

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 165**

21 Número de solicitud: 201630677

51 Int. Cl.:

B41M 3/10 (2006.01)

B41M 3/06 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

25.05.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.11.2017

71 Solicitantes:

IDENTITY MARK S.L. (100.0%)

Mimó nº 18, Pol. Can Roqueta

08202 08202 SABADELL (Barcelona) ES

72 Inventor/es:

ROCAS SOROLLA, Josep ;

SOLE PORTA, Berta y

PUIGPINÓS COLILLAS, Albert

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

54 Título: **Compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil y una composición, material textil, procedimientos y usos correspondientes**

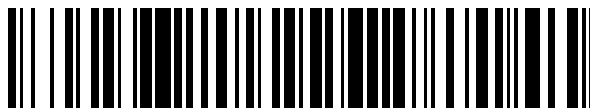
ES 2 644 165 A1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

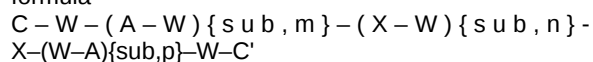


11 Número de publicación: **2 644 165**

21 Número de solicitud: 201630677

57 Resumen:

Compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil y una composición, material textil, procedimientos y usos correspondientes. Compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, de fórmula



donde

W es un radical procedente de TMDI, IPDI o HDI, cada X es un radical procedente de PEG, PPG, dimerdíol o ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X, donde W-(X-W){sub,n}-X-W tiene un peso molecular comprendido entre 750-15.000 g/mol y una relación NCO:OH comprendida entre 0.9 y 2.1,

A es un radical procedente de una amina,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de dietanolamina, CH{sub,3}-CH{sub,2}-CH{sub,2}-CH{sub,2}-NH-CH{sub,2}-CH{sub,2}-CH{sub,2}-Si(OCH{sub,3}){sub,3}, glicina, taurina, homotaurina, 2-etilhexanol, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(trimetoxisililpropil)amina, polietilenglicoles monometilados, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetileter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina, dimetilaminopropilamina, o un agente bloqueante de un grupo isocianato,

N > 0, M >= 0, P >= 0.

COMPUESTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA MARCA AL AGUA EN UN
MATERIAL LAMINAR TEXTIL Y UNA COMPOSICIÓN, MATERIAL TEXTIL,
PROCEDIMIENTOS Y USOS CORRESPONDIENTES

5

DESCRIPCIÓN

Campo de la invención

10 La invención se refiere a un compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil con enlaces uretano y, opcionalmente, urea, y una composición que comprende una emulsión en agua de dicho compuesto, aptos para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, de manera que se consiga un efecto de transparencia en el tejido.

15 La invención también se refiere a un material laminar textil con una marca al agua y a su procedimiento de fabricación.

Estado de la técnica

20

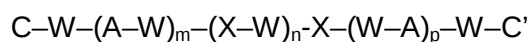
En el documento WO 2011/086224 A2 "Compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil y composición, material, procedimiento y uso correspondientes" se describen diversos compuestos de tipo poliuretano aptos para la fabricación de marcas al agua en tejidos.

25

Sin embargo, se hace necesario sintetizar nuevos productos sin disolventes inflamables y/o nocivos pero iguales o más resistentes a los lavados.

30 Exposición de la invención

Esta finalidad se consigue mediante un compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, de fórmula



donde

5

W es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por 2,2,4-trimetilhexameten diisocianato (TMDI), 2,4,4-trimetilhexameten diisocianato (TMDI, de hecho el TMDI es una mezcla de los dos isómeros anteriores), isoforon diisocianato (IPDI) y hexameten diisocianato (HDI),

10

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X, donde por lo menos un X es un radical de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol y polipropilenglicol, y donde $W-(X-W)_n-X-W$ tiene un peso molecular comprendido entre 750-15.000 g/mol y una relación NCO: OH comprendida entre 0.9 y 2.1,

15

A es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por

20

NH_2-R-NH_2 , donde R es $(CH_2)_n$ con n comprendido entre 1 y 6,

$NH_2-R-NH-R'$, donde R es $(CH_2)_n$ con n comprendido entre 1 y 6 y R' es $CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ o $(CH_2)_3SO_3H$, y

25

NH_2-R'' donde R'' es $(-CH_2-)_n-CH-COOH$ con n comprendido entre 1 y 4,



30

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina ($OH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-OH$), $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$ (por ejemplo, el producto comercializado como Dynasylan 1189), glicina (NH_2-CH_2-COOH), taurina ($NH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$), homotaurina ($NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$), 2-etil hexanol, N-(2-aminoetil)-3-

aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo, el producto comercializado como Dynasylan DAMO), bis(trimetoxisililpropil)amina (por ejemplo el producto comercializado como Dynasylan 1124 por EVONIK), polietilenglicoles (PEGs) monometilados ($\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_3$), N,N-dimetiletanolamina (DMEA, por ejemplo comercializado por HUNTSMAN), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetileter (por ejemplo el producto comercializado como Jeffcat ZF10 por HUNTSMAN), N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina (por ejemplo el producto comercializado como Jeffcat ZR50 por HUNTSMAN), 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol (por ejemplo el producto comercializado como Jeffcat ZR70 por HUNTSMAN), N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina (por ejemplo el producto comercializado como Jeffcat Z110 por HUNTSMAN), dimetilaminopropilamina (DMAPA, por ejemplo comercializado por HUNTSMAN) y un agente bloqueante de un grupo isocianato,

$N > 0$,

15

$M \geq 0$,

$P \geq 0$.

20 El enlace entre W y X es un enlace de tipo uretano, que tiene lugar entre los grupos isocianato de los compuestos de los que procede W y los grupos OH de los compuestos de los que procede X.

25 El enlace entre W y A es un enlace de tipo urea, que tiene lugar entre los grupos isocianato de los compuestos de los que procede W y los grupos NH_2 de los compuestos de los que procede A.

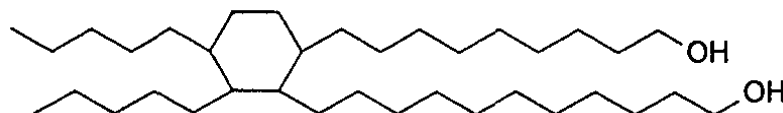
30 El enlace entre W y C puede ser un enlace tipo uretano o tipo urea, que tiene lugar entre los grupos isocianato de los compuestos de los que procede W y los grupos OH o amina de los compuestos de los que procede C.

En general, el compuesto de acuerdo con la invención comprende una pluralidad de X. Para un compuesto determinado no es necesario que todas las X sean iguales, de

hecho, en muchas soluciones preferentes las diferentes X dentro de un mismo compuesto de acuerdo con la invención son diferentes entre sí, ya que, como se verá más adelante, en el proceso de fabricación del compuesto de acuerdo con la invención se hace reaccionar W con una mezcla de diversos X diferentes (estrictamente hablando, de diversos compuestos originarios de X). Por lo tanto, el resultado de la reacción será un compuesto de acuerdo con la invención en el que las X que lo conforman son también una mezcla.

El dimerdiol es el compuesto de fórmula

10



y es comercializado como Pripol 2033 por CRODA.

15 El compuesto N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano puede ser tanto el origen de un radical A como de un radical C o C'.

Los compuestos de acuerdo con la invención, basados en polímeros de poliuretano, permiten evitar el uso de disolventes inflamables y/o nocivos ya que se obtienen como dispersiones acuosas. Pueden presentar elevadas resistencias al lavado.

Preferentemente W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato.

25 Ventajosamente cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X.

30 Preferentemente $W - (X - W)_n - X - W$ tiene un peso molecular comprendido entre 750-1.000 g/mol o tiene un peso molecular comprendido entre 6.000-11.000 g/mol. Se

ha observado que estos dos subgrupos de pesos moleculares son particularmente ventajosos para aplicaciones específicas, en función de las características del tejido en el que se desea hacer una marca al agua.

- 5 Preferentemente $W - (X - W)_n - X - W$ tiene una relación NCO: OH comprendida entre 1.1 y 1.3 o tiene una relación NCO: OH comprendida entre 1.8 y 2.1.

Ventajosamente A es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por etilendiamina, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (como por ejemplo
10 Dynasylan DAMO), lisina, etildiaminopropil sulfonato (EPS) y hexametildiamina, y es particularmente ventajoso que A sea un radical procedente de etilendiamina o N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (como el Dynasylan DAMO).

Preferentemente C o C' es un radical procedente de N,N-dimetiletanolamina, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3$, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y/o
15 bis(trimetoxisililpropil)amina.

Es particularmente ventajoso que C o C' sea un radical procedente de un agente bloqueante de isocianato. Efectivamente, la presencia del agente bloqueante permite
20 que, una vez se esté fabricando la marca al agua, se puedan desbloquear unos isocianatos (por ejemplo, elevando la temperatura), y estos isocianatos permiten tener más puntos de reticulación que mejoran la fijación de la molécula en el tejido. Preferentemente el agente bloqueante de isocianato es un compuesto del grupo formado por pirazol, 3,5-dimetilpirazol, cetoximas, ésters alifáticos, amidas, imidas y
25 aminas, y muy preferentemente es 3,5-dimetilpirazol.

Adicionalmente, en las reivindicaciones dependientes se especifican una pluralidad de compuestos particularmente interesantes, concretamente:

- 30 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de isofocon diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

- 5 C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M = 0,

P = 0,

10

y tiene un peso molecular comprendido entre 9.100 y 10.100 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

- 15 W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

20

C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M = 0,

25

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 8.700 y 9.800 g/mol.

- 30 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

5

A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y

10 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

$M > 0$,

$P > 0$,

15

y tiene un peso molecular comprendido entre 7.300 y 8.300 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

20 W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico,

25 con independencia de los restantes X,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

30

$M = 0$,

$P = 0$,

y tiene un peso molecular comprendido entre 7.800 y 8.800 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

5

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

10 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

A es un radical procedente de etilendiamina,

15 C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

20

P > 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 9.200 y 10.200 g/mol.

25 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

30 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son un radical procedente de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,

5 M > 0,

P > 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 6.200 y 7.200 g/mol.

10

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

15

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

20 A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

25

P > 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 9.800 y 10.800 g/mol.

30 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

5

C y C' son un radical procedente de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,

M = 0,

10 P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 6.300 y 7.400 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

15

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

20 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

A es un radical procedente de etilendiamina,

25 C y C' son $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

P > 0,

30

y tiene un peso molecular comprendido entre 8.500 y 9.500 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

- 5 X es un radical procedente de polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y glicina,

10

M = 0,

P = 0,

- 15 y tiene un peso molecular comprendido entre 740 y 880 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

- 20 W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

- 25 C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y glicina,

M = 0,

30

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 780 y 880 g/mol.

– un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-
5 hexametilen diisocianato,

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

10 C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y N,N-dimetiletanolamina,

M = 0,

15

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 780 y 880 g/mol.

20 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

25 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por bis(trimetoxisililpropil)amina, 2-etilhexanol y N,N-dimetiletanolamina,
30

M = 0,

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 790 y 890 g/mol.

- 5 – un compuesto de acuerdo con la invención en el que

W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato,

- 10 X es un radical procedente de polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por 3,5 dimetilpirazol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ y DMEA,

15

M = 0,

P = 0,

- 20 y tiene un peso molecular comprendido entre 750 y 850 g/mol.

La invención también tiene por objeto una composición para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil que comprende una emulsión de un compuesto de acuerdo con la invención en agua. Efectivamente, estos compuestos
25 permiten generar una emulsión en agua, lo que evita la necesidad de emplear disolventes inflamables y/o nocivos. En algunos casos, los compuestos de acuerdo con la invención permiten, además, obtener unas marcas al agua más resistentes a los lavados que los compuestos ya conocidos.

- 30 La invención tiene asimismo por objeto un material laminar textil que está formado con un material textil transparente caracterizado porque comprende una zona impregnada con un compuesto de acuerdo con la invención, donde dicha zona impregnada es una marca al agua.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, que está formado con un material textil transparente, caracterizado porque comprende una etapa de impresión en la cual se
 5 impregna una zona de dicho material laminar textil con un compuesto de acuerdo con la invención (o una composición de acuerdo con la invención), generando así una marca al agua.

Finalmente, la invención también tiene por objeto en uso de un compuesto de acuerdo
 10 con la invención (o de una composición de acuerdo con la invención), para la impregnación de una zona de un material laminar textil, donde dicho material laminar textil está formado con un material textil transparente, generando así una marca al agua. Preferentemente el material laminar textil es una etiqueta y la marca al agua conforma un elemento de seguridad. En el caso de empleo de la marca al agua como
 15 elemento de seguridad puede ser admisible que la marca al agua no sea muy resistente a los lavados, ya que su función principal puede ser informar sobre el origen de procedencia de la prenda al comprador, a modo de "certificado de garantía de calidad". En este caso, una vez realizada la compra, ya no es necesario que el elemento de seguridad siga existiendo.

20

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características de la invención se aprecian a partir de la siguiente
 25 descripción, en la que, sin ningún carácter limitativo, se relatan unos modos preferentes de realización de la invención, haciendo mención de los dibujos que se acompañan. Las figuras muestran:

Fig. 1, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de
 30 poliéster.

Fig. 2, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de algodón, de nominado "muestra 1".

Fig. 3, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de otro tejido de algodón, denominado "muestra 2".

- 5 Fig. 4, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de mezcla poliéster/algodón 65/35 de 122.6 g/m^2 .

Fig. 5, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de mezcla poliéster/algodón 65/35 de 237.7 g/m^2 .

10

Fig. 6, una imagen mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de un tejido de mezcla poliéster/algodón 65/35 de 410.8 g/m^2 .

- 15 Fig. 7, tabla con un resumen de las principales características de los productos sintetizados.

Fig. 8, tabla con los resultados de las aplicaciones sobre poliéster.

Fig. 9, tabla con los resultados de las aplicaciones sobre algodón.

20

Fig. 10, tabla con los resultados de las aplicaciones sobre tejidos de poliéster/algodón (65%/35%).

- 25 Fig. 11, imagen de una muestra de un tejido de algodón estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 3.

Fig. 12, imagen de una muestra de un tejido de poliéster estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 11.

- 30 Fig. 13, imagen de una muestra de un tejido de poliéster estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 12.

Fig. 14, imagen de una muestra de un tejido de poliéster estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 13.

Fig. 15, imagen de una muestra de un tejido de algodón estampado con una marca de
5 agua con el compuesto del ejemplo 19.

Fig. 16, imagen de una muestra de un tejido de poliéster estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 20.

10 Fig. 17, imagen de una muestra de un tejido de algodón estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 22 con un 35.0% de sólidos.

Fig. 18, imagen de una muestra de un tejido de poliéster estampado con una marca de agua con el compuesto del ejemplo 22 con un 40.7% de sólidos.

15

Figs. 19 y 20, tablas con un resumen de los ejemplos realizados.

Descripción detallada de unas formas de realización de la invención

20

En una primera etapa de la reacción de síntesis de los compuestos de acuerdo con la reacción, se forma un prepolímero $(W-(X-W)_n-X-W)$ por reacción de los grupos $-OH$ de los compuestos de los que procede X con los grupos $-NCO$ de los compuestos de los que procede W.

25

En la segunda etapa de reacción se disuelve el prepolímero anterior en un disolvente tipo THF (tetrahidrofurano), MEK (metiletilcetona) y/o acetona (por ejemplo, los comercializados por PANREAC). Estos disolventes representan preferentemente entre un 15% y un 75% respecto al peso del prepolímero. Posteriormente se forma una
30 emulsión con agua, obteniendo productos que contienen entre un 20 y un 80% de sólidos.

El prepolímero anterior puede ser alargado mediante la reacción con compuestos de los que se obtendrá el radical A.

5 Finamente, el prepolímero (alargado o no), es capado al hacerlo reaccionar con compuestos de los que se obtendrán los radicales C y C'. En parte, el capado también tiene lugar con el agua, preferentemente entre un 1 y un 20 % del NCO libre es capado con agua.

10 También se pueden sintetizar compuestos de este tipo bloqueando parte o todos los grupos isocianato con un agente bloqueante (por ejemplo tipo pirazol, 3,5-dimetilpirazol, cetoximas, ésteres alifáticos, amidas, imidas y aminas). Así será posible tener más puntos de reticulación en la molécula que se fijan al tejido una vez se ha desbloqueado el isocianato y ha reaccionado con el tejido. Pero debe remarcarse que el uso de estos compuestos implica la necesidad de someter el tejido a temperaturas
15 altas para que se produzca el desbloqueo y la reacción de estos grupos.

La viscosidad y el tamaño de partícula del producto así como la hidrofobia/hidrofilia y el entramado del tejido son parámetros muy importantes a tener en cuenta ya que afectan a la velocidad de penetración del producto en el tejido. Aparte de estos
20 parámetros, también se deben tener en cuenta los tratamientos que se han hecho en el tejido, como por ejemplo el acabado con suavizante que cambia la hidrofilia del algodón. En las Figs. 1 a 6 se muestran diversos tipos de tejidos. Como se puede observar en estas Figs., hay diferencias significativas entre las dos muestras de algodón, siendo la muestra 1 más tupida que la 2. Esto conlleva a que en algunos
25 casos, dentro de un mismo tipo de tejido también deben adaptarse los productos para que actúen como marca al agua. También es importante el gramaje como se puede observar en las 3 muestras de tejido mezcla poliéster/algodón (65%/35%). Todo ello hace recomendable "personalizar" cada compuesto para cada tipo de tejido, a fin de obtener unos resultados óptimos.

30

Ejemplos de síntesis de compuestos

Ejemplo 1

En un reactor de 700ml se añaden 128.00g de polipropilenglicol de peso molecular 2000g/mol (Voranol 2000L, DOW), 3.90g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA) y 4.20g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN). A 120°C y a 160rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos se baja la temperatura a 60°C y se añaden 27.80g de IPDI (Diisocianato de isoforona, Vestanat IPDI, EVONIK). Se deja reaccionar a 85°C hasta llegar a un NCO=1.167%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 44.33g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 174.80g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 3.33g de trietilamina (BASF), inmediatamente se hace la emulsión con 245.00g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400rpm. Posteriormente, se adicionan 0.32g de EDA (etilendiamina, PANREAC) en 8.78g de agua, a los 3 minutos 0.55g de DEA (dietanolamina, PANREAC) en 8.78g de agua e inmediatamente 5.30g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 5.30g de acetona. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 2

En un reactor de 700ml se añaden 53.73g de poliéster (Hoopol S-1015-120, SYNTESIA) y a 120°C se hace vacío durante 40 minutos para sacar el agua que puedan contener. Bajo corriente de nitrógeno se añaden 45.30g de HDI (Hexameten diisocianato, Desmodur H, BAYER). Se deja reaccionar a 80-85°C y a 160 rpm hasta llegar a un NCO=18.062%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 17.390%. A continuación, se baja la temperatura a 60°C y se añaden 7.81g de NPG (neopentilglicol, PERSTORP) y 8.20g de DEG (dietilenglicol, PANREAC) en 8.28g de acetona seca (PANREAC). Se deja reaccionar hasta llegar a un NCO=3.692%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 3.428%. A 50°C, se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 153.17g de acetona seca.

Una vez añadido el disolvente, se adicionan 14.13g de EPS (etildiaminopropil sulfonato, RASCHIG) en 2.17g de KOH 1N (hidróxido de potasio, PANREAC) y 13.86g de agua destilada, inmediatamente se hace la emulsión con 222.66g de agua destilada
5 en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

10 **Ejemplo 3**

En un reactor de 700ml se añaden 90.24g de polipropilenglicol de peso molecular 2000g/mol (Voranol 2000L, DOW) y 2.74g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA). A 80°C y a 160 rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos se añaden 4.25g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN) con
15 corriente de nitrógeno, se deja agitando durante 5 minutos y se añaden 20.90g de IPDI (Diisocianato de isoforona, Vestanat IPDI, EVONIK). Se deja reaccionar hasta llegar a un NCO=0.875%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.766%. A continuación, se desconecta el nitrógeno y se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y
20 en 5 minutos 27.38g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 75.38g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 3.36g de trietilamina (BASF),
25 inmediatamente se hace la emulsión con 261.4g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. Se comprueba que el pH está por encima de 8 (pH=9.7) y se adicionan en 2-5 minutos 4.79g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) + 6.22g de MEK. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

30

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 4

Se repite el ejemplo 3 pero adicionando, una vez realizada la emulsión, , 0.12g de EDA (etilendiamina, PANREAC) en 10.03g de agua, 0.21g de DEA (dietanolamina, PANREAC) en 10.01g de agua y 1.97g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 6.06g de acetona. A los 10 minutos de la adición se
5 destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 5

10 Se repite el ejemplo 3 pero adicionando, una vez realizada la emulsión, , 0.07g de EDA (etilendiamina, PANREAC) en 10.00g de agua, 0.52g de DEA (dietanolamina, PANREAC) en 10.41g de agua y 2.49g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 8.90g de acetona. A los 10 minutos de la adición se
15 destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 6

En un reactor de 700ml se añaden 55.91g de poliéster (Priplast 3162, CRODA) y a
20 120°C se hace vacío durante 40 minutos para sacar el agua que puedan contener. Bajo corriente de nitrógeno se añaden 45.19g de HDI (hexameten diisocianato, Desmodur H, BAYER). Se deja reaccionar a 80-85°C y a 160 rpm hasta llegar a un NCO=22.320%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 17.880%. A continuación, se baja la temperatura a 60°C y se añaden 7.81g de
25 NPG (neopentilglicol, PERSTORP) y 8.21g de DEG (dietilenglicol, PANREAC) en 8.49g de acetona seca (PANREAC). Se deja reaccionar a 60°C hasta llegar a un NCO=4.022%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 3.468%. Se baja la temperatura del reactor a 50°C y se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 140.45g de acetona seca.

30 Una vez añadido el disolvente se adicionan 14.62g de EPS (etildiaminopropil sulfonato, RASCHIG) en 2.24g de KOH 1N (hidróxido de potasio, PANREAC) y 22.51g de agua destilada, a los 15 minutos se hace la emulsión con 239.02g de agua en 30-

40 minutos y a 250-400 rpm. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

5

Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 6 pero añadiendo 2.69g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 34.45g de acetona seca antes de realizar la emulsión.

10

Ejemplo 8

En un reactor de 2l se añaden 315.25g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW), 12.09g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA), 10.21g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN) y 68.54g de IPDI (diisocianato de isoforona, Vestanat IPDI, EVONIK). Se deja reaccionar a 80°C y 110 rpm hasta llegar a un NCO=1.094%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por tritación es de 0.982%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 15 minutos 115.82g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 419.79g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 8.10g de trietilamina (BASF), inmediatamente se hace la emulsión con 577.90g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. A los 3 minutos se alarga el polímero con 0.65g de etilendiamina (EDA, PANREAC) en 10.02g agua, después de 3 minutos más, se capa el polímero con 1.30g de dietanolamina 98% (DEA, PANREAC) en 10.02g de agua y con 10.96g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 9.98g de MEK. Se comprueba que el pH es superior a 8, pH=8.95 y a los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

30

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 9

En un reactor de 700ml se añaden 57.07g de poliéster (Priplast 3162, CRODA) y a 120°C se hace vacío durante 40 minutos para sacar el agua que puedan contener. Bajo corriente de nitrógeno se añaden 39.89g de HDI (hexametilén diisocianato, Desmodur H, BAYER). Se deja reaccionar a 80-85°C y a 160 rpm hasta llegar a un NCO=15.66%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 15.090%. A continuación, se baja la temperatura a 60°C y se añaden 3.90g de NPG (neopentilglicol, PERSTORP) y 8.21g de DEG (dietilenglicol, PANREAC) en 8.32g de acetona seca (PANREAC). Se deja reaccionar a 60°C hasta llegar a un NCO=4.426%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 3.807%. Se baja la temperatura del reactor a 50°C y se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 152.18g de acetona seca.

Una vez añadido el disolvente se adicionan 14.01g de EPS (etilidiaminopropil sulfonato, RASCHIG) en 2.19g de KOH 1N (hidróxido de potasio, PANREAC) y 21.45g de agua destilada, a los 15 minutos se hace la emulsión con 169.71g de agua en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

20

Ejemplo 10

En un reactor de 2l se añaden 324.90g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW), 12.10g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA), 9.59g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN) y 68.60g de IPDI (diisocianato de isofoforona, Vestanat IPDI, EVONIK). Se deja reaccionar a 80°C y 110 rpm hasta llegar a un NCO=1.071%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.998%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 15 minutos 115.78g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 420.00g de acetona seca (PANREAC).

30

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 7.60g de trietilamina (BASF), inmediatamente se hace la emulsión con 566.93g de agua fría en 30-40 minutos y a

250-400 rpm. A los 3 minutos se alarga el polímero con 0.83g de etilendiamina (EDA, PANREAC) en 10.06g agua, después de 3 minutos más, se capa el polímero con 1.48g de dietanolamina 98% (DEA, PANREAC) en 10.03g de agua y con 8.76g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 10.00g de acetona. Se comprueba que el pH es superior a 8, pH=9.31 y a los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca.

10 **Ejemplo 11**

En un reactor de 700ml se añaden 90.28g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW) y 2.75g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA). A 120°C y a 140rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la temperatura a 60°C y se añaden 4.24g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN) se deja agitando durante 10 minutos y se añaden 19.81g de TMDI (2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato, Vestanat TMDI, EVONIK). Se deja reaccionar a 90°C hasta llegar a un NCO=0.899%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.662%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 27.96g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 74.90g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 3.36g de trietilamina (BASF), inmediatamente se hace la emulsión con 216.58g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. Se comprueba que el pH está por encima de 8 (pH=9.82) y se adicionan en 2-5 minutos 3.31g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 4.31g de MEK. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

30

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 12

Se repite el ejemplo 10 con TMDI en lugar de IPDI para que el producto final sea más fluido.

Se obtiene una emulsión blanca azulada más fluida que en el caso del ejemplo 10.

5

Ejemplo 13

En un reactor de 700ml se añaden 92.89g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW) y 3.54g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA), se conecta el vacío a 120°C durante 30 minutos para secar los polioles. Se desconecta el
 10 vacío y a 60°C se adicionan 2.76g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN) y 18.38g de TMDI (2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato, Vestanat TMDI, EVONIK). Se deja reaccionar a 80°C y 150 rpm hasta llegar a un NCO=1.002%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.948%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden
 15 con embudo de adición y en 15 minutos 31.55g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 124.00g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 2.20g de trietilamina (BASF),
 20 inmediatamente se hace la emulsión con 205.05g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. A los 3 minutos se capa el polímero con 0.39g de dietanolamina 98% (DEA, PANREAC) en 2.38g de agua y con 4.14g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 8.25g de acetona. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

25

Se obtiene una emulsión blanca.

Ejemplo 14

Se repite el ejemplo 10 con polipropilenglicol de peso molecular 4000 en lugar de
 30 2000.

Se obtiene una emulsión blanca azulada más fluida que en el caso del ejemplo 10.

Ejemplo 15

Se repite el ejemplo 11 con EDA y DEA.

A los 3 minutos de terminar la emulsión se alarga el polímero con 2.07g de EDA en
 5 5.10g de agua y se capa el polímero con 1.81g de DEA en 4.99g de agua y con 3.76g
 de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano en 9.49g de acetona. A los 10 minutos de la
 adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

10

En este ejemplo, se ha añadido un exceso de aminas para que el producto sea más
 soluble con el tejido pero se observa que con el tiempo no es estable.

Ejemplo 16

15 En un reactor de 700ml se añaden 2.70g de DMPA, 2.77g de dimerdol y 92.58g de
 polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol. A 120°C y a 60rpm, se hace vacío
 para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la
 temperatura a 60°C y se sube la agitación a 190 rpm. En 10 minutos se añaden 17.58g
 de TMDI.

20

Se deja reaccionar a 85°C hasta llegar a un NCO=0.889%, en este caso el porcentaje
 de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.872%. A continuación, se baja la
 temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y
 en 5 minutos 27.72g de MEK seca, cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con
 25 embudo de adición y en 20-35 minutos 74.30g de acetona seca.

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 2.14g de trietilamina,
 inmediatamente se hace la emulsión con 117.52g de agua fría en 30-40 minutos y a
 250-400 rpm. Se comprueba que el pH está por encima de 8 (pH=10.37) y se
 30 adicionan 0.13g de EDA en 2.37g de agua, a los 2-3 minutos 2.79g de N-(n-Butil)-3-
 aminopropiltrimetoxisilano en 7.79g de acetona. A los 10 minutos de la adición se
 destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 17

En un reactor de 700ml se añaden 2.67g de DMPA (ácido dimetilolpropiónico, HUNTSMAN), 2.74g de dimerdiol (Pripol 2033, CRODA) y 92.51g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW). A 120°C y a 60 rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la temperatura a 60°C y se sube la agitación a 190 rpm. En 10 minutos se añaden 17.57g de TMDI (2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato, Vestanat TMDI, EVONIK).

10

Se deja reaccionar a 90°C hasta llegar a un NCO=0.909%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.867%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 26.75g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 74.45g de acetona seca (PANREAC).

15

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 2.11g de trietilamina (BASF), inmediatamente se hace la emulsión con 144.00g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. Se comprueba que el pH está por encima de 8 (pH=10.50) y se adicionan en 2-5 minutos 3.44g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan 1189, EVONIK) en 9.79g de acetona. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

20

25 Se obtiene una emulsión transparente azulada.

Ejemplo 18

Se repite el ejemplo 17 con un 2.6% menos de DMPA y reduciendo el tiempo para realizar la emulsión a la mitad.

30

Se obtiene una emulsión transparente azulada.

Ejemplo 19

En un reactor de 700ml se añaden 2.37g de DMPA, 2.82g de dimerdiol y 92.46g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol. A 120°C y a 60 rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la temperatura a 60°C y se sube la agitación a 160rpm. En 10 minutos se añaden 18.10g de TMDI.

Se deja reaccionar a 90°C hasta llegar a un NCO=1.245%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 1.224%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 29.00g de MEK seca, cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 77.49g de acetona seca.

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 1.88g de trietilamina, inmediatamente se hace la emulsión con 154.06g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. Se comprueba que el pH está por encima de 8 (pH=8.43) y se adicionan en 2-5 minutos 0.24g de EDA en 4.03g de agua y seguidamente 1.96g de N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano en 6.33g de acetona. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión transparente azulada.

Ejemplo 20

En un reactor de 700ml se añaden 4.25g de DMPA, 2.82g de dimerdiol, 90.82g de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol y 0.015g de una solución de ácido fosfórico al 6.21% en acetona. A 120°C y a 60 rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la temperatura a 60°C y se sube la agitación a 160 rpm. En 10 minutos se añaden 19.64g de TMDI.

Se deja reaccionar a 80°C hasta llegar a un NCO=0.819%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 0.817%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 29.35g de MEK seca, cuando la temperatura llega a 55°C se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 76.00g de acetona seca.

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 1.95g de trietilamina, a los 2 minutos se adicionan 0.25g de etilendiamina en 19.13g de agua y seguidamente 1.84g de N-(n-Butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano en 7.97g de acetona. Se comprueba
 5 mediante espectroscopia infrarroja (IR) que quedan grupos NCO sin reaccionar e inmediatamente se hace la emulsión con 129.65g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

10

Ejemplo 21

Se repite el ejemplo 19 pero sin EDA, de los equivalentes de NCO libre que tiene el prepolímero un 15% se dejan reaccionar con el agua de la emulsión y un 85% con el silano.

15

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

Ejemplo 22

En un reactor de 700ml se añaden 2.38g de DMPA, 2.84g de dimerdiol, 92.52g de
 20 polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol (Voranol 2000L, DOW) y 0.0989g de una solución de ácido fosfórico (PANREAC) al 2.14% en acetona. A 120°C y a 60 rpm, se hace vacío para sacar el agua que puedan contener los polioles y una vez secos, se baja la temperatura a 60°C y se sube la agitación a 160 rpm. En 10 minutos se añaden 18.09g de TMDI (2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato, Vestanat
 25 TMDI, EVONIK).

Se deja reaccionar a 80°C hasta llegar a un NCO=1.233%, en este caso el porcentaje de NCO experimental obtenido por titulación es de 1.121%. A continuación, se baja la temperatura a 50°C, y cuando está a unos 70°C se añaden con embudo de adición y en 5 minutos 28.52g de MEK seca (PANREAC), cuando la temperatura llega a 55°C
 30 se añaden con embudo de adición y en 20-35 minutos 77.89g de acetona seca (PANREAC).

Una vez añadidos los disolventes y a 20°C se adicionan 1.91g de trietilamina (BASF) e inmediatamente se hace la emulsión con 129.65g de agua fría en 30-40 minutos y a 250-400 rpm, a los 10 minutos se adicionan 0.23g de etilendiamina en 4.28g de agua y seguidamente 3.65g N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan DAMO, EVONIK) en 7.09g de acetona. A los 10 minutos de la adición se destilan los disolventes a 50°C.

Se obtiene una emulsión transparente azulada.

10 **Ejemplo 23**

Se repite el ejemplo 20 pero con menor proporción de DMPA, un 22.6% menos.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

15 **Ejemplo 24**

Se repite el ejemplo 22 pero con menor proporción de DMPA, un 22.4% menos.

Se obtiene una emulsión blanca azulada.

20 **Ejemplo 25**

En un reactor de 100ml se añaden 6.1971g de PEG400 (Polietilenglicol de peso molecular 400, CAMP Y JOVE) y se seca durante 30 minutos a 120°C. A 40°C, se añaden 0.0052g de DBTL (Dilaurato de dibutil estaño, en inglés dibutyl tin dilaurate, EVONIK) en 0.2069g de MEK seca, seguidamente se añaden 6.6856g de TMDI y se deja reaccionar durante 2 horas. Se añaden 2.8294g de 2-etilhexanol (PROQUIBASA) y se deja reaccionar durante 2 horas más. Se añaden 0.3525g de Dynasylan 1189 y se deja reaccionar durante 30 minutos. A 40°C y a 400 rpm se añaden 0.5607g de glicina (PANREAC) en 0.1806g de NaOH (PANREAC) y 1.0000g de agua. A los 5 minutos se añaden 10.7381g de agua y se deja en agitación durante unas 12 horas.

30

Se obtiene una emulsión transparente de viscosidad moderada.

Ejemplo 26

En un reactor de 100ml se añaden 1.5692g de dimerdiol y 5.4630g de PEG400, se secan los polioles durante 30 minutos a 120°C. A 40°C, se añaden 0.0084g de DBTL (dilaurato de dibutil estaño, EVONIK) en 0.3326g de MEK seca, seguidamente se añaden 7.0770g de TMDI y se deja reaccionar durante 2 horas. Se añaden 1.7264g de
 5 2-etilhexanol y se deja reaccionar durante 2 horas más. Se añaden 0.4241g de Dynasylan 1189 y se deja reaccionar durante 30 minutos. A 40°C y a 400 rpm se añaden 1.4029g de glicina (PANREAC) en 0.7855g de NaOH (PANREAC) y 4.0000g de agua. A los 5 minutos se añaden 20.9834g de agua y se deja en agitación durante unas 12 horas.

10

Se obtiene una emulsión transparente de viscosidad moderada.

Ejemplo 27

En un reactor de 100ml se añaden 1.5272g de dimerdiol y 5.4129g de PEG400, se
 15 secan los polioles durante 30 minutos a 120°C.

A 40°C y 100 rpm, se añaden 0.0083g de DBTL (dilaurato de dibutil estaño, EVONIK) en 0.3257g de MEK seca, seguidamente se añaden 7.0123g de TMDI y se deja reaccionar durante 2-3 horas, se comprueba mediante IR que la señal de NCO se
 20 mantiene estable. Se añaden 0.8006g de 2-etilhexanol y se deja reaccionar durante 2 horas más, una vez la señal de NCO vuelve a ser estable, se añaden 0.4157g de Dynasylan 1189 y se deja reaccionar durante 30 minutos, se añaden 2.1522g de DMEA (N,N-dimetiletanolamina, HUNTSMAN) y una vez se ha comprobado mediante IR que no queda señal del grupo NCO, se baja la temperatura a 30°C y se disuelve el
 25 prepolímero con 4.4461g de THF (tetrahidrofurano, PANREAC), a los 25 minutos se añaden 1.5281g de ácido acético (PANREAC). A los 25 minutos se hace la emulsión a temperatura ambiente y a 400 rpm con 23.8516g de agua y se obtiene una emulsión transparente y de viscosidad moderada.

Ejemplo 28

En un reactor de 100ml se añaden 1.5611g de dimerdiol y 5.7329g de PEG400, se secan los polioles durante 30 minutos a 120°C.

A 40°C y 100 rpm, se añaden 0.0083g de DBTL (dilaurato de dibutil estaño, EVONIK) en 0.3257g de MEK seca, seguidamente se añaden 7.3086g de TMDI y se deja reaccionar durante 2-3 horas, se comprueba mediante IR que la señal de NCO se mantiene estable. Se añaden 0.4335g de 2-etilhexanol y se deja reaccionar durante 2
 5 horas más, una vez la señal de NCO vuelve a ser estable, se añaden 0.5958g de Dynasylan 1124 (Bis(trimetoxisililpropil)amina, EVONIK) y se deja reaccionar durante 30 minutos, se añaden 2.5025g de DMEA (N,N-dimetiletanolamina, HUNTSMAN) y una vez se ha comprobado mediante IR que no queda señal del grupo NCO, se baja la temperatura a 30°C y se disuelve el prepolímero con 6.2083g de THF
 10 (tetrahidrofurano, PANREAC), a los 25 minutos se añaden 1.7691g de ácido acético (PANREAC). A los 25 minutos se hace la emulsión a temperatura ambiente y a 400 rpm con 24.4380g de agua y se obtiene una emulsión transparente y de viscosidad moderada.

15 **Ejemplo 29**

En un reactor de 100ml se añade 6.6221g de PEG400 y se seca durante 30 minutos a 120°C.

A 40°C y 100 rpm, se añaden 0.0055g de DBTL (dilaurato de dibutil estaño, EVONIK)
 20 en 0.2183g de MEK seca, seguidamente se añaden 7.0525g de TMDI y se deja reaccionar durante 2-3 horas, se comprueba mediante IR que la señal de NCO se mantiene estable.

Se añaden 1.6317g de 3,5 dimetilpirazol (FLUOROCHEM) y se deja reaccionar
 25 durante 2 horas más, una vez la señal de NCO vuelve a ser estable, se añaden 0.3277g de Dynasylan 1189 y se deja reaccionar durante 30 minutos, se añaden 0.9925g de DMEA (N,N-dimetiletanolamina, HUNTSMAN) y una vez se ha comprobado mediante IR que no queda señal del grupo NCO, se baja la temperatura a 30°C y se disuelve el prepolímero con 7.2572g de THF (tetrahidrofurano, PANREAC),
 30 a los 25 minutos se añaden 0.7211g de ácido acético (PANREAC). A los 25 minutos se hace la emulsión a temperatura ambiente y a 400 rpm con 20.3459g de agua y se obtiene una emulsión transparente y de viscosidad moderada.

En las Figs. 19 y 20 se muestran unas tablas con un resumen de los ejemplos realizados y en la Fig. 7 se muestra una tabla con un resumen de las principales características de los productos sintetizados.

- 5 En general, para reducir el tack (pegajosidad) que tienen algunos de los productos sintetizados se pueden utilizar aditivos tipo BYK-378 (comercializado por BYK) a unos niveles del 0.01 al 0.5% respecto al peso total del producto. Asimismo, si fuera necesario aumentar la viscosidad del producto, se pueden utilizar aditivos tipo Rheolate 278 (comercializado por ELEMENTIS) a unos niveles del 0.4 al 2%. También
10 se pueden adicionar humectantes a niveles del 0.5 al 3% para aumentar la penetración del producto en el tejido como EMPILAN KR 6/90, EMPILAN KI8 65 (ambos comercializados por HUNTSMAN) y/o ANTAROX FM33 (comercializado por RHODIA).

Aplicación sobre tejidos

- 15 Los productos sintetizados se aplican sobre tejidos de poliéster y algodón con un aplicador de 24 µm y a temperatura ambiente. Una vez aplicados se les realiza un tratamiento térmico poniéndolos en la estufa a 80°C durante 2 minutos. En el caso de los compuestos con isocianatos bloqueados el tratamiento térmico es a 120°C.

- 20 Alternativamente, los productos se pueden estampar sobre el tejido manualmente con una plantilla plana que contiene unos diseños recomendados para valorar la nitidez y penetración de los estampados, inmediatamente se someten a un secado-curado en rame a 80°C durante 2 minutos y posteriormente se planchan a 110°C.

- 25 Simultáneamente se han estudiado varios productos que están en el mercado para ver si tienen las mismas propiedades que los productos sintetizados y comprobar si también se pueden utilizar como marca al agua. Estos productos son adhesivos basados en poliuretanos alifáticos en base acuosa de elevada concentración (entre un
30 49-61% de sólidos). Los productos estudiados son los siguientes:

BONDTHANE UD-375 60% sólidos

BONDTHANE XP-158E 55% sólidos

BONDTHANE XP-160D 55% sólidos
ALBERDINGK U180VP 49-51% sólidos
ALBERDINGK U199VP 59-61% sólidos
ALBERDINGK U216VP 59-61% sólidos

5

Estos productos se aplican sobre tejido siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

10 En las Figs. 8, 9 y 10 hay unas tablas con los resultados de las aplicaciones sobre poliéster, algodón y poliéster/algodón (65%/35%), respectivamente.

En las Figs. 11 – 18 se muestran unas imágenes de muestras de tejidos estampados con una marca de agua con un compuesto de acuerdo con la invención.

15 Resistencia al lavado

Para comprobar la resistencia al lavado de las marcas al agua se pesan 5 g de tejido con la marca y se ponen en un envase junto a 0.08 g de detergente líquido y 45 ml de agua a 60°C. Se agita el envase con agitador mecánico durante 1 h y se aclara el
20 tejido con agua, se escurre el agua y se deja secar. Una vez seco se comprueba si la marca al agua ha resistido el lavado. Si resiste, se repite este procedimiento hasta que no se observe la marca al agua o hasta conseguir 20 lavados sin que desaparezca.

25 Se han evaluado los ejemplos: 11, 12, 13, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 y 29.

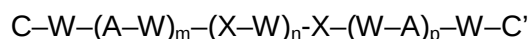
Todas las muestras evaluadas resisten los 20 lavados a 60°C excepto los ejemplos 25 y 26. Para aumentar la resistencia al lavado de los productos sintetizados según ejemplo 25 y 26 se debe añadir un reticulante externo como por ejemplo un isocianato
30 bloqueado o sin bloquear.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que para tejidos de poliéster los mejores productos son preferentemente los sintetizados según ejemplo 11, 12, 13, 15,

- 17, 20, 22 (40.7% sólidos) y 23. Para los tejidos de algodón (tipo muestra 1), los mejores productos son preferentemente los sintetizados según ejemplo 3, 19, 22 (35.0% de sólidos) y 24. Para los tejidos de algodón (tipo muestra 2), los mejores productos son preferentemente los sintetizados según ejemplo 25, 26, 27, 28 y 29.
- 5 Para los tejidos mezcla poliéster/algodón (tipo muestra 1,2 y 3), los mejores productos son preferentemente los sintetizados según ejemplo 25, 26, 27, 28 y 29.

REIVINDICACIONES

1 – Compuesto para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil,
5 de fórmula



donde

10

W es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato, isoforon diisocianato y hexametilen diisocianato,

15 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol, polipropilenglicol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X, donde por lo menos un X es un radical de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol y polipropilenglicol, y donde W-(X-W)_n-X-W tiene un peso molecular comprendido entre 750-15.000 g/mol y una relación
20 NCO: OH comprendida entre 0.9 y 2.1,

A es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por

NH₂-R-NH₂, donde R es (CH₂)_n con n comprendido entre 1 y 6,

25

NH₂-R-NH-R', donde R es (CH₂)_n con n comprendido entre 1 y 6 y R' es CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ o (CH₂)₃SO₃H, y

NH₂-R'' donde R'' es (-CH₂-)_n-CH-COOH con n comprendido entre 1 y 4,

30



- C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3$, glicina, taurina, homotaurina, 2-etil hexanol, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(trimetoxisililpropil)amina, polietilenglicoles monometilados, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetileter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina, dimetilaminopropilamina, y un agente bloqueante de un grupo isocianato,
- 10 N > 0,
- M >= 0,
- P >= 0.
- 15 2 – Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que W es un radical procedente de 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato y/o 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato.
- 20 3 – Compuesto según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X.
- 25 4 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que $W - (X - W)_n - X - W$ tiene un peso molecular comprendido entre 750-1.000 g/mol.
- 5 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que $W - (X - W)_n - X - W$ tiene un peso molecular comprendido entre 6.000-11.000 g/mol.
- 30 6 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que $W - (X - W)_n - X - W$ tiene una relación NCO: OH comprendida entre 1.1 y 1.3.

- 7 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que $W - (X - W)_n - X - W$ tiene una relación NCO: OH comprendida entre 1.8 y 2.1.
- 8 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que
- 5 A es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por etilendiamina, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, lisina, etildiaminopropil sulfonato y hexametilendiamina.
- 9 – Compuesto según la reivindicación 8, caracterizado por que A es un radical
- 10 procedente de etilendiamina o N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano.
- 10 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que C o C' es un radical procedente de N,N-dimetiletanolamina.
- 15 11 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que C o C' es un radical procedente de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$.
- 12 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por
- 20 que C o C' es un radical procedente de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano.
- 13 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que C o C' es un radical procedente de bis(trimetoxisililpropil)amina.
- 25 14 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que C o C' es un radical procedente de un agente bloqueante de isocianato.
- 15 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que dicho agente bloqueante de isocianato es un compuesto del grupo formado por
- 30 pirazol, 3,5-dimetilpirazol, cetoximas, ésters alifáticos, amidas, imidas y aminas.
- 16 – Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicho agente bloqueante de isocianato es 3,5-dimetilpirazol.

17 – Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que

W es un radical procedente de isoforon diisocianato,

5

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

10 C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M = 0,

P = 0,

15

y tiene un peso molecular comprendido entre 9.100 y 10.100 g/mol.

18 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

20 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

25

M = 0,

P = 0,

30 y tiene un peso molecular comprendido entre 8.700 y 9.800 g/mol.

19 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

5 A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

10

M > 0,

P > 0,

15 y tiene un peso molecular comprendido entre 7.300 y 8.300 g/mol.

20 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

20 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

25 C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M = 0,

P = 0,

30

y tiene un peso molecular comprendido entre 7.800 y 8.800 g/mol.

21 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

5

A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por dietanolamina y

10 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

P > 0,

15

y tiene un peso molecular comprendido entre 9.200 y 10.200 g/mol.

22 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

20 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

A es un radical procedente de etilendiamina,

25

C y C' son un radical procedente de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,

M > 0,

30 P > 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 6.200 y 7.200 g/mol.

23 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

5 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

A es un radical procedente de etilendiamina,

10 C y C' son un radical procedente de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

P > 0,

15 y tiene un peso molecular comprendido entre 9.800 y 10.800 g/mol.

24 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

20 cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

C y C' son un radical procedente de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,

25 M = 0,

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 6.300 y 7.400 g/mol.

30

25 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polipropilenglicol de peso molecular 2.000 g/mol, dimerdiol y ácido dimetilolpropiónico, con independencia de los restantes X,

- 5 A es un radical procedente de etilendiamina,

C y C' son $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

M > 0,

10

P > 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 8.500 y 9.500 g/mol.

- 15 26 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

X es un radical procedente de polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol,

- 20 C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y glicina,

M = 0,

- 25 P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 740 y 880 g/mol.

- 30 27 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y glicina,

5 M = 0,

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 780 y 880 g/mol.

10

28 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

15

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2-etilhexanol y N,N-dimetiletanolamina,

20 M = 0,

P = 0,

y tiene un peso molecular comprendido entre 780 y 880 g/mol.

25

29 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

cada X es un radical procedente de un compuesto del grupo formado por polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol, y dimerdiol,

30

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por bis(trimetoxisililpropil)amina, 2-etilhexanol y N,N-dimetiletanolamina,

M = 0,

P = 0,

5

y tiene un peso molecular comprendido entre 790 y 890 g/mol.

30 – Compuesto según la reivindicación 2, caracterizado por que

10 X es un radical procedente de polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol,

C y C' son cada uno, independientemente del otro, un radical procedente de un compuesto del grupo formado por 3,5 dimetilpirazol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ y DMEA,

15

M = 0,

P = 0,

20 y tiene un peso molecular comprendido entre 750 y 850 g/mol.

31 – Composición para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil que comprende una emulsión de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 en agua.

25

32 - Material laminar textil que está formado con un material textil transparente caracterizado porque comprende una zona impregnada con un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, donde dicha zona impregnada es una marca al agua.

30

33 – Procedimiento para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, que está formado con un material textil transparente, caracterizado porque comprende una etapa de impresión en la cual se impregna una zona de dicho material

laminar textil con un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, generando así una marca al agua.

5 34 – Procedimiento para la fabricación de una marca al agua en un material laminar textil, que está formado con un material textil transparente, caracterizado porque comprende una etapa de impresión en la cual se impregna una zona de dicho material laminar textil con una composición según la reivindicación 31, generando así una marca al agua.

10 35 - Uso de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, para la impregnación de una zona de un material laminar textil, donde dicho material laminar textil está formado con un material textil transparente, generando así una marca al agua.

15 36 - Uso de una composición según la reivindicación 31, para la impregnación de una zona de un material laminar textil, donde dicho material laminar textil está formado con un material textil transparente, generando así una marca al agua.

20 37 – Uso según una de las reivindicaciones 35 ó 36, caracterizado por que dicho material laminar textil es una etiqueta y dicha marca al agua conforma un elemento de seguridad.



②① N.º solicitud: 201630677

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2340756 A1 (MARCA D AGUA S L) 08/06/2010, página 2, líneas 8-10; página 3, línea 24 – página 6, línea 53; Reivindicaciones 1 y 18; tabla 1; ejemplos 1-19.	1-37
A	ES 2386179 A1 (OLIVA GURGUI ANTONIO) 10/08/2012, Reivindicaciones 1-6, 21 y 22.	1-37
A	WO 2008009388 A1 (OLIVA GURGUI ANTONIA et al.) 24/01/2008, Reivindicaciones 1, 20 y 38.	1-37
A	US 2010304017 A1 (OLIVA GURGUI ANTONIO et al.) 02/12/2010, Párrafos 1-15; reivindicaciones 1-15 y 27-35.	1-37

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.01.2017

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B41M3/10 (2006.01)**B41M3/06** (2006.01)**C08G18/48** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D06B, B41M, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.01.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-37	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-37	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2340756 A1 (MARCA D AIGUA S L)	08.06.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a polieter uretanos para la fabricación de marcas de agua en un material laminar textil derivados de diisocianatos y polioles y que incorporan grupos terminales en sus extremos. Se refiere igualmente a composiciones que incorporan dichos compuestos, al material textil en el que se incorporan y un método de preparación de marcas de agua con dichos compuestos.

El documento más cercano a la invención es el documento D01, el cual divulga uretanos de formula general I empleados en la generación de marcas de agua. Dichos uretanos incorporan radicales derivados de di- o tri-isocianatos y están funcionalizados con grupos terminales sililados. Entre los isocianatos que se pueden utilizar se encuentran isoforon diisocianato, hexametildiisocianato o trimetildiisocianatos o difenilmetano diisocianato. En concreto dicho documento recoge en sus ejemplos uretanos obtenidos a partir de difenilmetano diisocianato (Desmodur), octanol y el silano N-cyclohexilaminomethylmethyldietoxisilane (Geniosil). Las marcas de agua se realizan sobre un material textil transparente mediante la aplicación sobre dicho material de composiciones que contienen los uretanos anteriormente descritos (página 2, líneas 8-10; página 3, línea 24 □ página 6, línea 53; reivindicaciones 1 y 18; tabla 1; ejemplos 1-19).

La diferencia entre los compuestos recogidos en el documento D01 y los definidos en las reivindicación 1 de la solicitud reside en la incorporación en los polímeros de los radicales derivados de los alcoholes polietilenglicol, polipropilenglicol, dimerdíol y/o ácido dimetilolpropiónico donde alguno de los radicales es siempre polietilenglicol o polipropilenglicol, en lugar de octanol y donde el prepolímero obtenido tras la condensación del diisocianato con el glicol tiene un determinado peso molecular.

El problema que trata de resolver la solicitud es la provisión de nuevos compuestos para la generación de marcas de agua en materiales textiles.

No se han encontrado indicios en el estado de la técnica que orienten a la funcionalización de los uretanos recogidos en el documento D01 con los polialcoholes definidos en la reivindicación 1 de la solicitud, por tanto no se considera obvio funcionalizar así los uretanos obteniéndose polieteres uretanos como los definidos en la formula general de la solicitud, con los que se general marcas de agua en materiales textiles que presentan unas propiedades determinadas de viscosidad y resistencia al lavado.

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1 -37 es nuevo y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).