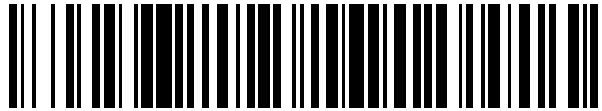


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 141**

51 Int. Cl.:

C08F 220/24 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2014 PCT/EP2014/075397**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15078811**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2014 E 14811787 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 3074437**

54 Título: **Agente de acabado con poliisocianatos bloqueados**

30 Prioridad:

26.11.2013 DE 102013224140

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

08.03.2018

73 Titular/es:

**RUDOLF GMBH (100.0%)
Altwaterstr. 58-64
82538 Geretsried, DE**

72 Inventor/es:

**SIELEMANN, DIRK;
ALBERT, CHRISTINE y
DUSCHEK, GUNTHER**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 658 141 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

Agente de acabado con poliisocianatos bloqueados

- 5 La invención se refiere a preparaciones que contienen al menos un poliisocianato bloqueado y al menos un agente de acabado de oleofobización y/o hidrofobización así como al uso de la preparación para el acabado oleóforo y/o hidróforo de estructuras planas, en particular de materiales textiles.
- 10 Para la generación de efectos de repulsión de agua o bien de aceite sobre materiales textiles se usan habitualmente preparaciones a base de organopolisiloxanos, poliuretanos, resinas de melamina modificadas, ceras, parafina y/o polímeros de fluorocarbono.
- 15 Mientras que con preparaciones libres de flúor puede conseguirse únicamente una hidrofobización del material textil, conducen las preparaciones que contienen flúor adicionalmente a una repulsión de aceite. Habitualmente, las preparaciones que contienen flúor para el acabado de repulsión de agua y de repulsión de aceite se basan en polímeros de fluorocarbono, en particular en sistemas de poliuretano o de poli(met)acrilato que contienen grupos perfluoroalquilo.
- 20 Los sistemas de poli(met)acrilato usados se constituyen en la mayoría de los casos por monómeros de (met)acrilato de perfluoroalquilo. Dado que estos monómeros se derivan de un proceso de telomerización, se usan predominantemente mezclas de monómeros con restos perfluoroalquilo de distinta longitud de cadena ($C_4 - C_{10}$). Preferentemente se usaron hasta ahora mezclas de monómeros que presentan un resto perfluoroalquilo con en promedio ocho átomos de carbono.
- 25 Por motivos ecológicos o bien toxicológicos se pasa actualmente sin embargo a usar módulos de monómeros fluorados, que tienen restos perfluoroalquilo con como máximo seis átomos de carbono. Tales monómeros o bien polímeros se describen por ejemplo en los documentos EP 2057201 y EP 1298180.
- 30 Además de los monómeros perfluorados se usan para la síntesis de los agentes de oleofobización e hidrofobización comonómeros no fluorados, tales como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo C_{12-22} , cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y/o estireno. Además se usan comonómeros que contienen un grupo que puede reticularse. Un grupo que puede reticularse puede reaccionar con la estructura plana que va a acabarse y/o un agente reticulador externo (compuesto multifuncional).
- 35 Los sistemas de poliuretano usados para la oleofobización e hidrofobización se preparan partiendo de alcoholes fluoroteloméricos. A este respecto se llevan a reacción poliisocianatos o prepolímeros que contienen grupos isocianato con alcoholes fluoroteloméricos.
- 40 Tanto los sistemas de poli(met)acrilato como los sistemas de poliuretano, que se basan en monómeros con como máximo seis átomos de carbono perfluorados, muestran un nivel de efecto más bajo en comparación con las preparaciones que se basan en módulos de monómeros con en promedio ocho átomos de carbono perfluorados. Esto puede atribuirse a que el resto alquilo C_6 perfluorado presenta un comportamiento de cristalización menos marcado.
- 45 Además de los sistemas que contienen flúor existen preparaciones libres de flúor con los que pueden conseguirse efectos hidróforos sin embargo ningún efecto oleóforo. Así se usan con frecuencia emulsiones acuosas de sustancias hidróforas. A este respecto se trata por ejemplo de ceras de polietileno, de parafina, de Fischer-Tropsch o jabones de metal. Pueden usarse también grasas y ceras de origen natural tal como por ejemplo cera carnauba, de cera de abejas o lanolina. Así se conocen por el documento DE 10211549 preparaciones que están constituidas por un componente de cera sintético o natural (por ejemplo cera de abejas, cera carnauba, cera de polietileno o cera de Fischer-Tropsch) y un poliuretano altamente ramificado. Se prefieren especialmente ceras de parafina lineales. Se describen sistemas similares, que contienen en lugar del componente de cera un organopolisiloxano, en el documento DE 102007020790.
- 50
- 55 En el documento DE 1017133 se describen agentes de hidrofobización de una mezcla de un producto de condensación de hexametilolmelaminhexametiléter, ácido esteárico, diglicérido de ácido esteárico y trietanolamina con parafina.
- 60 Se conocen también procedimientos para la hidrofobización de materiales textiles mediante aplicación de organopolisiloxanos que pueden reticularse. La reticulación puede realizarse mediante condensación de organopolisiloxanos con funcionalidad Si-H y Si-OH con ayuda de un catalizador tal como se describe por ejemplo en el documento US 4098701. Igualmente es posible una reticulación mediante una adición de organopolisiloxanos con funcionalidad Si-H a restos olefínicos unidos a SiC (véanse por ejemplo los documentos US 4154714 y DE 3332997). Debido al carácter reactivo de los organopolisiloxanos es sin embargo difícil la preparación de preparaciones estables en almacenamiento. Con frecuencia pueden mezclarse los componentes sólo directamente antes de su uso, lo que hace complicada la manipulación en la práctica.
- 65

El documento EP 2152957 describe preparaciones libres de polímeros de fluorocarbono a base de organopolisiloxanos y poliuretanos, que se usan para el acabado de repulsión de agua de materiales textiles.

5 Los agentes de oleofobización e hidrofobización descritos anteriormente para materiales textiles se formulan en el acabado con frecuencia con poliisocianatos bloqueados. En el caso de isocianatos bloqueados han reaccionado los grupos isocianato reactivos con grupos protectores, de modo que no pueda observarse ninguna reacción del grupo isocianato en condiciones de almacenamiento habituales (por ejemplo 0-80 °C). Mediante la activación de los isocianatos bloqueados, por ejemplo mediante temperatura elevada (la denominada temperatura de desbloqueo, por ejemplo >80 °C) puede disociarse el grupo protector con nueva formación del grupo isocianato. Los grupos isocianato obtenidos pueden reticular el agente de hidrofobización o bien pueden unirse al sustrato textil, pudiéndose seleccionar de manera discrecional el momento de la reticulación o bien la unión mediante ajuste de las condiciones de activación. De esta manera puede elevarse claramente el nivel de efecto de los materiales acabados de esta manera y se mejoran considerablemente la estabilidad frente a la abrasión y lavado.

15 Los compuestos más importantes que se usan en el sector textil para bloquear poliisocianatos son butanona-oxima y 3,5-dimetilpirazol. Con butanona-oxima se bloquean poliisocianatos predominantemente aromáticos, dado que los sistemas que resultan de esto tienen una temperatura de desbloqueo aún justificable para el agente de acabado. Un inconveniente de los compuestos aromáticos es sin embargo su fuerte tendencia al amarilleado en el material textil. Además está clasificada la butanona-oxima como potencialmente cancerígena, de modo que son necesarias en la aplicación y activación correspondientes medidas preventivas de seguridad.

20 Como alternativa se usa 3,5-dimetilpirazol como agente de bloqueo, que es adecuado en particular para poliisocianatos alifáticos. Por el contrario raras veces se bloquean poliisocianatos aromáticos con 3,5-dimetilpirazol, dado que en este caso la temperatura de desbloqueo es demasiado baja para obtener preparaciones acuosas estables a temperatura ambiente. También 3,5-dimetilpirazol es sospechoso de ser perjudicial para la salud.

30 En el documento DE 69927679 se divulgan poliisocianatos bloqueados con derivados de pirazol autodispersables, que se usan como coadyuvantes en el acabado de materiales de fibra con agentes de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización. Para garantizar la dispersabilidad de los poliisocianatos bloqueados, contienen éstos grupos poli(óxido de alquileo) hidrófilos. Es desventajoso en los sistemas descritos el grupo hidrófilo que contrarresta el efecto de repulsión de agua deseado del compuesto. También es desventajoso el grupo protector usado 3,5-dimetilpirazol que tiene un alto punto de fusión y ebullición, por lo que debe secarse o bien condensarse a temperaturas muy altas para garantizar que no quede agente de bloqueo sobre el material textil. Esto debe evitarse, dado que 3,5-dimetilpirazol es sospechoso de ser teratogénico. Sin embargo han mostrado estudios que una cantidad residual pequeña de 3,5-dimetilpirazol queda básicamente sobre materiales textiles acabados de esta manera.

40 El documento EP 2599848 describe una composición de repulsión de agua y de repulsión de aceite, que comprende un poliisocianato bloqueado con pirazol, un tensioactivo no ionógeno y un componente de repulsión de agua y de repulsión de aceite. Tal como se ha expuesto anteriormente debe evitarse cualquier tipo de agentes de bloqueo que contienen pirazol.

45 El documento EP 1375552 describe poliisocianatos acuosos o que pueden diluirse con agua, que están bloqueados con bencilaminas secundarias y se usan como agentes reticuladores en lacas al fuego. Los poliisocianatos bloqueados contienen un grupo hidrófilo para poder emulsionar o bien dispersar el compuesto en agua. Como agente de hidrofobización se incorporan en el polímero grupos catiónicos, aniónicos y/o no ionógenos en grandes cantidades. Los sistemas de este tipo no son adecuados para su uso como agente reticulador para la hidrofobización de materiales textiles, dado que los grupos hidrófilos sobre el material textil muestran una acción muy rehumectante, de modo que no puede conseguirse el efecto de repulsión de agua deseado.

50 El documento EP 1375551 describe poliisocianatos bloqueados con bencilaminas secundarias, que se usan como sistemas al fuego de un componente autorreticulante.

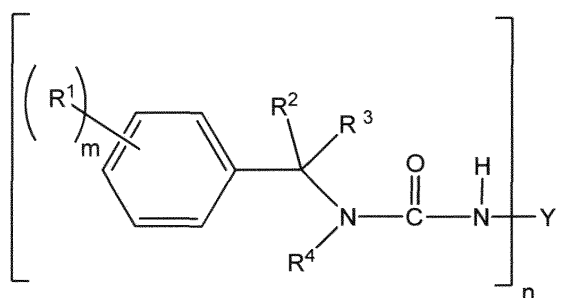
55 El documento EP 1375550 describe composiciones de apresto que contienen entre otras cosas también poliisocianatos dispersables en agua o bien solubles en agua y bloqueados con aralquilaminas.

El documento US 2003/0232199 divulga dispersiones de poliuretano-poliurea, que contienen grupos isocianato bloqueados con aralquilamina.

60 El objetivo de la presente invención es por tanto la facilitación de una preparación que confiera efectos mejorados de oleofobización y/o hidrofobización y sea toxicológicamente inocua.

Este objetivo se solucionó mediante la facilitación de una preparación que contiene

65 (i) al menos un poliisocianato bloqueado de fórmula (I)



(I)

donde

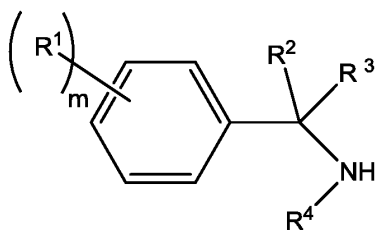
- 5 R^1 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
 R^2 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
10 R^3 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
 R^4 independientemente entre sí es alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_6-C_{10} o aralquilo C_7-C_{14} , preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, muy preferentemente terc-butilo,
15 m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3, 4 o 5,
n es un número de 2 a 10, preferentemente de 2 a 8, muy preferentemente de 2 a 6, e
20 Y es un resto de un poliisocianato, que está sustituido con un grupo hidrófobo y eventualmente un grupo aniónico, catiónico y/o no iónico, donde el grupo hidrófobo es un resto de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, saturado o al menos parcialmente insaturado con 8-24 átomos de carbono; y

(ii) al menos un agente de acabado de oleofobización y/o hidrofobización.

25 En una forma de realización preferente son R^1 , R^2 y R^3 en cada caso H y R^4 es terc-butilo.

Y es preferentemente un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático con 6-200 átomos de carbono, preferentemente 6-150 átomos de carbono, muy preferentemente 6-120 átomos de carbono, que contiene eventualmente al menos un grupo uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, isocianurato, carbodiimida,
30 iminoxadiazindiona y/o uretonimina.

Los poliisocianatos bloqueados pueden obtenerse mediante reacción de la bencilamina de fórmula (IV)



(IV)

35 con un poliisocianato, donde R^1-R^4 , m y n son tal como se ha definido anteriormente. Los derivados de bencilaminas preferentes son N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-propil-, N-butil-, N-isobutil- y N-terc-butil- y 1,1-dimetil-bencilamina. Preferentemente se usa terc-butil-bencilamina para bloquear los grupos isocianato del poliisocianato. En una forma de realización puede bloquearse el poliisocianato con distintos derivados de bencilamina de fórmula (IV).

40 Como poliisocianato se considera en el sentido de la invención una estructura base con al menos dos grupos isocianato libres. El resto Y representa por consiguiente una estructura base de un poliisocianato (derivado de NHCO-bencilamina sin los grupos isocianato bloqueados). En una forma de realización preferente es Y una estructura base de un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático. Ejemplos preferentes de poliisocianatos alifáticos son hexametilendiisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato y 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato, en particular hexametilendiisocianato.
45

Los poliisocianatos cicloalifáticos preferentes son isoforondiisocianato, metilen-bis(4-ciclohexilisocianato), 2,4-ciclohexildiisocianato y 2,6-ciclohexildiisocianato, en particular isoforondiisocianato.

Los poliisocianatos aromáticos preferentes son tolulendiisocianato (por ejemplo 2,4-TDI o 2,6-TDI), difenilmetanodiisocianato (polimérico) (por ejemplo 4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI), naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 4,4',4"-trisisocianatotrifenilmetano y tetraisocianato, en particular tolulendiisocianato y difenilmetanodiisocianato.

Como resto Y pueden usarse como estructura base también productos de reacción de los poliisocianatos anteriormente mencionados, que se obtienen preferentemente mediante reacción de una parte de los grupos isocianato del poliisocianato entre sí, con mono-, dialcoholes, mono-, diaminas, alcoholaminas, agua y/o ácidos carboxílicos. Tales estructuras base oligoméricas contienen al menos un grupo uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, isocianurato, carbodiimida, iminooxadiazindiona y/o uretonimina. Básicamente deben presentar los productos de reacción oligoméricos al menos dos grupos isocianato libres, que pueden hacerse reaccionar entonces con derivado de bencilamina (IV) para dar el poliisocianato bloqueado (I).

Preferentemente se usan como estructura base prepolímeros de poliuretano. A este respecto se trata de productos de reacción oligoméricos de los poliisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos mencionados anteriormente con alcoholes polihidroxilados o aminas polivalentes, tal como por ejemplo trimetilolpropano, glicerol, diol C₁₋₁₂ y/o diamina C₁₋₁₂. La reacción puede ajustarse de modo que el prepolímero presente grupos isocianato libres (prepolímero de NCO), que se bloquean entonces con el derivado de bencilamina y dan como resultado un poliisocianato bloqueado de fórmula (I).

Preferentemente se usa como resto Y también una estructura base de trímero de hexametildiisocianato, hexametildiisocianato-biuret o trímero de isoforondiisocianato.

De manera especialmente preferente es el resto Y una estructura base de un trímero de hexametilen-diisocianato, hexametildiisocianato-biuret, trímero de isoforondiisocianato, de un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, de un producto de reacción de los poliisocianatos mencionados anteriormente, que se obtienen preferentemente mediante reacción de una parte de los grupos isocianato del poliisocianato entre sí, con mono-, dialcoholes, mono-, diaminas, alcoholaminas, agua y/o ácidos carboxílicos o de un prepolímero de NCO.

El resto Y está sustituido además con un grupo hidrófobo y eventualmente aniónico, catiónico y/o no iónico. A este respecto está unido el grupo hidrófobo y/o aniónico, catiónico y/o no iónico preferentemente a través de un grupo uretano y/o a través de un grupo urea al resto Y.

El grupo hidrófobo es un resto de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, saturado o al menos parcialmente insaturado con 8-24, preferentemente 12-22 átomos de carbono. A este respecto está unido el grupo hidrófobo preferentemente a través de un grupo uretano y/o a través de un grupo urea al resto Y. El grupo hidrófobo se introduce preferentemente a través de la reacción de un alcohol graso y/o amina grasa con un grupo isocianato del poliisocianato. Los grupos hidrófobos preferentes son por consiguiente grupos octano, 2-etilhexano, decano, isodecano, laurilo, isotridecano, miristilo, cetilo, estearilo y behenilo, preferentemente laurilo, isotridecano, miristilo, cetilo, estearilo y behenilo, en particular preferentemente laurilo, cetilo, estearilo, y behenilo. La proporción de los grupos hidrófobos constituye preferentemente una proporción del 2 al 20 por ciento en mol, preferentemente del 2 al 10 por ciento en mol, con respecto a los grupos isocianato libres que se encuentran a disposición originariamente en el poliisocianato.

Además puede estar sustituido el resto Y con un grupo aniónico, catiónico y/o no iónico. Preferentemente, estos grupos están unidos a través de un grupo uretano y/o un grupo urea al resto Y del poliisocianato. Las bajas proporciones del grupo aniónico, catiónico y/o no iónico provocan una estabilidad en emulsión mejorada del poliisocianato bloqueado en aplicaciones con altas fuerzas de cizallamiento.

El grupo catiónico comprende preferentemente un ión amonio cuaternario o una sal de amonio. La unión del grupo catiónico al resto Y se realiza habitualmente mediante reacción de un grupo isocianato del poliisocianato con un compuesto, que además de una sec-amina o terc-amina o ión amonio cuaternario presenta un átomo de hidrógeno reactivo frente a isocianato. Se prefieren aquellos compuestos de alcanol(C₁₋₁₀)-sec/terc-aminas, tales como por ejemplo N-metildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina. Las aminas secundarias pueden transformarse o bien mediante protonación en las correspondientes sales de amonio o pueden cuaternizarse mediante agentes de metilación, tales como por ejemplo sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, tosilato de metilo o cloruro de bencilo. Los grupos catiónicos preferentes son por tanto $-L-NR^5R^6H^+$ o $-L-NR^5R^6R^{7+}$, siendo L un espaciador. L es preferentemente alquilo C₁₋₁₀, que está sustituido eventualmente con OH. R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente entre sí H y alquilo C₁₋₆, eventualmente sustituido con OH y/o COOH.

El grupo aniónico comprende preferentemente un carboxilato y/o un sulfonato. La unión del grupo aniónico al resto Y se realiza habitualmente mediante reacción de un grupo isocianato del poliisocianato con un compuesto que además de un grupo ácido carboxílico y/o ácido sulfónico presenta un átomo de hidrógeno reactivo frente a isocianato. Preferentemente, tales compuestos son aminoácidos, por ejemplo glicina y ácido mono- o dihidroxicarboxílicos, tal

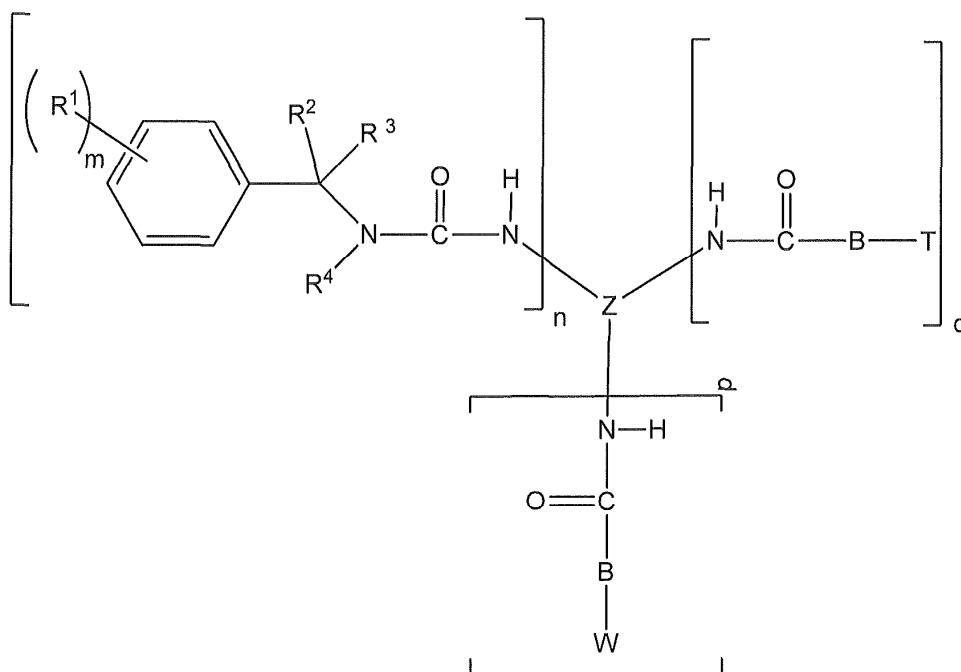
como por ejemplo ácido glicólico, ácido dimetilolpropiónico y ácido hidroxipivalico. Los ácidos carboxílicos pueden transformarse mediante adición de base, por ejemplo NaOH, KOH y/o amina terciaria en el carboxilato y/o sulfonato.

5 Los grupos aniónicos preferentes son -L-COO- o -L-SO₃⁻, siendo L un espaciador. L es preferentemente alquilo C₁₋₁₀ que está sustituido eventualmente con OH.

10 Como grupo no iónico se usa preferentemente un poli(óxido de alquileo), preferentemente con un peso molecular promediado en peso de 200-2000 g/mol, preferentemente de 400-1000 g/mol. Los poli(óxidos de alquileo) son metilpolietilenglicol (MPEG), metilpolipropilenglicol o formas mixtas de estos dos, en particular metilpolietilenglicol. La incorporación del grupo no iónico en el resto Y se realiza habitualmente mediante reacción de un grupo isocianato del poliisocianato con un poli(óxido de alquileo), que presenta un átomo de hidrógeno reactivo frente a isocianato.

15 La proporción del grupo aniónico, catiónico y/o no iónico constituye preferentemente una proporción del 0 al 10 por ciento en mol, preferentemente del 0 al 7 por ciento en mol, muy preferentemente del 0,01 al 7 por ciento en mol, con respecto a los grupos isocianato libres que están a disposición originariamente en el poliisocianato. Una proporción más alta de grupos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos repercute desventajosamente, dado que estos grupos contrarrestan el efecto de hidrofobización.

20 En una forma de realización preferente tiene el poliisocianato bloqueado la fórmula (II)



(II)

donde

- 25 Z es un resto de un poliisocianato,
 T es un grupo hidrófobo, W comprende un grupo catiónico, aniónico y/o no iónico,
 B es -O- y/o -NH-,
 o es de 0,1 a 4, preferentemente de 0,1 a 1, y
 p es de 0 a 1, preferentemente de 0,1-0,5.

30 Z corresponde al resto Y definido anteriormente, que necesariamente está sustituido con un grupo hidrófobo. Los sustituyentes R¹ a R⁴, m y n son tal como se han definido anteriormente. El grupo hidrófobo (T) es tal como se ha definido anteriormente, estando unido el grupo hidrófobo a través de -B-CONH- a Z.

35 El sustituyente W que contiene el grupo catiónico, aniónico y/o no iónico es tal como se ha definido anteriormente y está unido a través de -B-CONH- a Z. Preferentemente es el sustituyente W que contiene el grupo catiónico -L-NR⁵R⁶H⁺ o -L-NR⁵R⁶R⁷⁺, siendo L y R⁵ a R⁷ tal como se ha definido anteriormente.

40 Preferentemente es el sustituyente W que contiene el grupo aniónico L-COO- o -L-SO₃⁻, siendo L tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente es el sustituyente W que contiene el grupo no iónico un poli(óxido de alquileo) definido tal como anteriormente, que está unido a través de -B-CONH- a Z, siendo B preferentemente -O-.

En una forma de realización especial comprende W un grupo no iónico.

5 Los grupos W y T pueden ser en cada caso iguales o distintos.

En una forma de realización preferente constituye la proporción de poliisocianato bloqueado n del 70-98 %, preferentemente del 80-95 %, con respecto a la suma de n+o+p, es decir el 70-98 % de los grupos isocianato libres existentes originariamente en el poliisocianato están bloqueados con derivado de bencilamina.

10

En una forma de realización preferente constituye la proporción de grupo hidrófobo o del 2-20 %, preferentemente del 2-10 % con respecto a la suma de n+o+p.

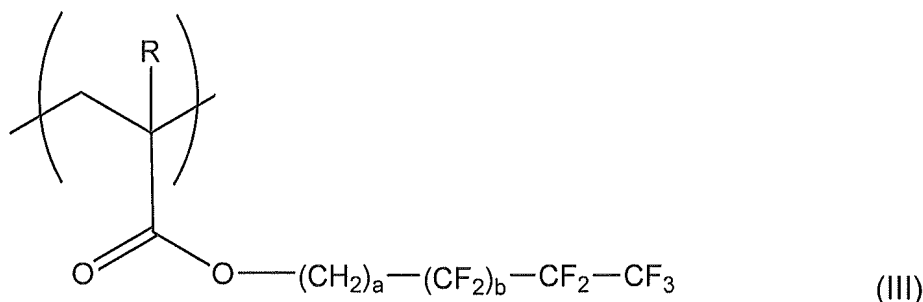
15 En otra forma de realización constituye la proporción del grupo catiónico, aniónico y/o no iónico p del 0-10 %, preferentemente del 0-7 %, muy preferentemente del 0,1-7 % con respecto a la suma de n+o+p.

La preparación de acuerdo con la invención comprende además al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización. Los agentes de acabado usados en las preparaciones de acuerdo con la invención, que son necesarios para la obtención de una repulsión al agua, tanto pueden contener flúor como pueden estar libres de flúor. Para la obtención de una oleofobización es sin embargo forzosamente necesario que esté contenido un agente de acabado que contiene flúor.

20

En una forma de realización preferente comprende el agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización al menos un polímero de fluorocarbono. En el caso de los polímeros de fluorocarbono se trata preferentemente de homopolímeros o copolímeros. En una forma de realización preferente contiene el polímero de fluorocarbono al menos una unidad de repetición de fórmula (III)

25



30 donde

R es H o CH₃,

35 a es un número entero de 0-6, preferentemente de 2-4, muy preferentemente 2 y

b es un número entero de 0-4, muy preferentemente 4.

Como comonómeros para los (met)acrilatos perfluorados de acuerdo con la fórmula (III) pueden usarse (met)acrilatos de alquilo C₂₋₂₂ lineales, ramificados y/o cíclicos, tales como por ejemplo (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y/o estireno, en particular (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo, cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno.

40

Además pueden usarse comonómeros que contienen un grupo que puede reticularse. Un grupo que puede reticularse es a este respecto un grupo funcional que puede reaccionar con la estructura plana que va a acabarse y/o un reticulador externo (compuesto multifuncional). Los comonómeros a modo de ejemplo con grupo que puede reticularse son (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, N-hidroximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propilo, N-isobutoximetilacrilamida, mono(met)acrilato de polialquilenglicol, N-butoximetilacrilamida y (met)acrilato de glicidilo, preferentemente (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, N-hidroximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de glicidilo, en particular preferentemente (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, N-hidroximetil(met)acrilamida y/o (met)acrilato de glicidilo.

50

Los copolímeros para el acabado de oleofobización y/o de hidrofobización se preparan habitualmente mediante polimerización por radicales usando iniciadores radicalarios, que son conocidos por el experto. Los iniciadores

55

radicalarios habituales son compuestos azoicos, tal como por ejemplo azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), y diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], hidroperóxidos tales como por ejemplo hidroperóxido de cumeno y hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de dialquilo tal como peróxido de di-terc-butilo y peróxido de dicumeno, peroxiésteres tales como por ejemplo perbenzoato de

5 terc-butilo, peróxidos de diacilo tales como por ejemplo peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo, peróxidos inorgánicos tales como por ejemplo persulfato de amonio y persulfato de potasio o combinación de los mismos con compuestos metálicos orgánicos e inorgánicos.

La polimerización puede realizarse en solución o través de polimerización en emulsión. Preferentemente se prepara el copolímero a través de una polimerización en emulsión. A este respecto se mezclan los monómeros, agua, tensioactivo, iniciador radicalario y eventualmente otros disolventes, tales como por ejemplo alcoholes (por ejemplo etanol, isopropanol, butildiglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol), éteres (por ejemplo dipropilmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicoldimetiléter) y ésteres (tales como por ejemplo acetato de propilenglicolmonometiléter), para dar una pre-emulsión. La

10 polimerización se inicia entonces habitualmente a una temperatura de 40-90 °C con agitación. Para controlar la longitud de cadena de los copolímeros pueden usarse además agentes reguladores de cadena tales como por ejemplo alquiltioles. El contenido en sólidos de la dispersión polimérica se encuentra tras finalizar completamente la polimerización entre el 15-40 por ciento en peso con respecto a la masa total. Como tensioactivos se usan

15 tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos o mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos preferentes son por ejemplo productos de alcoxilación de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alcoholes alifáticos, derivados de azúcar. Preferentemente se usan productos de etoxilación de alcoholes alifáticos lineales o ramificados con 6 a 22 átomos de carbono, que se usan

20 solos o en mezcla. Como tensioactivo anfótero puede usarse cocoamidopropilbetaína.

Como tensioactivos catiónicos preferentes se mencionan a modo de ejemplo sales de amonio cuaternario, tales como por ejemplo cloruro de di-alquil(C₁₀-C₂₄)-dimetilamonio, cloruro o bromuro de alquil(C₁₀-C₂₄)-dimetiletilamonio, cloruro o bromuro de alquil(C₁₀-C₂₄)-trimetilamonio, cloruro de alquil(C₁₀-C₂₄)-dimetilbencilamonio, cloruro, bromuro o monoalquilsulfato de alquilmetilpolioxietilamonio, sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias con 8

25 a 24 átomos de C con ácidos orgánicos o inorgánicos, sales de aminas grasas etoxiladas primarias y secundarias con 8 a 24 átomos de C con ácidos orgánicos o inorgánicos, derivados de imidazolinio o esterquats. Preferentemente se usan cloruro de di-alquil(C₁₀-C₂₄)-dimetilamonio, cloruro o bromuro de alquil(C₁₀-C₂₄)-trimetilamonio, sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias con 8 a 24 átomos de C con ácidos orgánicos o inorgánicos y esterquats.

30

Ejemplos de emulsionantes aniónicos son sulfatos de alcohol graso tales como por ejemplo Laurilsulfato de sodio, alquilsulfonatos, tal como por ejemplo Laurilsulfonato de sodio, alquibencenosulfonatos, tal como por ejemplo dodecibencenosulfonato de sodio y sales de ácidos grasos tal como por ejemplo estearato de sodio.

35

Además pueden comprender los agentes de acabado de hidrofobización también agentes de acabado libres de flúor. Los agentes de acabado libres de flúor son en particular ceras naturales y sintéticas, tal como por ejemplo poliolefinas C₈₋₃₀, poli(met)acrilatos, tal como por ejemplo poli(met)-acrilatos C₁₋₂₂, poliuretanos, melaninas modificadas con ácidos grasos, organopolisiloxanos, sales metálicas de ácidos grasos, productos de condensación de ácidos grasos o combinaciones de los mismos.

40

Se encontró que los agentes de acabado de hidrofobización o bien de oleofobización sin el poliisocianato bloqueado no presentan permanencia de lavado suficiente. Es decir, el perfil de propiedades de los materiales tratados con el agente de acabado de hidrofobización y/o de oleofobización se empeora significativamente con cada proceso de lavado. La combinación de poliisocianato(s) bloqueado(s) y agente(s) de acabado conduce por consiguiente no sólo a efectos iniciales mejorados, sino también a un claro aumento de la permanencia de lavado.

45

50

Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener además al menos un disolvente orgánico, agua o mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados son en particular disolventes solubles en agua, en particular glicoles (por ejemplo butildiglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol), éteres (por ejemplo dipropilmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicoldimetiléter) y/o ésteres (por ejemplo acetato de propilenglicolmonometiléter).

55

La preparación de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en forma de una dispersión, muy preferentemente en forma de una emulsión. El contenido en sólidos de la dispersión se encuentra entre el 20-40 por ciento en peso con respecto a la masa total de la preparación.

60

En este caso puede contener la preparación de acuerdo con la invención además tensioactivos o mezclas de tensioactivos. Preferentemente comprenden las preparaciones al menos un tensioactivo aniónico, catiónico y/o no iónico. Como tensioactivos pueden usarse en particular aquéllos que se usan también en la copolimerización de los agentes de acabado de oleofobización / de hidrofobización (véase anteriormente). La cantidad de tensioactivo adicional en la preparación asciende preferentemente a del 0 al 20, muy preferentemente a del 0,1-15 por ciento en

65

peso con respecto al contenido en sólidos de la preparación.

La preparación de acuerdo con la invención contiene el poliisocianato bloqueado preferentemente en una proporción del 10-80 %, preferentemente del 20-70 %, muy preferentemente del 30-60 %, con respecto al contenido en sólidos.

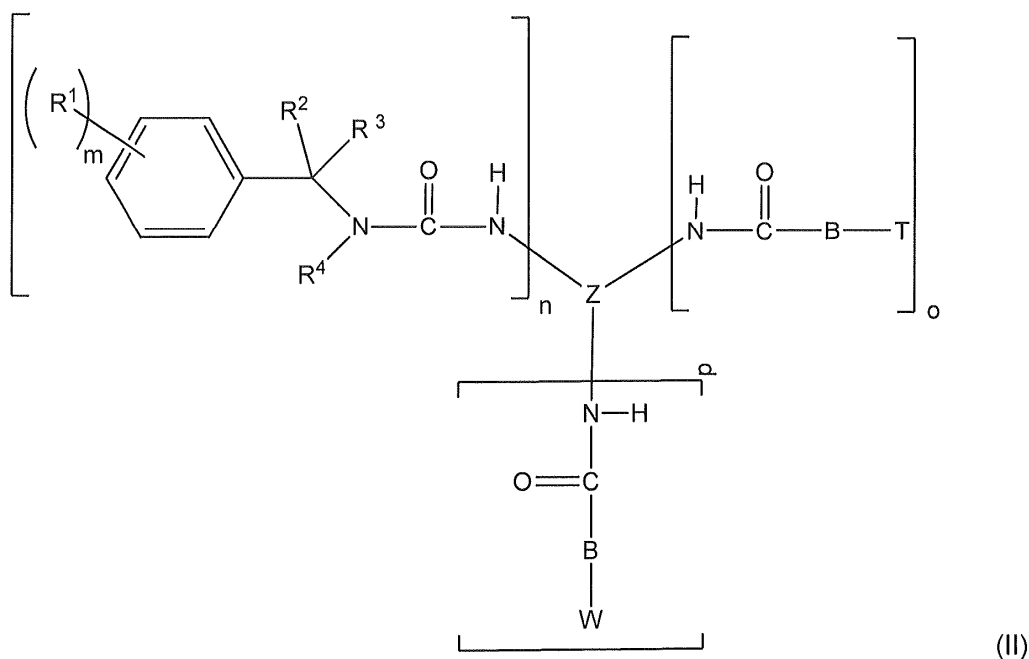
5 El al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización puede estar contenido en la preparación de acuerdo con la invención en una proporción del 15 %-90 %, preferentemente del 30 %-80 % y muy preferentemente del 40-70 %, con respecto al contenido en sólidos.

10 En una forma de realización comprende la preparación de acuerdo con la invención (por ejemplo una emulsión acuosa) al menos un poliisocianato bloqueado de acuerdo con la fórmula (I) (por ejemplo del 15-40 por ciento en peso, preferentemente del 20-40 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 20-30 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos), al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización que contiene flúor, en particular que contiene polímero de fluorocarbono (por ejemplo del 15-40 por ciento en peso, preferentemente del 20-40 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 20-30 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos) y al menos un agente de acabado de hidrofobización libre de flúor (por ejemplo del 20-70 por ciento en peso, preferentemente del 20-60 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 40-60 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos).

20 En otra forma de realización comprende la preparación de acuerdo con la invención (por ejemplo una emulsión acuosa) al menos un poliisocianato bloqueado de acuerdo con la fórmula (I) (por ejemplo del 10-80 por ciento en peso, preferentemente del 20-70 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 20-60 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos) y al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización que contiene flúor, en particular que contiene polímero de fluorocarbono (por ejemplo del 20-90 por ciento en peso, preferentemente del 30-80 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 40-70 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos).

30 En otra forma de realización comprende la preparación de acuerdo con la invención (por ejemplo una emulsión acuosa) al menos un poliisocianato bloqueado de acuerdo con la fórmula (I) (por ejemplo del 10-80 por ciento en peso, preferentemente del 20-70 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 30-60 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos) y al menos un agente de acabado de hidrofobización libre de flúor, en particular libre de polímero de fluorocarbono (por ejemplo del 20-90 por ciento en peso, preferentemente del 30-80 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 40-70 por ciento en peso con respecto al contenido en sólidos). Puede indicarse que para la obtención de efectos de repulsión de aceite es forzosamente necesaria la presencia de un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización que contiene flúor y por tanto esta
35 mezcla sobre el material textil genera únicamente un efecto de repulsión de agua.

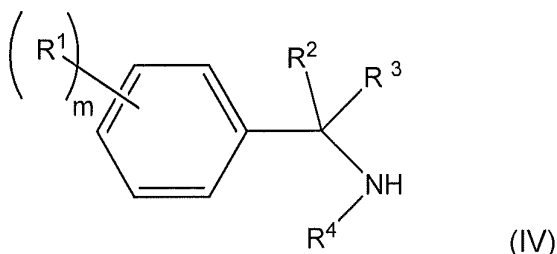
Otro objeto de la presente invención es un poliisocianato bloqueado de acuerdo con la fórmula (II)



40 donde Z, W, T, B, R¹-R⁴, m, n, o y p son tal como se ha definido anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un poliisocianato bloqueado de fórmula (II) que comprende las etapas

- 5 (i) facilitar un poliisocianato
(ii) hacer reaccionar el poliisocianato con bencilamina de fórmula (IV)



- 10 un compuesto que contiene un grupo hidrófobo y eventualmente un grupo aniónico, catiónico y/o no iónico, que contiene un átomo de hidrógeno reactivo frente a isocianato.

15 Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención en un procedimiento en un solo recipiente o mediante adición de los asociados de reacción sucesivamente. Preferentemente se dispone el poliisocianato y se añaden sucesivamente la bencilamina de fórmula (IV) y eventualmente amina(s) y/o alcohol(es) del compuesto T y/o W.

20 En una forma de realización puede realizarse la reacción en presencia de un disolvente no prótico. Se prefieren esencialmente disolventes que son útiles en la emulsión del poliisocianato bloqueado, tal como por ejemplo N-etilpirrolidona o dipropilenglicoldimetiléter. Otros disolventes adecuados son por ejemplo etilmetilcetona, metilpropilcetona, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de i-propilo, acetato de n-butilo o acetato de i-butilo. Para la aceleración de la reacción pueden usarse además catalizadores, en particular aminas terciarias, tal como por ejemplo diazabicyclooctano o carboxilatos de metal, tal como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño o tris(2-etilhexanoato) de bismuto. Siempre que esté presente, puede separarse el disolvente por destilación en otra etapa.

25 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la preparación de acuerdo con la invención. Para ello se mezclan el al menos un poliisocianato bloqueado y el al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización y eventualmente al menos un disolvente orgánico, agua o mezclas de los mismos y eventualmente al menos un tensioactivo. La mezcla se realiza mediante medios auxiliares mecánicos adecuados, tal como por ejemplo agitador, Ultraturrax, disco de disolución, homogeneizador de alta presión, de ultrasonidos u otros procedimientos de dispersión conocidos por el experto. En una forma de realización preferente se preparan emulsiones de los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención, formándose en primer lugar una pre-emulsión gruesa, cuyas gotas se reducen a continuación con ayuda de homogeneizadores de alta presión hasta obtener un tamaño de partícula pequeño. Tras la dispersión se separan de manera destilativa restos de disolventes eventualmente existentes.

35 Otro aspecto de la presente invención es un kit que comprende

- 40 (i) al menos un poliisocianato bloqueado de fórmula (I) y/o (II), tal como se ha definido anteriormente, y
(ii) al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización.

45 Otro aspecto de la presente invención es el uso de la preparación de acuerdo con la invención o del compuesto (II) de acuerdo con la invención o del kit de acuerdo con la invención para el acabado oleófilo y/o hidrófilo de estructuras planas, en particular de materiales textiles. Los materiales textiles en el sentido de la invención son en particular tejidos, géneros de punto por trama y materiales no tejidos de fibras reforzadas (*non-wovens*) de fibras nativas, tal como por ejemplo lana o algodón o fibras sintéticas, tal como por ejemplo PES, PA y fibras regeneradas o mezclas de las mismas.

50 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el acabado de estructuras planas, en particular de materiales textiles, que comprende las etapas

- (a) facilitar la preparación de acuerdo con la invención, o mezclar los componentes del kit (i) y (ii),
(b) aplicar la preparación o la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre una estructura plana; y
(c) tratar térmicamente la estructura plana.

55 La carga de la preparación o mezcla sobre la estructura plana en la etapa (b) se realiza en general con capas del 0,1-3 por ciento en peso, preferentemente del 0,1 al 2,5 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 2,0 por ciento en peso de proporción de sólidos de la preparación o bien mezcla con respecto al peso de la estructura plana que va a tratarse. Habitualmente se prepara para ello un baño en la concentración deseada. La

concentración del baño de aplicación se selecciona a este respecto de modo que resulte en cada caso la carga deseada. Al baño de aplicación pueden añadirse otros agentes de preparación. Como agentes de preparación adicionales se tienen en consideración por ejemplo productos químicos para el acabado libre de arrugas (por ejemplo compuestos de metilol de la dihidroxietilenurea o metilolmelaminéter con distintos grados de metilolización),
5 agentes ignífugos o agentes suavizantes.

La preparación o mezcla se aplica sobre la estructura plana con procedimientos convencionales conocidos por el experto, por ejemplo mediante aplicación forzada, procedimientos de extensión, pulverización, impregnación, relleno, impresión, revestimiento o foulardado.
10

En una forma de realización preferente se aplica la preparación o la mezcla de acuerdo con la invención mediante impregnación de la estructura plana en el baño de aplicación y aplastamiento posterior en el foulard.

El secado y el tratamiento térmico de la estructura plana obtenida en la etapa (b) se realiza en la etapa (c) preferentemente a temperaturas entre 130-170 °C. El tratamiento se realiza preferentemente en una ama secadora y tensora. A las temperaturas indicadas se separa el grupo protector de derivado de bencilamina y se volatiliza. El grupo isocianato reactivo producido reacciona con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato del sustrato y/o de los otros componentes, de modo que los componentes y/o el sustrato reticulan al menos parcialmente entre sí. El tratamiento térmico de la estructura plana se realiza preferentemente en de 0,5 a 10 minutos, en particular preferentemente en de 1-5 minutos. La duración del tratamiento térmico es a este respecto también dependiente de las temperaturas aplicadas.
15
20

Otro objeto de la presente invención es una estructura plana, en particular material textil, acabada de manera oleófoba y/o hidrófoba de este tipo, que puede obtenerse mediante
25

- (a) aplicación de una preparación de acuerdo con la invención o de una mezcla de los componentes del kit (i) y (ii) sobre una estructura plana, en particular material textil y
- (b) tratamiento térmico de la estructura plana.

Se encontró ahora que las preparaciones de acuerdo con la invención confieren a las estructuras planas de acuerdo con la invención una hidrofobia/oleofobia inicial excelente y muy buena permanencia de lavado. Además, la temperatura de desbloqueo de los poliisocianatos bloqueados y el punto de ebullición del agente de bloqueo (derivados de bencilamina) se encuentran comparativamente bajos, de modo que se garantiza que no permanezcan cantidades residuales de agente de bloqueo sobre el material textil. Además se menciona que los derivados de bencilamina usados como grupos protectores son además toxicológicamente inocuos.
30
35

Ejemplos

Los siguientes ejemplos explican la invención. En los ejemplos 1 a 4 se describe la preparación de los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención (dispersiones 1-4). A partir de las dispersiones se formularon preparaciones con agente de oleo- y/o hidrofobización. La tabla 1 muestra preparaciones 1-8 no de acuerdo con la invención, la tabla 2 muestra las preparaciones 9-20 de acuerdo con la invención. La aplicación de las preparaciones sobre estructuras planas textiles se realizó en un foulard de laboratorio del tipo LFV 350/2 "RFA" (empresa Benz, Suiza) con secado y tratamiento con calor posterior en una rama tensora de laboratorio del tipo TKF 15/M 350 (empresa Benz, Suiza). La determinación de la absorción de baño se realiza mediante pesada final de la muestra de prueba aprestada antes y tras la aplicación.
40
45

La comprobación de los efectos hidrófobos se realiza no inmediatamente tras la aplicación, sino sólo tras un acondicionamiento de los sustratos en la atmósfera normal durante 24 horas, para nivelar las influencias sobre estas propiedades mediante sobresecado. Las cantidades de capa así como las condiciones del tratamiento con calor están expuestas junto con los resultados de la medición de hidrofobización en las tablas 3a y 3b.
50

La repulsión de agua se sometió a estudio en las estructuras planas textiles tanto por medio del ensayo de pulverización de acuerdo con el ensayo estándar AATCC procedimiento 22 como también por medio del "ensayo de Bundesmann" esencialmente mucho más diferenciador de acuerdo con la norma DIN 53 888. La comprobación de acuerdo con el ensayo estándar AATCC procedimiento 22 se realiza mediante pulverización de agua destilada en condiciones controladas sobre el sustrato textil que va a someterse a prueba y posterior comparación visual del patrón de humectación con respecto a imágenes de un estándar de evaluación expuesto en el procedimiento de ensayo. Los valores numéricos indicados se refieren a este respecto al aspecto de la superficie tras la pulverización del agua y tienen el siguiente significado:
55
60

- 100= ninguna adherencia de gotas de agua o ninguna humectación de la superficie superior
- 90= adherencia aislada de gotas de agua o humectación de la superficie superior
- 80= humectación de la superficie superior en los puntos de incidencia del agua
- 70= humectación parcial de toda la superficie superior
- 50= humectación completa de toda la superficie superior

0= humectación completa de toda la superficie superior y la superficie inferior (humectación completa).

En el "ensayo de Bundesmann" esencialmente mucho más diferenciador de acuerdo con la norma DIN 53 888 se expone el sustrato textil que va a someterse a prueba a la acción de una lluvia artificial definida y se determina la cantidad de agua en porcentaje absorbida tras un determinado periodo. En las tablas 3a y 3b está caracterizada la cantidad de agua absorbida como "absorción de agua". Además para la evaluación se recurre al efecto de escurrimiento en perlas del agua caracterizado en las tablas 3a y 3b como "efecto de escurrimiento en perlas". Esto se evalúa mediante comparación visual de las muestras de ensayo calculadas con imágenes expuestas en las instrucciones de la norma según 5 notas, que son tal como se define a continuación:

Nota 5= pequeñas gotas escurren en perlas de manera activa
 Nota 4= formación de gotas más grandes
 Nota 3= quedan colgadas gotas en algunos puntos en la muestra de medición
 Nota 2= muestra de medición parcialmente humectada de manera incipiente
 Nota 1= muestra de medición humectada de manera incipiente o bien de manera completa en toda la superficie

Para comprobar la estabilidad de la estructura plana aprestada frente a procesos de lavado, se lavaron las muestras de ensayo de acuerdo con la norma EN ISO 6330:2000 a 60 °C y se secaron a 70 °C en una secadora.

Para la determinación del amarilleado se midieron los tejidos de algodón acabados (véase tabla 3a) en el aparato medidor del grado de blancura "texflash 2000" de la empresa "datacolor internacional" (Suiza) según Ganz-Griesser.

Se usaron los siguientes productos que pueden obtenerse comercialmente:

Ruco-Guard TIE: contenido en sólidos: 25 %, emulsión acuosa de un poliisocianato aromático bloqueado con butanona-oxima; Rudolf GmbH

Cassurit FF fl.: contenido en sólidos: 40 %, emulsión acuosa de un poliisocianato alifático bloqueado con 3,5-dimetilpirazol; Clariant

Ruco-Guard AFB6 conc.: contenido en sólidos: 27 %, emulsión acuosa de un agente de oleo- y hidrofobización a base de un polímero de fluorocarbono que contiene metacrilato de 2-(perfluorohexil)etilo, Rudolf GmbH

Ruco-Dry ECO: contenido en sólidos: 20 %, emulsión acuosa de un agente de hidrofobización libre de polímero de fluorocarbono; Rudolf GmbH

Aduxol MPEG 750: polietilenglicolmonometiléter M = aprox. 750 g/mol; Schärer und Schläfer AG

Aduxol MPEG 550: polietilenglicolmonometiléter M = aprox. 750 g/mol; Schärer und Schläfer AG

Desmodur N 3300: poliisocianato alifático (trímero de hexametilendiisocianato); Bayer Material Science

Desmodur N 3200: poliisocianato alifático (hexametilendiisocianato-biuret); Bayer Material Science

Tolonate IDT 70 B: poliisocianato alifático (trímero de isoforondiisocianato); Bayer Material Science

Lutensol TO 129: isotridecanol 12 OE; BASF

Arquad T 50: cloruro de sebotrimetilamonio,

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención: dispersión acuosa de un poliisocianato bloqueado con terc-butilbencilamina; DISPERSIÓN 1

En un matraz de tres cuellos, equipado con refrigerador con reflujo, agitador regulable y termómetro interno se disuelven 65,0 g (337,2 mmol de NCO) de Desmodur N3300 bajo gas protector en 60,0 g de dipropilenglicoldimetiléter. Se añaden ahora 0,24 g de diazabiciclooctano y 4,85 g (18,0 mmol) de alcohol estearílico. La mezcla de reacción se agita durante 30 min a 55 °C. A continuación se añaden 10,0 g (13,3 mmol) de Aduxol MPEG 750 y 0,14 g (7,8 mmol) de agua a la mezcla de reacción. Tras 1 h a 55 °C se llevan a reacción los grupos NCO que quedan con 47,0 g (287,8 mol) de terc-butilbencilamina. A través de espectroscopía IR se controla si se ha completado la reacción.

Ahora se añaden 6,96 g de Lutensol TO 129 y 1,41 g de ácido acético al 60 %. Con fuerte agitación se añaden a 50 °C en pequeñas porciones 330 g de agua dest., produciéndose una emulsión finamente dividida con un contenido en sólidos de aprox. el 25 %.

**Ejemplo 2 de acuerdo con la invención: dispersión acuosa de un poliisocianato bloqueado con terc-butilbencilamina;
DISPERSIÓN 2**

5 En un matraz de tres cuellos, equipado con refrigerador con reflujo, agitador regulable y termómetro interno se disuelven 71,0 g (207,9 mmol de NCO) de Tolonate IDT 70 B bajo gas protector en 60 g de acetato de isopropilo. Se añaden ahora 0,1 g de diazabicyclooctano, 4,0 g (12,3 mmol) de alcohol behenílico y 29,50 g (180,6 mmol) de terc-butilbencilamina. La mezcla de reacción se agita durante 30 min a 75 °C. A continuación se añaden 1,0 g (8,5 mmol) de 1,6-hexanodiol a la mezcla de reacción. Tras 1 h a 75 °C se controla a través de espectroscopía IR si se ha
10 realizado completamente la reacción. Si este es el caso se enfría hasta 65 °C.

En un vaso de precipitados separado se disuelven 5,0 g de Lutensol TO 12 y 3,0 g de Arquad T 50 a 65 °C en 270 g de agua dest.

15 Con fuerte agitación con un Ultra-Turrax se añade la mezcla de reacción caliente lentamente a la solución acuosa de emulsionante, produciéndose una emulsión previa gruesa. Ésta se homogeneiza ahora a 65 °C en el homogeneizador de alta presión con 300 - 500 bar. A continuación se separa el disolvente de manera destilativa a vacío en un rotavapor. Eventualmente se ajusta el valor de pH de la emulsión obtenida con ácido acético (60 %) hasta 5 - 7, la emulsión blanca obtenida se filtra a través de un filtro con 20 micrómetros y se ajusta con agua hasta
20 obtener un contenido en sólidos de aprox. el 25 %.

**Ejemplo 3 de acuerdo con la invención: dispersión acuosa de un poliisocianato bloqueado con terc-butilbencilamina;
DISPERSIÓN 3**

25 En un matraz de tres cuellos, equipado con refrigerador con reflujo, agitador regulable y termómetro interno se disuelven 45,0 g (246,3 mmol de NCO) de Desmodur N 3200 bajo gas protector en 83 g de acetato de isopropilo. Se añaden ahora 0,1 g de diazabicyclooctano, 3,5 g (18,8 mmol) de alcohol laurílico y 34,50 g (211,3 mmol) de terc-butilbencilamina. La mezcla de reacción se agita durante 30 min a 75 °C. A continuación se añaden 1,00 g (8,5 mmol) de 1,6-hexanodiol a la mezcla de reacción. Tras 1 h a 75 °C se controla a través de espectroscopía IR si se ha
30 realizado completamente la reacción. Si este es el caso se enfría hasta 65 °C.

En un vaso de precipitados separado se disuelven 3,0 g de Lutensol TO 129 y 5,0 g de Arquad T 50 a 65 °C en 400 g de agua dest.

35 Con fuerte agitación con un Ultra-Turrax se añade la mezcla de reacción caliente lentamente a la solución acuosa de emulsionante, produciéndose una emulsión previa gruesa. Ésta se homogeneiza ahora a 65 °C en el homogeneizador de alta presión con 300 - 500 bar. A continuación se separa el disolvente de manera destilativa a vacío en un rotavapor. Eventualmente se ajusta el valor de pH de la emulsión obtenida con ácido acético al 60 % hasta 5 - 7, la emulsión blanca obtenida se filtra a través de un filtro con 20 micrómetros y se ajusta con agua hasta
40 obtener un contenido en sólidos de aprox. el 25 %.

**Ejemplo 4 de acuerdo con la invención: dispersión acuosa de un poliisocianato bloqueado con terc-butilbencilamina;
dispersión 4**

45 En un matraz de tres cuellos, equipado con refrigerador con reflujo, agitador regulable y termómetro interno se disuelven 65,0 g (337,2 mmol de NCO) de Desmodur N3300 bajo gas protector en 100,0 g de acetona. Se añaden ahora 0,24 g de diazabicyclooctano y 5,9 g (31,7 mmol) de alcohol laurílico. La mezcla de reacción se agita durante
50 30 min a 55 °C. A continuación se añaden 7,9 g (14,4 mmol) de Aduxol MPEG 550 y 0,14 g (7,8 mmol) de agua a la mezcla de reacción. Tras 1 h a 55 °C se llevan a reacción los grupos NCO que quedan con 45,0 g (275,6 mol) de terc-butilbencilamina. A través de espectroscopía IR se controla si se ha completado la reacción. La acetona se separa por destilación, quedando una masa viscosa a la que se añaden 6,96 g de Lutensol TO 129 y 1,41 g de ácido acético (60 %). Con fuerte agitación se añaden ahora 290 g de agua dest. a 50 °C en pequeñas porciones. Se
55 produce una emulsión finamente dividida con un contenido en sólidos de aprox. el 25 %.

Tabla 1: preparaciones 1-8 no de acuerdo con la invención

	Preparación 1 no de acuerdo con la invención	Preparación 2 no de acuerdo con la invención	Preparación 3 no de acuerdo con la invención	Preparación 4 no de acuerdo con la invención	Preparación 5 no de acuerdo con la invención	Preparación 6 no de acuerdo con la invención	Preparación 7 no de acuerdo con la invención	Preparación 8 no de acuerdo con la invención
Ruco-Guard TIE	34 %		25 %		34 %			
Cassurit FF fl.		21 %		16 %		21 %		
Ruco-Guard AFB6 conc.	66 %	66 %	50 %	50 %			100 %	
Ruco-Dry ECO			25 %	25 %	66 %	66 %		100 %
Agua dest.		13 %		9 %		13 %		
TOTAL	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Tabla 2: preparaciones 9-20 de acuerdo con la invención

	Preparación 9 de acuerdo con la invención	Preparación 10 de acuerdo con la invención	Preparación 11 de acuerdo con la invención	Preparación 12 de acuerdo con la invención	Preparación 13 de acuerdo con la invención	Preparación 14 de acuerdo con la invención	Preparación 15 de acuerdo con la invención	Preparación 16 de acuerdo con la invención	Preparación 17 de acuerdo con la invención	Preparación 18 de acuerdo con la invención	Preparación 19 de acuerdo con la invención	Preparación 20 de acuerdo con la invención
Ruco-Guard AFB6 conc.	66 %	66 %	66 %	66 %	50 %	50 %	50 %	50 %				
Ruco-Dry ECO					25 %	25 %	25 %	25 %	66 %	66 %	66 %	66 %
Dispersión 1	34 %				25 %				34 %			
Dispersión 2		34 %				25 %				34 %		
Dispersión 3			34 %				25 %				34 %	
Dispersión 4				34 %				25 %				34 %
Agua dest.												
TOTAL	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Tabla 3a: aplicaciones forzadas sobre popelina de algodón, blanca, 155 g/m²

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	No tratado		
Original	Preparación de acuerdo con la tabla 1 y tabla 2	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	Ningún efecto	
	Ensayo estándar AATCC procedimiento 22	5	4	4	3	3	3	n.d.	5	5	5	5	5	4	4	5	5	3	3	5	5		
	Norma DIN 53 888 efecto de escurrimiento en perlas	13	19	17	24	22	24	20	n.d.	14	16	15	13	15	14	100	14	25	23	15	15		
	Norma DIN 53 888 absorción de agua en %	5	5	5	4	0	0	4	0	6	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0		
	Ensayo estándar AATCC procedimiento 118	198	219	199	216	200	215	219	217	221	217	215	218	219	217	214	215	219	219	215	216	215	215
	Grado de blancura (Ganz-Griesser)	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Tras 3 x lavados a 60 °C*	Ensayo estándar AATCC procedimiento 22	4	3	3	1	1	1	n.d.	5	4	4	5	5	4	4	5	5	3	3	4	4		
	Norma DIN 53 888 efecto de escurrimiento en perlas	19	22	23	36	34	41	39	n.d.	16	19	15	18	19	22	16	18	27	25	19	19		
	Norma DIN 53 888 absorción de agua en %	4	4	3	3	0	0	3	0	5	5	4	4	4	5	4	5	0	0	0	0		
	Ensayo estándar AATCC procedimiento 118	4	4	3	3	0	0	3	0	5	5	4	5	4	5	4	5	0	0	0	0		

* = de acuerdo con la norma EN ISO 6330:2000; # = no de acuerdo con la invención; n.d.= no determinado; cantidad de uso de preparación: 40 g/l de agua; absorción de baño: 80 %; secado y condensación: 2 minutos a 150 °C

Tabla 3b: aplicación forzada sobre tejido de poliéster, beige, 90 g/m²

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	No tratado
Preparación (Z) de acuerdo con la tabla 1 y tabla 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	Ningún efecto
Ensayo estándar AATCC procedimiento 22	5	5	5	4	4	4	3	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
Norma DIN 53 888 efecto de escurrimiento en perlas	3	5	6	10	12	9	21	37	2	2	3	2	3	4	6	3	3	11	7	3	
Norma DIN 53 888 absorción de agua en %	5	5	5	4	0	0	4	0	6	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	
Ensayo estándar AATCC procedimiento 118	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Ensayo estándar AATCC procedimiento 22	5	5	5	4	4	3	3	n.d.	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	
Norma DIN 53 888 efecto de escurrimiento en perlas	8	8	10	15	13	20	22	n.d.	1	1	1	1	1	3	5	1	2	3	5	2	
Norma DIN 53 888 absorción de agua en %	5	5	5	4	0	0	4	0	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	
Ensayo estándar AATCC procedimiento 118	5	5	5	4	0	0	4	0	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	
Original																					
Tras 3 x lavados a 60 °C*																					

* = de acuerdo con la norma EN ISO 6330:2000; # = no de acuerdo con la invención; n.d.= no determinado; cantidad de uso de preparación: 40 g/l de agua; absorción de humedad: 60 %; secado y condensación: 2 minutos a 150 °C

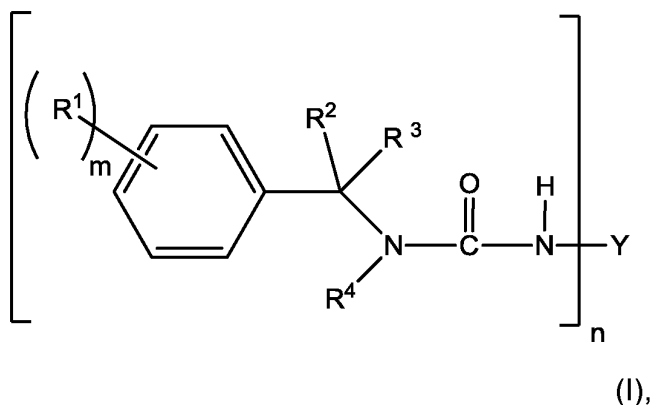
5 A partir de la tabla 3a/3b se distingue que los agentes de oleo- y/o hidrofobización sin la adición de un poliisocianato bloqueado muestran tanto en algodón como también en poliéster un nivel de efecto inicial moderado (véase tabla 3a/3b preparación 7 y 8 no de acuerdo con la invención). Mediante la adición de un poliisocianato aromático bloqueado con butanona-oxima (RUCO-GUARD TIE) es buena la oleo- y/o hidrofobia tanto en las muestras primarias como también en las muestras lavadas (preparaciones 1, 3 y 5 no de acuerdo con la invención). Sin embargo si se observa el grado de blancura de los tejidos de algodón acabados, entonces puede determinarse en estas preparaciones un claro empeoramiento. Por consiguiente, estas preparaciones no son adecuadas para artículos blancos y claros. Los poliisocianatos bloqueados con dimetilpirazol alternativos (Cassurit FF fl.) conducen en las preparaciones no de acuerdo con la invención a una mejora de la oleo- y o hidrofobia en el tejido primario, sin embargo no es satisfactoria la permanencia de lavado con las condiciones de secado seleccionadas.

10 Las preparaciones 9 - 20 de acuerdo con la invención muestran en algodón y poliéster un excelente nivel de efecto inicial. Los materiales textiles acabados con las preparaciones de acuerdo con la invención tienen también tras varios lavados aún efectos de repulsión de aceite y/o agua muy buenos. En comparación con los poliisocianatos bloqueados con butanona-oxima y dimetilpirazol usados en el estado de la técnica, se consiguen muy buenos resultados con las preparaciones de acuerdo con la invención ya a temperaturas de secado moderadas. Además son las muestras de acuerdo con la invención toxicológicamente inocuas y no muestran amarilleado.

REIVINDICACIONES

1. Preparación que contiene

- 5 (i) al menos un poliisocianato bloqueado de fórmula (I)

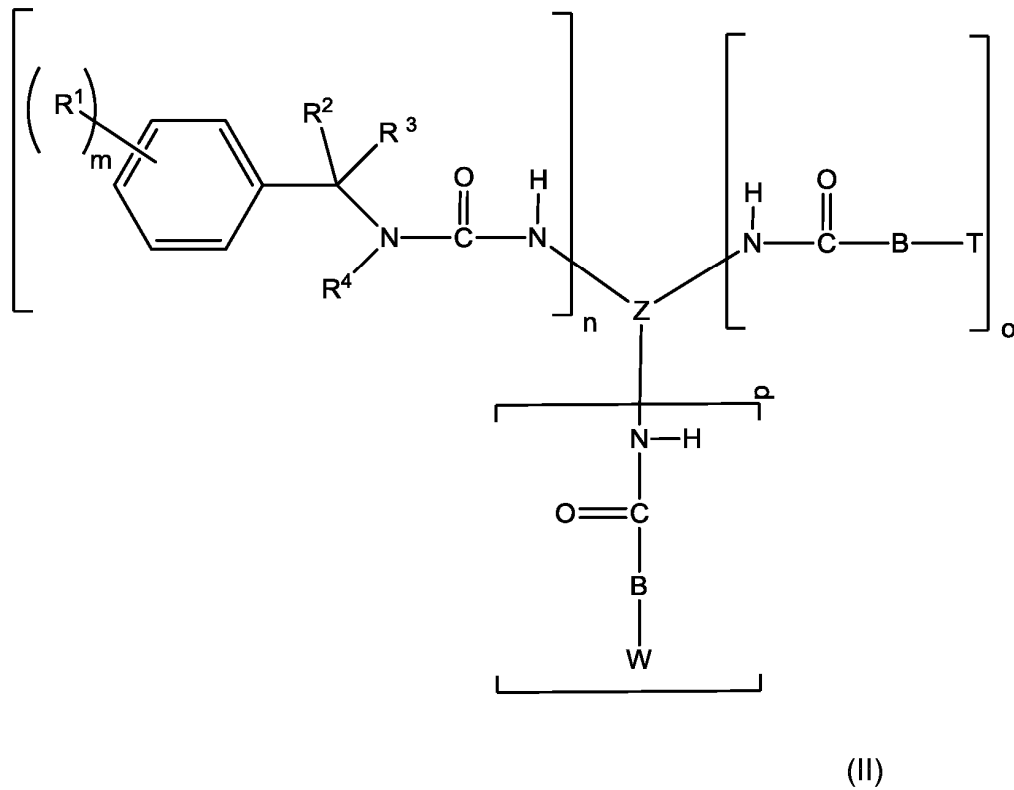


10 donde

- 10 R^1 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
 R^2 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
 R^3 independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6-C_{10} , preferentemente hidrógeno,
 R^4 independientemente entre sí es alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_6-C_{10} o aralquilo C_7-C_{14} , preferentemente
 15 metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, muy preferentemente terc-butilo,
 m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3, 4 o 5,
 n es un número de 2 a 10, preferentemente de 2 a 8, muy preferentemente de 2 a 6, e
 Y es un resto de un poliisocianato, que está sustituido con un grupo hidrófobo y eventualmente un grupo
 20 aniónico, catiónico y/o no iónico, donde el grupo hidrófobo es un resto de hidrocarburo lineal, cíclico o
 ramificado, saturado o al menos parcialmente insaturado con 8-24 átomos de carbono; y

- (ii) al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización.

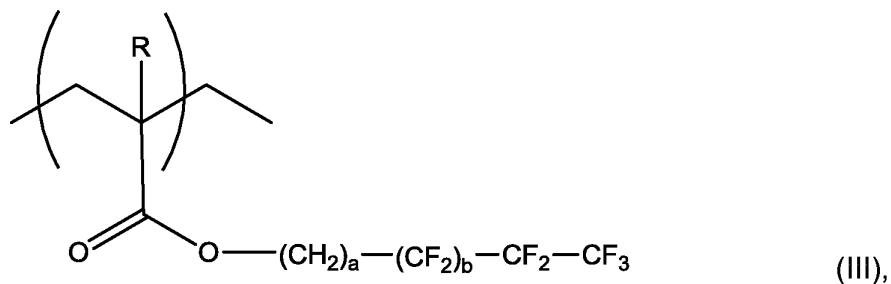
- 25 2. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso H y R^4 es terc-butilo.
- 30 3. Preparación según la reivindicación 1 o 2, donde el resto poliisocianato Y es un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático y/o aromático con 6-200 átomos de carbono, que contiene eventualmente al menos un grupo uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, isocianurato, carbodiimida, iminoxadiazindiona y/o uretonimina.
4. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el grupo hidrófobo y/o aniónico, catiónico y/o no iónico está unido a través de un grupo uretano y/o a través de un grupo urea al resto del poliisocianato.
- 35 5. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el grupo aniónico comprende un carboxilato y/o un sulfonato y el grupo catiónico comprende un ión amonio cuaternario.
6. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el grupo no iónico comprende un poli(óxido de alquileo) con un peso molecular promediado en peso de 200 - 2000 g/mol, preferentemente de 400 - 1000 g/mol.
- 40 7. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el poliisocianato bloqueado presenta la fórmula (II)



donde

- 5 Z es un resto de un poliisocianato,
 T es un grupo hidrófobo,
 W es un grupo catiónico, aniónico y/o no iónico,
 B es -O- y/o -NH-
 o es de 0,1 de 4, preferentemente 0,1-1,
 10 p es de 0 a 1, preferentemente 0,1-0,5, y
 R¹ a R⁴, m, n, son tal como se ha definido anteriormente.

8. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de acabado de oleofobización y/o hidrofobización comprende al menos un polímero de fluorocarbono, que comprende preferentemente al menos una
 15 unidad de repetición de fórmula (III)



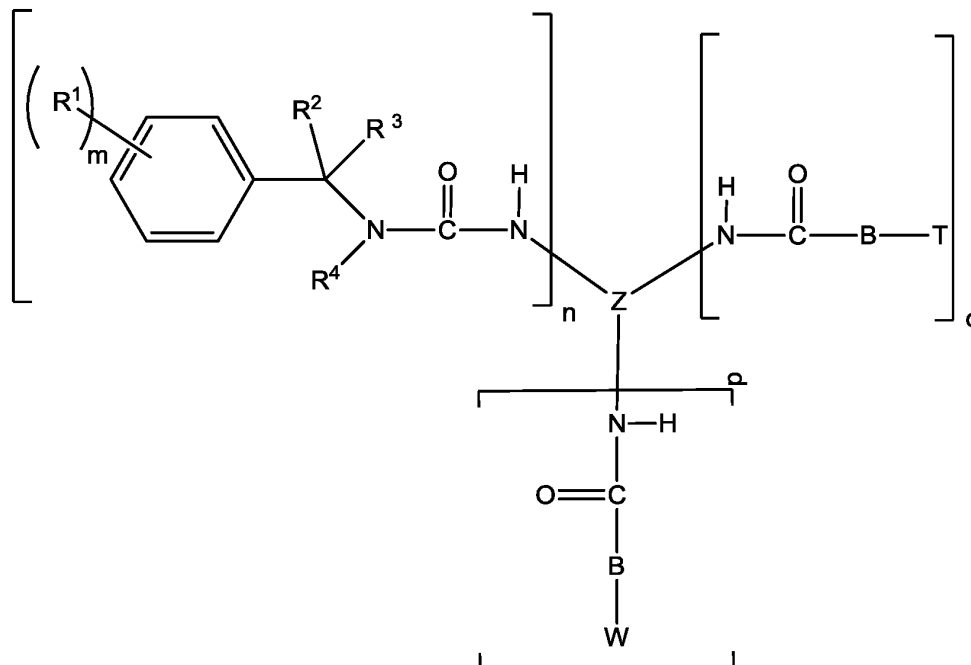
donde

- 20 R es H o CH₃,
 a es un número entero entre 0-6, preferentemente 2 y
 b es un número entero entre 0-6, preferentemente 4.
- 25 9. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de acabado de hidrofobización está libre de flúor y contiene preferentemente cera, poli(met)acrilato, poliuretano, melamina modificada con ácido graso, organopolisiloxano, sal de metal de ácidos grasos, productos de condensación de ácidos grasos o mezclas de los mismos.

10. Preparación según una de las reivindicaciones anteriores, donde la preparación comprende además al menos un disolvente orgánico, agua o mezclas de los mismos.

11. Poliisocianato bloqueado de fórmula (II)

5



(II),

donde Z, W, T, B, R¹ a R⁴, m, n, o y p son tal como se ha definido anteriormente, donde el grupo hidrófobo T es un resto de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, saturado o al menos parcialmente insaturado con 8-24 átomos de carbono.

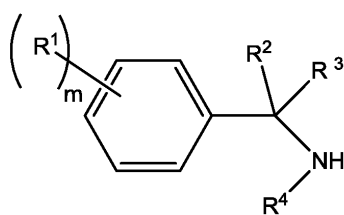
10

12. Procedimiento para la preparación de un poliisocianato bloqueado de fórmula (II) que comprende las etapas:

(i) facilitar un poliisocianato

(ii) hacer reaccionar el poliisocianato con bencilamina de fórmula (IV)

15



(IV),

donde

20

R¹ independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₆-C₁₀, preferentemente hidrógeno, R² independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₆-C₁₀, preferentemente hidrógeno, R³ independientemente entre sí es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₆-C₁₀, preferentemente hidrógeno, R⁴ independientemente entre sí es alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₆-C₁₀ o aralquilo C₇-C₁₄, preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, muy preferentemente terc-butilo, m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3, 4 o 5,

25

un compuesto que contiene un grupo hidrófobo y eventualmente un grupo aniónico, catiónico y/o no iónico, que contiene un átomo de hidrógeno reactivo frente a isocianato, donde el grupo hidrófobo es un resto de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, saturado o al menos parcialmente insaturado con 8-24 átomos de carbono.

30

13. Kit que comprende

- 5 (i) al menos un poliisocianato bloqueado de fórmula (I) y/o (II) tal como se define en una de las reivindicaciones 1-7 u 11, y
(ii) al menos un agente de acabado de oleofobización y/o de hidrofobización tal como se define en una de las reivindicaciones 8 o 9.

10 14. Uso de una preparación según una de las reivindicaciones 1-10, de un compuesto según la reivindicación 11 o de un kit según la reivindicación 13 para el acabado oleóforo y/o hidrófobo de estructuras planas, en particular de materiales textiles.

15. Procedimiento para el acabado de estructuras planas, en particular de materiales textiles, que comprende las etapas:

- 15 (a) facilitar una preparación según una de las reivindicaciones 1-10 o mezclar los componentes del kit (i) y (ii) de acuerdo con la reivindicación 13;
(b) aplicar la preparación o la mezcla obtenida en la etapa (a) sobre una estructura plana; y
(c) tratar térmicamente la estructura plana.

20 16. Estructura plana acabada de manera oleófoba y/o hidrófoba, en particular material textil, que puede obtenerse mediante

- 25 (i) aplicación de una preparación según una de las reivindicaciones 1-10 o de una mezcla de los componentes del kit (i) y (ii) de acuerdo con la reivindicación 13 sobre una estructura plana, en particular material textil; y
(ii) tratamiento térmico de la estructura plana.