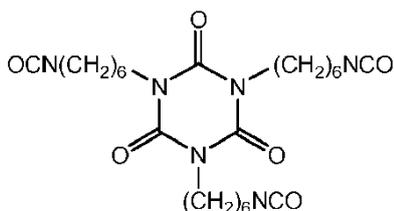
3. Un método según la reivindicación 1, en donde el diisocianato o poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en homopolímero de hexametileno diisocianato, 3-isocianatometil-3,4,4-trimetilciclohexilisocianato, bis-(4-isocianatociclohexil)metano y trímeros de diisocianato de fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) y (II d):



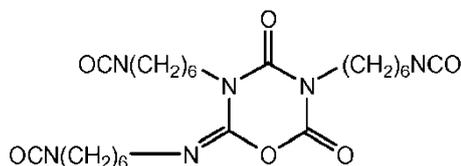
(IIa)



(IIb)



(IIc)



(II d)

20

4. Un método según la reivindicación 1, en donde la etapa (i) comprende además hacer reaccionar (c) al menos un segundo compuesto seleccionado de agua, al menos un compuesto orgánico de Fórmula (IIIa)

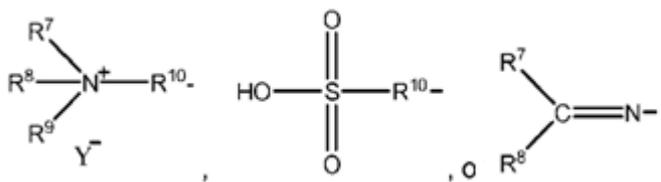


al menos un compuesto orgánico de Fórmula (IIIb)



o mezclas de los mismos; en donde

10 R^5 Se selecciona de un grupo alquilo $-C_1$ a C_{30} lineal o ramificado que comprende opcionalmente al menos un grupo insaturado, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado hidroxifuncional, , poliéter C_1 a C_{30} lineal o ramificado hidroxifuncional, , un poliéster lineal o ramificado hidroxifuncional, un organosiloxano lineal o ramificado con funcionalidad hidroxifuncional o amina, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado tiol funcional, un alquilo C_1 a C_{30} lineal o ramificado amino funcional,



En donde

R^7 , R^8 , y R^9 Son cada uno independientemente, -H, alquilo $-C_1$ a C_6 , o combinaciones de los mismos;

15 R^{10} es un grupo alquilo divalente de 1 a 20 carbonos;

X es un grupo reactivo con isocianato seleccionado entre -OH, $-C(O)OH$, -SH, $-NH(R^{12})$, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$

o $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$;

R^{12} es -H o un grupo alquilo C_1 a C_6 monovalente;

20 R^{15} , R^{16} , y R^{17} son cada uno independientemente un -H; $-R^{18}$; $-C(O)R^{18}$ con tal que al menos un R^{15} , R^{16} , o R^{17} es un -H;

R^{18} es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

Z es 1 a 15;

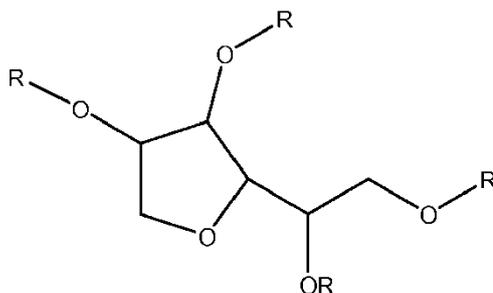
25 Y es -Cl;

s es un número entero de 0 a 50;

t es un número entero de 0 a 50;

s + t es mayor que 0.

5. Un método según la reivindicación 4, en donde (b) es al menos un compuesto seleccionado de fórmula (Ia):

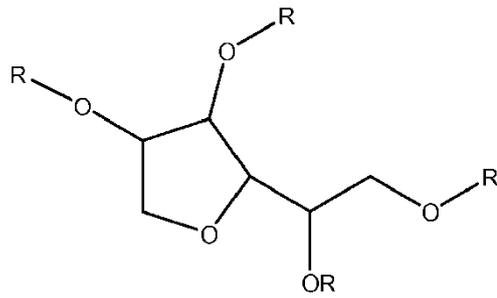


(Ia)

30

en donde R es independientemente un -H; $-R^1$; o $-C(O)R^1$.

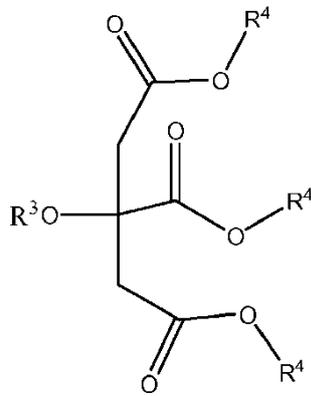
6. Un método según la reivindicación 4, en donde (b) es al menos un compuesto seleccionado de la fórmula (1a):



(1a)

en donde R es independientemente un -H; $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^2$;
o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m\text{C}(\text{O})\text{R}^1$.

7. Un método según la reivindicación 4, en donde (b) es al menos un compuesto seleccionado de la fórmula (1b):



(1b).

5

8. El método según la reivindicación 1, en donde la proporción de la composición extensora al agente es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10: 1.

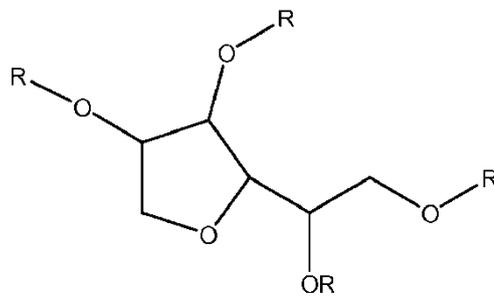
9. El método según la reivindicación 1, en donde la composición comprende además un isocianato bloqueado.

10. El método según de la reivindicación 1, en donde el sustrato es una fibra, textil, tela, mezcla de tela, papel, no tejido, cuero o una combinación de los mismos.

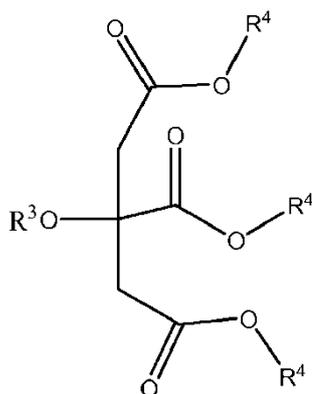
11. Un sustrato tratado por el método según la reivindicación 1.

12. Una composición acuosa para tratar un sustrato que comprende i) un agente que proporciona un efecto superficial y ii) una composición extensora polimérica que comprende un compuesto preparado:

15 (i) haciendo reaccionar (a) al menos un compuesto que contiene un grupo isocianato seleccionado entre isocianato, diisocianato, poliisocianato o mezcla de los mismos; y (b) al menos un compuesto reactivo con isocianato seleccionado de entre las fórmulas (1a) o (1b):



(1a)



(Ib)

en donde cada R es independientemente un -H; -R¹;

-C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada n es independientemente 0 a 20;

5 cada m es independientemente de 0 a 20;

m + n es mayor que 0;

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 5 a 29 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

10 cada R² es independientemente -H, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado;

o sus mezclas,

con la condición de que cuando el compuesto es de Fórmula (Ia), entonces al menos uno de R o R² es -H; y se elige al menos uno de R de -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹

15 cada R³ es independientemente un -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²;

o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada R⁴ es independientemente -H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 carbonos que comprende opcionalmente al menos un enlace insaturado, o combinaciones de los mismos; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mH²;

20 o -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹;

cada n' es independientemente de 0 a 20;

cada m' es independientemente de 0 a 20;

m' + n' es mayor que 0;

25 con la condición de que el compuesto es la Fórmula (Ib), entonces el compuesto es mono-sustituido, di-sustituido o tri-sustituido con grupos alquilo, y al menos un R², R³ o R⁴ es un -H; y

en donde el efecto superficial se selecciona entre sin planchado, fácil de planchar, control de encogimiento, libre de arrugas, prensa permanente, control de humedad, suavidad, resistencia, antideslizante, antiestático, anti-enganches, anti-bolitas, repelencia de manchas, liberación de la mancha, repelencia al barro, liberación de barro, repelencia al agua, repelencia al aceite, control de olores, protección antimicrobiana o solar, y

30 el agente se selecciona del grupo que consiste en polímeros acrílicos catiónicos no fluorados, polímeros acrílicos aniónicos no fluorados, polímeros acrílicos no iónicos no fluorados, uretanos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos catiónicos parcialmente fluorados, polímeros o copolímeros acrílicos parcialmente fluorados no iónicos, polímeros o copolímeros de acrilamida parcialmente fluorados, siliconas y parafinas.