

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 551**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66	(2006.01)	D06P 5/30	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)	C09D 11/102	(2014.01)
C08G 18/10	(2006.01)	D06P 1/44	(2006.01)
C08G 18/34	(2006.01)	D06P 1/52	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C09D 11/322	(2014.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2017 PCT/EP2017/050811**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125354**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017 E 17702014 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3405507**

54 Título: **Aglutinante para tintas acuosas para impresión por chorro de tinta**

30 Prioridad:

18.01.2016 IT UB20160277

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

23.02.2021

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**COGET, KARINE;
GALLO, THOMAS;
ESPOSITO, SIMONA;
MARIANI, LORENZA;
NAPPA, ALAN;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 807 551 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

5 Aglutinante para tintas acuosas para impresión por chorro de tinta

Descripción

10 CAMPO DE LA INVENCION

15 La presente invención se trata de a un aglutinante para su uso en tintas acuosas para la impresión por chorro de tinta que comprenden pigmentos dispersos. El aglutinante es un poliuretano carboxilado que tiene un número controlado de grupos isocianato bloqueados que se desbloquean tras el tratamiento térmico posterior a la impresión. Las tintas acuosas para la impresión por chorro de tinta de pigmentos que contienen el aglutinante de la presente invención son especialmente adecuadas para la impresión textil por chorro de tinta.

20 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

25 Las tintas acuosas para la impresión textil pueden comprender pigmentos dispersos (tintas de pigmento) o colorantes solubles en agua.

Los pigmentos ofrecen varias ventajas sobre los colorantes solubles en agua, principalmente porque no dependen de la fibra, limitan la formación de aguas residuales y generalmente tienen una mayor resistencia a la luz y al agua y un mejor rendimiento del color. Como consecuencia, el uso de pigmentos es el principal método de coloración en la serigrafía textil convencional.

30 Por otro lado, en la impresión textil de impresión por inyección de chorro de tinta recientemente desarrollada, el volumen de tintas pigmentadas no supera el dos por ciento del mercado total.

35 Las razones de lo anterior se encuentran en los serios obstáculos técnicos que se encuentran para obtener tintas de pigmento que satisfagan tanto el rendimiento del color y la solidez como los requisitos físico-químicos necesarios para el mecanismo de trabajo de las máquinas de impresión por inyección de tinta.

40 La selección de un aglutinante adecuado para fijar las partículas de pigmento al sustrato es uno de los principales problemas encontrados en la formulación de tintas de pigmento para inyección de tinta textil.

Si bien la reproducción cromática de las tintas de inyección depende principalmente de la calidad y la concentración de los pigmentos, el rendimiento de la solidez generalmente depende del aglutinante; la elección de un aglutinante también es crítica debido a su tendencia a formar películas o producir depósitos sólidos dentro de la máquina de impresión por inyección de tinta, lo cual es altamente indeseable.

45 Una cierta cantidad de pigmento es necesaria para una buena reproducción del color, mientras que una cantidad relacionada de aglutinante es necesaria para fijar adecuadamente el pigmento a la fibra y tener una buena solidez.

50 Sin embargo, la adición de pigmentos y aditivos químicos a la tinta, como el aglutinante, puede aumentar la viscosidad de la tinta en la medida en que sea difícil inyectar la tinta desde los pequeños orificios en un cabezal de impresión de inyección de tinta. Por lo tanto, una tinta de pigmento con un alto nivel de color generalmente contiene menos aglutinante y, por lo tanto, tiene una menor resistencia al lavado. Por otro lado, las tintas pigmentadas con buena resistencia al lavado generalmente no satisfacen los requisitos de reproducción cromática.

55 Además, la impresión por chorro de tinta con tintas pigmentadas sufre los problemas de obstrucción en la boquilla fina del cabezal de impresión por chorro de tinta y la posible aparición de precipitaciones y floculación del pigmento en la tinta relacionadas con el tiempo. Otros problemas incluyen la posibilidad de formación de una película en la punta de la boquilla del cabezal de impresión por chorro de tinta debido a la filmación del aglutinante durante el procesamiento con la consiguiente obstrucción de la boquilla.

60 Muchos aglutinantes para tintas de inyección de pigmentos para textiles se han descrito en la bibliografía de patentes, a modo de ejemplo en los documentos WO 2005/113692, US 2013/0196124 y US 2015/0159031.

65 El documento WO 2005/113692 describe una tinta de inyección que incluye un aglutinante que comprende un polímero de poliuretano de poliéter. El aglutinante tiene grupos de la fórmula $-NH-CO-X^n$, donde X es un grupo aniónico de solubilización en agua, típicamente SO_3^- , y n es 1,2 ó 3. Estos grupos también se conocen como aductos de bisulfito y se sabe por el documento US 3,898,197 que son isocianatos bloqueados dependientes del pH.

5 El documento US 2013/0196124 describe una tinta de chorro de tinta acuosa útil para imprimir en sustratos de gran formato y textiles que incluye polímeros de uretano o dispersión de prepolímero en agua. Los ejemplos presentados para ilustrar la invención incluyen polímeros de uretano aniónicos obtenidos extendiendo prepolímeros terminados en -NCO con diaminas.

10 El documento US 2015/0159031 describe tintas acuosas para impresión por chorro de tinta que comprenden una resina de uretano como aglutinante que tiene una unidad derivada de un poliéter polioli y en donde la relación molar de enlaces uretano / enlaces urea es 80,0 / 20,0 ó más.

15 El documento WO 2011/063190 describe una dispersión acuosa de pigmento que comprende un colorante y un dispersante de poliuretano, en el que el dispersante de poliuretano comprende un polímero que tiene: (a) un resto dispersante acuoso, y (b) un resto reticulable que está reticulado con un agente reticulante. Las dispersiones acuosas de pigmentos son útiles para la preparación de tinta de chorro de tinta para impresión textil.

20 A pesar de las soluciones técnicas ofrecidas por las solicitudes de patentes anteriores, todavía existe la necesidad de un aglutinante que pueda proporcionar una composición de tinta acuosa para impresión por chorro de tinta de baja viscosidad, adecuada para impresión textil, que satisfaga los requisitos de rendimiento y firmeza del color y cumpla con los requisitos físicos y químicos para los cabezales de impresión de baja viscosidad, que, en la actualidad, generalmente requieren de tintas con una viscosidad inferior a 6 mPa*s.

25 Los inventores ahora han descubierto que los objetivos anteriores se logran mediante un aglutinante que es un poliuretano carboxilado bloqueado específico que es activable (desbloqueable) después de la impresión mediante un tratamiento térmico a temperaturas convencionales.

El poliuretano carboxilado bloqueado útil se prepara haciendo reaccionar diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con dioles, al menos uno de los cuales comprende un grupo de ácido carboxílico, en una relación molar específica, y bloqueando todos, o una parte, de los grupos -NCO agentes bloqueantes térmicamente desbloqueables.

30 Ventajosamente, el uso del aglutinante según la invención no requiere la presencia conjunta en la tinta para impresión por chorro de tinta de agentes de reticulación o de un agente polimérico adicional formador de película.

35 Las tintas acuosas de pigmento para impresión por chorro de tinta que comprenden el aglutinante anterior tienen baja viscosidad y larga vida útil; son adecuados para ser impresos sobre varios textiles y pasar a través de un tratamiento de calentamiento convencional a aproximadamente 120 a 170 °C para formar una película protectora permanente.

40 SUMARIO DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención es un poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 45 a. hacer reaccionar
- i) al menos un diisocianato alifático o cicloalifático,
 - 50 ii) al menos un diol que tiene un peso molecular de 500 a 5000 daltons seleccionados del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster, dioles de policarbonato, dioles de poliesteramida, dioles de politioéter, dioles de poliactal, dioles de polivinilo y dioles de polisiloxano,
 - 55 iii) al menos un diol que tiene un grupo ácido carboxílico,

la relación entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles está entre 1,2 y 2, para formar un intermediario terminado en -NCO;

- 60 b. hacer reaccionar el intermediario terminado con -NCO con uno o más agentes bloqueantes de -NCO seleccionados del grupo que consiste en pirazoles y, opcionalmente, con un alcohol monofuncional o con una monoamina primaria o secundaria o con una mezcla de los mismos, para formar un poliuretano carboxilado que tiene isocianato bloqueado grupos;

- 65 c. opcionalmente dispersar el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados en agua a una concentración entre 15 y 60% en peso,

siempre que en la etapa b) al menos el 40% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se

hagan reaccionar con el agente bloqueante y hasta el 60% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hagan reaccionar con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos.

5 En otro aspecto, la invención es una tinta acuosa para impresión por chorro de tinta que comprende pigmentos dispersos y un aglutinante que es un poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos mediante un procedimiento que comprende los siguientes etapas:

10 a. hacer reaccionar

i) al menos un diisocianato alifático o cicloalifático,

15 ii) al menos un diol que tiene un peso molecular de 500 a 5000 daltons seleccionados del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster, dioles de policarbonato, dioles de poliesteramida, dioles de politioéter, dioles de poliactal, dioles de polivinilo y dioles de polisiloxano,

iii) al menos un diol que tiene un grupo ácido carboxílico,

20 la relación entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles está entre 1,2 y 2, para formar un intermediario terminado en -NCO;

25 b. hacer reaccionar el intermediario terminado con -NCO con uno o más agentes bloqueantes de -NCO seleccionados del grupo que consiste en pirazoles y, opcionalmente, con un alcohol monofuncional o con una monoamina primaria o secundaria o con una mezcla de los mismos, para formar un poliuretano carboxilado que tiene isocianato bloqueado grupos;

30 c. opcionalmente dispersar el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados en agua a una concentración entre 15 y 60% en peso

35 siempre que en la etapa b) al menos el 40% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hagan reaccionar con el agente bloqueante y hasta el 60% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hagan reaccionar con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos.

En otro aspecto más, la invención es un método para imprimir textiles mediante impresión por inyección de chorro de tinta que comprende las siguientes etapas:

40 i. una o más de las tintas acuosas para impresión por chorro de tinta de la invención, descritas anteriormente, se inyectan sobre un sustrato textil mediante una impresora de inyección de tinta;

ii) el sustrato textil se calienta a temperaturas de 120 °C a 170 °C durante 1 a 10 minutos.

45 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

50 El poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados que está contenido en las tintas acuosas para impresión por chorro de tinta se obtiene mediante el proceso descrito por las etapas específicas de a) a b) y opcionalmente c).

55 Ejemplos de diisocianato alifático o cicloalifático que se pueden usar en la etapa a) son diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (HMDI), 1,5-diisocianato de 2-metil pentano, diisocianato de 2,4-tolueno hidrogenado, diisocianato de 2,6 tolueno hidrogenado, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1- metilciclohexilo (IMCI) y mezclas de los mismos.

Los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos preferidos son diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano.

60 Los diisocianatos más preferidos son el diisocianato de 1,6-hexametileno y el diisocianato de isoforona.

65 En la etapa a), los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos se hacen reaccionar con al menos un diol ii) seleccionado del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster, dioles de policarbonato, dioles de poliesteramida, dioles de politioéter, dioles de poliactal, dioles de polivinilo y dioles de polisiloxano.

El diol ii) tiene un peso molecular (PM) de 500 a 5000 daltons, preferiblemente de 500 a 2000 daltons, según se determina a partir del índice de hidroxilos del diol.

Preferiblemente, en la etapa a), los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos se hacen reaccionar con al menos un diol ii) seleccionado del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster y dioles de policarbonato, más preferiblemente con al menos un diol ii) seleccionado del grupo de dioles de poliéter y dioles de poliéster; lo más preferiblemente, el diol ii) es un diol de poliéster que tiene un peso molecular de 500 a 5000 daltons.

Los dioles de poliéter útiles incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de óxidos cíclicos, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Los dioles de poliéter especialmente útiles incluyen diol de polioxipropileno, diol de poli(oxietileno-oxipropileno) y poli(tetrametilenglicol). El poliéter diol preferido es poli(tetrametilenglicol). Los dioles de policarbonato son los obtenidos, por ejemplo, haciendo reaccionar derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo o fosgeno, y dioles.

Los dioles adecuados incluyen etilenglicol, 1,2 y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol y mezclas de los mismos, como mezclas de 1,6-hexanodiol y 1,5-pentanodiol o de 1,6-hexanodiol y neopentilglicol.

El diol de policarbonato preferido es el policarbonato de 1,6-hexanodiol.

Los dioles de poliéster son los obtenidos, por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos, o posiblemente los anhídridos o ésteres metílicos correspondientes, con dioles, opcionalmente en presencia de catalizadores de esterificación conocidos.

Los ejemplos de ácidos o anhídridos adecuados incluyen ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico, ácido sebácico, ácidos azelaicos, los diversos ácidos grasos diméricos disponibles comercialmente en forma saturada (hidrogenada) o insaturada, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido hexahidroftálico; se prefieren ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico, ácido sebácico y ácidos azelaicos. Los dioles adecuados para la preparación del poliéster diol son los mencionados anteriormente para la preparación de los dioles de policarbonato.

Otros dioles de poliéster útiles son los que se pueden obtener de la polimerización iniciada con diol de ácidos hidroxicarboxílicos que contienen de 2 a 26, y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, o una lactona de los mismos. Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden ser saturados o insaturados, lineales o ramificados. Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son ácido glicólico, ácido láctico, ácido 5-hidroxicaproico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico y 4-ácido hidroxidecanoico. Ejemplos de lactonas adecuadas son β -propiolactona, y δ -valerolactona y ϵ -caprolactona opcionalmente sustituidas con alquilo de C₁-C₆ sustituido, tal como β -metil- δ -valerolactona.

Se prefieren especialmente los dioles de poliéster obtenidos a partir de la ϵ -caprolactona. Los dioles de poliesteramida adecuados son los obtenidos al incluir uno o más aminoalcohol en las mezclas de poliesterificación mencionadas anteriormente.

Los dioles ii) son más preferiblemente no iónicos y no ionizables. Sin embargo, también se pueden usar dioles que incorporan grupos carboxi, por ejemplo el poliéster diol sintetizado por esterificación de ácido dimetilolpropiónico y/o ácido dimetilolbutanoico con dioles.

Al menos uno de los dioles que tiene un grupo ácido carboxílico (diol iii)) puede estar en forma de ácido (-COOH no disociado) o en forma de sal (-COO M⁺ disociado). Ventajosamente, es un diol alifático con un peso molecular de 92 a aproximadamente 300 daltons. Los dioles preferidos iii) son ácidos dimetilol alcanicos, tales como ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y ácido dimetilolbutanoico (DMBA), siendo DMPA el diol iii) más preferido.

El diol iii) puede hacerse reaccionar en forma de ácido o en forma de sal, por ejemplo en forma de sal de trialkilamonio o sal de metal alcalino. Los dioles iii) que están parcialmente disociados y parcialmente disociados se pueden usar en la etapa a).

Preferiblemente, el diol iii) se hace reaccionar en su forma de ácido y posteriormente se salifica con una amina terciaria (como trietilamina y dimetil etanol amina) o un álcali inorgánico (como KOH, NaOH y LiOH).

Se determina que la cantidad de diol iii) proporciona dispersabilidad en agua del poliuretano carboxilado que se obtiene después de completar la etapa b), de acuerdo con lo que es bien conocido en la técnica.

Generalmente, la dispersabilidad se logra mediante la introducción de una cantidad de diol iii) tal que el producto intermediario de la etapa a) contiene de 5 a 50 meq / 100 g de peso seco de grupos carboxílicos (como -COOH).

Además de los dioles ii) y iii), se pueden usar otros dioles de bajo peso molecular, denominados aquí dioles iv), en la etapa a), preferiblemente en una cantidad que no exceda del 5% en peso de la suma de ii) y iii). Por dioles de bajo peso molecular nos referimos a dioles que tienen un peso molecular inferior a 500 daltons y especialmente de 62 a

300 daltons.

Ejemplos de dioles de bajo peso molecular que se pueden usar en la etapa a) son 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, y sus mezclas.

En una realización preferida, el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados es lineal, preparándose a partir de la reacción, en la etapa a), solo de los compuestos difuncionales i) a iv), de modo que se espera que los grupos isocianato bloqueados estén en las posiciones terminales.

En una realización más preferida, el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados se obtiene haciendo reaccionar, en la etapa a), solo los compuestos enumerados en i), ii) y iii).

La reacción de la etapa a) puede tener lugar en presencia de un disolvente a temperaturas de 15 a 200 °C, preferiblemente a temperaturas de 15 a 50 °C. El disolvente se elegirá entre disolventes que no son reactivos frente a los grupos isocianato.

Ejemplos de solventes que pueden usarse en la etapa a) son disolventes que tienen un bajo punto de ebullición como metil etil cetona, acetato de etilo y acetona, o disolventes de alto punto de ebullición tales como N-metilpirrolidona, éter dimetílico de dipropilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de dipropilenglicol, diacetato de propilenglicol y acetato de éter monobutílico de dietilenglicol. El disolvente de bajo punto de ebullición, si está presente, se elimina preferiblemente por evaporación después de la dispersión en agua del poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos después de la etapa b).

La finalización de la reacción de la etapa a) puede monitorearse midiendo repetidamente el contenido de -NCO, de acuerdo con el método ASTM D2572, hasta alcanzar el contenido esperado de -NCO.

En la reacción de la etapa a) la relación entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles, que está entre 1,2 y 2, preferiblemente de 1,3 a 1,9, más preferiblemente de 1,4 a 1,8, ha revelado ser crítica porque es responsable del total cantidad de grupos -NCO que permanecen disponibles para la reacción posterior de la etapa b), durante la cual una cantidad controlada y suficiente de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO ("intermediario") se bloqueará reversiblemente.

En el presente texto, por "la relación entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles" nos referimos a la relación molar entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles.

En la etapa b) al menos el 40%, y preferiblemente al menos el 60%, de los grupos -NCO del intermediario se hacen reaccionar con uno o más agentes bloqueantes de -NCO y, opcionalmente, hasta el 60% de los grupos -NCO del intermediario se hacen reaccionar con un alcohol monofuncional o con una monoamina primaria o secundaria o con una mezcla de los mismos.

En una realización más preferida, al menos el 70%, e incluso al menos el 80%, de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hacen reaccionar con el agente bloqueante o se hacen reaccionar tanto con el agente bloqueante como con el alcohol monofuncional, el monoamina primaria o secundaria o la mezcla de las mismas, de modo que no más del 30%, o más del 20%, de los grupos -NCO del intermediario permanezcan disponibles para reaccionar con el agua. Esta característica garantiza que el poliuretano carboxilado de la etapa b) se somete a una extensión controlada en agua durante la etapa c), o en el medio acuoso de las tintas para impresión por chorro de tinta, para proporcionar los mejores rendimientos en términos de estabilidad de almacenamiento de la tinta, lavabilidad del poliuretano carboxilado final de la máquina de impresión (especialmente del cabezal de impresión) y la firmeza de color adecuada de la tinta impresa.

Lo más preferiblemente, aproximadamente el 100% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hacen reaccionar con el agente bloqueante o se hacen reaccionar tanto con el agente bloqueante como con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos, de modo que no los grupos NCO del producto intermediario se dejan sin reaccionar y están disponibles para reaccionar con agua después de la etapa b).

El agente bloqueante se selecciona del grupo que consiste en pirazoles. Los agentes de bloqueo como los triazoles, pirazoles, oximas y lactamas sufren un desbloqueo a altas temperaturas, generalmente a temperaturas superiores a 100 °C, y en el presente texto, todos se consideran agentes de bloqueo reversibles, pudiendo regenerar grupos -NCO Al calentar.

El agente de bloqueo preferido es el 3,5-dimetil pirazol que posee una temperatura de desbloqueo particularmente adecuada cuando reacciona con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. En realidad, en tales condiciones, los pirazoles experimentan un rápido desbloqueo a temperaturas de aproximadamente 120 a aproximadamente 170 °C, que se alcanzan durante la etapa de secado convencional de sustratos textiles impresos.

En la etapa b), uno o más alcohol monofuncional, monoamina primaria o secundaria, o sus mezclas, pueden reaccionar con algunos de los grupos -NCO del intermediario terminado con -NCO.

5 Generalmente, el alcohol monofuncional es un monoalcohol lineal o ramificado de C₁-C₈ (ciclo) alifático (es decir, cicloalifático o alifático) y la monoamina primaria o secundaria es una monoamina lineal o ramificada de C₁-C₈ (ciclo)alifática, posiblemente sustituida con hidroxilo.

10 El monoalcohol lineal o ramificado de C₁-C₈ (ciclo)alifático se puede seleccionar, a modo de ejemplo, entre isopropanol, alcohol butílico, 1-hexanol y 2-etil-1-hexanol.

La monoamina primaria o secundaria, lineal o ramificada, de C₁-C₈ (ciclo)alifáticose se puede seleccionar, a modo de ejemplo, entre dibutilamina, diisopropilamina y dietanolamina.

15 El poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos de la etapa b) se dispersa preferiblemente en agua en la etapa c).

20 En la realización más preferida, donde en la etapa b) todos los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hacen reaccionar con el agente bloqueante, o todos se hacen reaccionar tanto con el agente bloqueante como con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos, de modo que al menos el 40% de los grupos -NCO están bloqueados y no hay grupos -NCO disponibles para la reacción con agua, en la etapa c) no tiene lugar ninguna reacción, y el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados simplemente se dispersa físicamente en agua.

25 En realizaciones donde en la etapa b) una parte controlada de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se dejan sin reaccionar, reaccionan con agua en la etapa c), aumentando así ligeramente el peso molecular del producto final, que es un poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados dispersos en agua; más preferiblemente, el agua en la que se dispersa el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados no contiene ninguna diamina primaria o secundaria que compita con el agua en la extensión parcial del poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados (al menos hasta todos los grupos -NCO hayan reaccionado)

30 El poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos después de la etapa b) o después de la etapa c) se utiliza como componente aglutinante de las tintas acuosas para impresión por chorro de tinta que se pueden utilizar para la impresión de inyección de tinta textil. Ventajosamente, no requiere la co-presencia de agentes de reticulación o de un agente polimérico formador de película adicional en la tinta, siendo perfectamente adecuado para proporcionar solidez del color y, al mismo tiempo, para evitar la obstrucción de las boquillas y el depósito de películas persistentes o sólidos en las partes operativas de la máquina de impresión, durante el funcionamiento y después del uso.

35 La tinta de chorro de tinta acuosa de la presente invención comprende además al menos un pigmento disperso, que puede ser orgánico o inorgánico, típicamente en una cantidad de 2 a 10% en peso.

Preferiblemente, el pigmento disperso es un pigmento orgánico y/o negros de carbón [o negro de humo].

40 Por pigmentos dispersos, nos referimos a los pigmentos que se dispersan en la tinta por medio de un agente dispersante convencional y pigmentos autodispersables, en los que los grupos estabilizadores se unen a la superficie de los pigmentos para garantizar una dispersión y estabilidad coloidal adecuadas.

45 Cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos que pueden usarse en la impresión textil puede usarse en las tintas de impresión por chorro de tinta de la invención.

En particular, los ejemplos de pigmentos orgánicos que se pueden usar en esta realización incluyen, pero no se limitan a,

55 Pigmentos de quinacridona,
 Pigmentos de quinacridona quinona,
 Pigmentos de dioxazina,
 Pigmentos de ftalocianina,
 Pigmentos de antrapirimidina,
 60 Pigmentos de antantrona,
 Pigmentos de indantrona,
 Pigmentos de isoindantrona,
 Pigmentos de isodibenzantrona,
 Pigmentos de trifendioxazina,
 65 Pigmentos de dicetopirrololpirrol,
 Pigmentos de flavontrona,
 Pigmentos de perileno,

5 Pigmentos de perinona,
Pigmentos de quinoftalona,
Pigmentos de antraquinona,
Pigmentos de tioindigo,
Pigmentos de bencimidazolona,
Pigmentos de isoindolinona,
Pigmentos de azometina,
Pigmentos azo y mezclas de los mismos.

10

Ejemplos específicos de pigmentos orgánicos que se pueden usar son:

15 CI Pigmento Amarillo 1,
CI Pigmento Amarillo 3,
CI Pigmento Amarillo 12,
CI Pigmento Amarillo 13,
CI Pigmento Amarillo 14,
20 CI Pigmento Amarillo 65,
CI Pigmento Amarillo 74,
CI Pigmento Amarillo 81,
CI Pigmento Amarillo 83,
CI Pigmento Naranja 13,
CI Pigmento Naranja 16,
25 CI Pigmento Naranja 34,
CI Pigmento Rojo 3,
CI Pigmento Rojo 8,
CI Pigmento Rojo 21,
CI Pigmento Rojo 7,
30 CI Pigmento Rojo 23,
CI Pigmento Rojo 38,
CI Pigmento Rojo 48:2,
CI Pigmento Rojo 48:4,
CI Pigmento Rojo 49:1,
35 CI Pigmento Rojo 52:2,
CI Pigmento Rojo 57:1,
CI Pigmento Rojo 63:1,
CI Pigmento Rojo 64:1,
CI Pigmento Rojo 81,
40 CI Pigmento Rojo 88,
CI Pigmento Rojo 92,
CI Pigmento Rojo 112,
CI Pigmento Rojo 122,
CI Pigmento Rojo 123,
45 CI Pigmento Rojo 146,
CI Pigmento Rojo 149,
CI Pigmento Rojo 166,
CI Pigmento Rojo 168,
CI Pigmento Rojo 170,
50 CI Pigmento Rojo 172,
CI Pigmento Rojo 185,
CI Pigmento Rojo 190,
CI Pigmento Rojo 209,
CI Pigmento Azul 1,
55 CI Pigmento Azul 15:1,
CI Pigmento Azul 15:3,
CI Pigmento Azul 15:4,
CI Pigmento Azul 15:6,
CI Pigmento Azul 16,
60 CI Pigmento Azul 17:1,
CI Pigmento Azul 56,
CI Pigmento Azul 61,
CI Pigmento Azul 63,
CI Pigmento Violeta 19 y sus mezclas.

65

Los pigmentos de la tinta de impresión por chorro de tinta de la presente invención preferiblemente tienen d90 de menos de 300 nm, medido por análisis de tamaño de partícula por difracción láser de acuerdo con el método

estándar ISO 13320-2009.

Generalmente, en las tintas de impresión por chorro de tinta de la invención, la relación en peso entre el aglutinante y los pigmentos está comprendida entre 0,3 y 3, preferiblemente entre 0,5 y 2, más preferiblemente entre 1 y 1,5.

Las tintas acuosas para impresión de pigmentos por chorro de tinta de la invención, que comprenden el aglutinante anterior y uno o más pigmentos, tienen habitualmente una baja viscosidad, es decir, una viscosidad de 3 a 15 mPa*s, preferiblemente de 3 a 10 mPa*s, y más preferiblemente de 3 a 6 mPa*s, medido con un reómetro de cilindro concéntrico a 25 °C y que muestran un comportamiento newtoniano.

Además, poseen una buena vida útil en almacenaje, siendo estables a 50 °C durante al menos 14 días. Por estable, queremos decir que no se observa visualmente la formación de sedimentos durante el almacenamiento, o que se forma un sedimento pero que puede volver a dispersarse inmediatamente mediante agitación.

Son adecuados para ser impresos en varios textiles y para pasar a través de un tratamiento térmico de secado convencional a aproximadamente 120-170 °C, que activa el aglutinante en pocos minutos, generalmente en 1 a 10 minutos, y lo convierte en una película protectora permanente en los pigmentos que garantizan solidez del color y resistencia al lavado.

En particular, las tintas de inyección de tinta son adecuadas para ser impresas en textiles de algodón, viscosa de rayón, poliéster y poliamida.

La tinta de chorro de tinta acuosa puede comprender adicionalmente hasta 40% en peso de un codisolvente orgánico miscible con agua, tal como glicoles o éteres de glicol, y otros aditivos, tales como agentes humectantes, conservantes, reguladores de pH, antiespumantes, agentes dispersantes y otros aditivos que son convencionales en la técnica.

El contenido de agua en la tinta es típicamente del 50 al 90% en peso basado en el peso total de la tinta.

La tinta para impresión por chorro de tinta de la invención generalmente se prepara mezclando una base de molienda (es decir, una dispersión concentrada acuosa del pigmento), agua, opcionalmente el disolvente miscible en agua y el aglutinante, posiblemente dispersado en agua.

La base de la molienda puede ser una dispersión concentrada comercialmente disponible de un pigmento, o puede prepararse in loco, moliendo un pigmento comercial en un molino, generalmente un molino de bolas horizontal, en presencia de agua, dispersante y generalmente antiespumante, miscible en agua solvente y conservante.

La invención se relaciona además con un procedimiento para imprimir textiles mediante impresión por inyección de tinta. El procedimiento comprende preparar una o más tintas acuosas para impresión por chorro de tinta dispersando al menos un pigmento y el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados descritos anteriormente en un medio acuoso; inyectar la una o más tintas sobre un sustrato textil mediante una impresora de inyección de tinta; y calentar el sustrato textil a una temperatura de 120 °C a 170 °C durante 1 a 10 minutos, preferiblemente de 140 a 165 °C durante 2 a 6 minutos.

La impresora de inyección de tinta puede ser indiferentemente una impresora de inyección de chorro de tinta continua o una impresora de inyección de chorro de tinta según sea necesario.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Preparación de los aglutinantes.

Ejemplo 1

Se cargan 175,3 g (175,3 mmol) de CAPA 2100, un diol de policaprolactona con funcionalidad 2,0 y PM de aproximadamente 1000 de Perstorp (SE), y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de 85,0% en peso de ácido fosfórico y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

A 40 °C, se agregan 74,0 g (440,4 mmol) de diisocianato de hexametileno bajo agitación.

ES 2 807 551 T3

La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.

5 La reacción se lleva a cabo a 80 °C hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente de 5,28% (el contenido de grupos isocianato se ha determinado en este y en todos los otros ejemplos de acuerdo con el método de prueba estándar ASTM D2572).

Se añaden 105.1 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

10 Se vierten 3,34 g (33,0 mmol) de diisopropilamina en la mezcla.

Se añaden 28,54 g (297,3 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla.

15 La temperatura de la mezcla aumenta en 9 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO han reaccionado.

La desaparición de grupos NCO libres se detecta mediante análisis IR de la mezcla (en particular con la desaparición de la banda IR en el número de onda 2260 - 2280 cm⁻¹).

20 Se agregan a la mezcla 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A (un surfactante de Lamberti SpA) y 175,3 g de agua, bajo agitación, en aproximadamente 15 minutos.

25 Se añaden 492,6 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

30 Al final de la eliminación de acetona, 13,45 g de una solución al 33% en peso de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico (estabilizador) y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA (conservante de Thor Industries Inc.) se añaden a la dispersión a base de agua.

Ejemplo 2 (comparativo)

35 Se cargan 167,2 g (167,2 mmol) de CAPA 2100 y 12,8 g (95,4 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,14 g de cloruro de benzoilo.

40 A 40 °C, se agregan 70,6 g (420,0 mmol) de diisocianato de hexametileno con agitación.

La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.

45 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente 5,28%.

Se añaden 100,2 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

50 Se vierten 40,72 g (315,0 mmol) de dibutilamina en la mezcla.

La temperatura de la mezcla aumenta en 10 °C. Después de aproximadamente 5 minutos, todos los grupos de NCO han reaccionado.

55 La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

Se agregan a la mezcla 185,1 g de una mezcla hecha de 8,7 g (97,3 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 173,4 g de agua, con agitación, en aproximadamente 15 minutos.

60 Se añaden 498,2 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

65 Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de una solución al 33% en peso de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

Ejemplo 3

- 5 Se cargan 169,2 g (169,2 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (99,6 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.
- Se añaden al reactor 0,01 g de una solución al 85,0% en peso de ácido fosfórico y 0,14 g de cloruro de benzoilo.
- A 40 °C, se agregan 72,3 g (430,2 mmol) de diisocianato de hexametileno con agitación.
- 10 La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C.
- La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 5,32%.
- Se añaden 101,5 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.
- 15 Se vierten 20,85 g (161,3 mmol) de dibutilamina en la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 5 °C.
- Se agregan 15,51 g (161,3 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 6 °C.
- 20 Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO han reaccionado.
- La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.
- Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,2 g de una mezcla hecha de 9,0 g (101,3 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,2 g de agua en aproximadamente 15 minutos.
- 25 Se añaden 496.1 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.
- 30 Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

35 **Ejemplo 4**

- Se cargan 171,9 g (171,9 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.
- 40 Se añaden al reactor 0,01 g de una solución al 85,0% en peso de ácido fosfórico y 0,14 g de cloruro de benzoilo.
- A 40 °C, se agregan 73,1 g (435,0 mmol) de diisocianato de hexametileno bajo agitación.
- 45 La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.
- La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 5,30%.
- Se añaden a la mezcla 101,2 g de acetona enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.
- 50 Se vierten en la mezcla 17,15 g (163,1 mmol) de dietanolamina. La temperatura de la mezcla aumenta en 6 °C.
- Se añaden 15,68 g (163,1 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 2 °C.
- 55 Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO reaccionaron.
- La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.
- Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,6 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua en aproximadamente 15 minutos.
- 60 Se añaden 495,9 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.
- 65 Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

Ejemplo 5 (comparativo)

- 5 Se cargan 197,8 g (197,8 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno.
- 10 Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,16 g de cloruro de benzoilo.
A 40 °C, se agregan 80,0 g (476,4 mmol) de diisocianato hexametileno bajo agitación.
La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.
- 15 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 5,15%.
Se añaden 116,4 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.
- 20 Se vierten en la mezcla 15,56 g (178,7 mmol) de 2-butanona oxima. La temperatura de la mezcla aumenta en 4 °C.
Se añaden 17,17 g (178,7 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 6 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos NCO reaccionan.
- 25 La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.
Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,6 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12 /490A y 175,3 g de agua, en aproximadamente 15 minutos.
- 30 Se añaden 463,2 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos, y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.
Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.
- 35

Ejemplo 6 (comparativo)

- 40 Se cargan 177,4 g (177,4 mmol) de CAPA 2100 y 12,6 g (93,7 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.
- 45 Se añaden al reactor 0,01 g de una solución al 85,0% en peso de ácido fosfórico y 0,14 g de cloruro de benzoilo.
A 40 °C, se agregan 72,9 g (433,9 mmol) de diisocianato de hexametileno con agitación.
La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.
- 50 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente 5,20%.
Se añaden 106,4 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.
- 55 Se vierten 28,35 g (325,4 mmol) de 2-butanona oxima en la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 2 °C.
Después de aproximadamente 5 minutos, todos los grupos de NCO han reaccionado.
La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.
- 60 Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 184,3 g de una mezcla hecha de 8,5 g (98,0 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 172,7 g de agua en aproximadamente 15 minutos.
- 65 Se añaden 499,0 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.
Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-

(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

5 **Ejemplo 7**

Se cargan 162,2 g (162,2 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,16 g de cloruro de benzoilo.

A 40 °C, se añaden 79,3 g (472,0 mmol) de hexametildiisocianato bajo agitación.

La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C. La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 6,91%.

102.3 Se añaden g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; Al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

Se vierten 4,25 g (42,0 mmol) de diisopropilamina en la mezcla.

Se añaden 36,30 g (377,6 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 8 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO reaccionaron.

La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua en aproximadamente 15 minutos.

Se añaden 491,7 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

40 **Ejemplo 8**

Se cargan 189,6 g (189,6 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

A 40 °C, se agregan 68,1 g (405,5 mmol) de diisocianato de hexametileno bajo agitación.

La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C.

La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 3,59%.

Se añaden 108,7 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; Al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

Se vierten 2,34 g (23,2 mmol) de diisopropilamina en la mezcla.

Se añaden 20,05 g (208,5 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 5 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO reaccionaron.

La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua en aproximadamente 15 minutos.

Se añaden 493,6 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos, y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

5

Ejemplo 9 (comparativo)

10 Se cargan 205,9 g (205,9 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

15 A 40 °C, se agregan 71,9 g (428,2 mmol) de diisocianato de hexametileno con agitación.

La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.

20 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 3,53%.

Se añaden 116,3 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; Al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

25 Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua, en aproximadamente 15 minutos.

Se añaden 495,9 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

30 Al final de la eliminación de acetona, la desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

Se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y luego 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

35

Ejemplo 10

40 Se cargan 177,6 g (177,6 mmol) de CAPA 2100 y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

45 A 40 °C, se agregan 74,6 g (444,1 mmol) de hexametilendiisocianato con agitación.

La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C.

50 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente del 5,27%.

Se añaden 106,5 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

55 Se agregan 25,62 g (266,5 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 8 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, el contenido de los grupos NCO es constantemente del 0,70%.

Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua en aproximadamente 15 minutos.

60 Se añaden 495,9 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos, y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

Al final de la remoción de acetona todos los grupos NCO han desaparecido; se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

65

Ejemplo 11

5 Se cargan en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno 175,3 g (175,3 mmol) de poli(tetrametilén éter) glicol con funcionalidad 2,0 y PM de aproximadamente 1000 y 13,3 g (98,9 mmol) de ácido dimetilolpropiónico.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

10 A 40 °C, se añaden 73,2 g (435,4 mmol) de hexametilendiisocianato bajo agitación.

La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C.

15 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente 5,28%.

Se añaden 103,9 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

20 Se vierten 3,30 g (32,7 mmol) de diisopropilamina en la mezcla. Se añaden 28,25 g (293,9 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 9 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos NCO reaccionan.

La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

25 Se agregan a la mezcla, bajo agitación, 186,8 g de una mezcla hecha de 9,0 g (100,6 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 174,8 g de agua en aproximadamente 15 minutos.

Se añaden 497,0 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

30 Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

35

Ejemplo 12

40 Se cargan 159,4 g (159,4 mmol) de poli (tetrametileno éter) glicol con funcionalidad 2,0 y PM de aproximadamente 1000 y 13,3 g (98,9 mmol) de ácido dimetilolpropiónico en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo.

45 A 40 °C, se añaden 91,8 g (413,2 mmol) de diisocianato de isoforona con agitación.

La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C y, después de 30 minutos, hasta 80 °C.

50 La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente 4,92%.

Se añaden 104,7 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

55 Se vierten 3,14 g (31,0 mmol) de diisopropilamina en la mezcla.

Se añaden 26,81 g (278,9 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 8 °C. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos NCO reaccionan.

60 La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla, como en el ejemplo 1.

Se agregan 186,8 g de una mezcla hecha de 9,0 g (100,6 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 174,9 g de agua, con agitación, en aproximadamente 15 minutos.

65 Se añaden 493,8 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de una solución al 33% en peso de sal sódica de ácido N-

(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

5 **Ejemplo 13**

10 Se cargan en un reactor 175,3 g (175,3 mmol) de REALKYD 10G10 del Grupo Arkema, un diol de poliéster de adipato, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol con funcionalidad 2,0 y PM aproximadamente de 1000, y 13,4 g (100,0 mmol) de ácido dimetilolpropiónico, equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno.

Se añaden al reactor 0,01 g de una solución de ácido fosfórico al 85,0% en peso y 0,15 g de cloruro de benzoilo. A 40 °C, se agregan 74.0 g (440.4 mmol) de diisocianato de hexametileno bajo agitación.

15 La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y, después de 30 minutos, a 80 °C.

La reacción se lleva a cabo a 80 °C, hasta que el contenido de grupos NCO es constantemente 5,28%.

20 Se añaden 105,1 g de acetona a la mezcla, enfriando simultáneamente por debajo de 40 °C; al final de la adición se obtiene una mezcla clara.

Se vierten 3,34 g (33,0 mmol) de diisopropilamina en la mezcla. Se añaden 28,54 g (297,3 mmol) de 3,5-dimetilpirazol a la mezcla. La temperatura de la mezcla aumenta en 9 °C.

25 Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos de NCO han reaccionado.

La desaparición de los grupos NCO se detecta mediante análisis IR de la mezcla como en el ejemplo 1.

30 Se agregan a la mezcla, 187,4 g de una mezcla hecha de 9,1 g (101,7 mmol) de 2-dimetilaminoetanol, 3,0 g de Rolfen 10/12/490A y 175,3 g de agua, bajo agitación, en aproximadamente 15 minutos.

Se añaden 492,6 g de agua a la mezcla en aproximadamente 10 minutos y se obtiene una dispersión opalescente. La acetona se elimina por evaporación.

35 Al final de la eliminación de acetona, se añaden 13,45 g de sal de sodio de una solución al 33% en peso de sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y 11,8 g de una solución al 10% en peso de Acticide LA a la dispersión a base de agua.

40 Las características relevantes de los aglutinantes 1 a 13 se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Ex.	dNCO	dOH	NCO / OH	BA	% NCO _b	MR	% NCO _r	% NCO _f
1	IDH	CL	1,6	DMP	90	DIPA	10	0
2*	IDH	CL	1,6	-	0	DBA	100	0
3	IDH	CL	1,6	DMP	50	DIPA	50	0
4	IDH	CL	1,6	DMP	50	DEA	50	0
5*	IDH	CL	1,6	D / M	100	-	0	0
6*	IDH	CL	1,6	MEKO	100	-	0	0
7	IDH	CL	1,8	DMP	90	DIPA	10	0
8	IDH	CL	1,4	DMP	90	DIPA	10	0
9*	IDH	CL	1,4	-	0	-	0	100
10	IDH	CL	1,4	DMP	80	-	0	20
11	IDH	PTG	1,6	DMP	90	DIPA	10	0

Ex.	dNCO	dOH	NCO / OH	BA	% NCO _b	MR	% NCO _r	% NCO _f
12	IPDI	PTG	1,6	DMP	90	DIPA	10	0
13	IDH	AHN	1,6	DMP	90	DIPA	10	0
* comparativo								

En la tabla 1 se usan las siguientes abreviaturas:

5	Ej.	= Ejemplo
	dNCO	= diisocianato
	IPDI	= diisocianato de isoforona
	HDI	= diisocianato de 1,6-hexametileno
	dOH	= diol ii)
10	CL	= diol de policaprolactona diol con PM de aproximadamente 1000
	AHN	= diol de poliéster de 1,6-adipato, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol con PM de cerca de 1000
	PTG	= poli (tetrametilenglicol) con PM aproximadamente 1000
	NCO/OH	= relación equivalente de NCO / OH
	BA	= agente de bloqueo
15	DMP	= 3,5-dimetil pirazol
	MEKO	= 2-butanona oxima
	D/M	= 3,5-dimetil pirazol / 2-butanona oxima, 50/50 en mol
	% NCO _b	= % de NCO bloqueado (basado en el total -NCO del intermediario)
20	DIPA	= di-isopropilamina
	DBA	= di-n-butilamina
	DEA	= dietanolamina
	MR	= reactivo monofuncional (DIPA, DBA o DEA)
	% NCO _r	= % NCO reaccionado con reactivo monofuncional (basado en total-NCO del intermediario)
25	% NCO _f	= % de NCO libre después de la etapa b) (basado en el total -NCO del intermediario)

Preparación de las tintas de inyección de tinta y evaluación de sus rendimientos.

Se prepararon trece tintas acuosas para impresión por chorro de tinta (tinta 1 a tinta 13) que tenían la composición indicada en la tabla 2.

30

Tabla 2

Ingredientes de la tinta	% en peso
Glicerina	10
Metoxipropilenglicol	13
Ejemplo 1-13 ¹⁾	25
Base de molienda ²⁾	52
1) Si fuera necesario, la concentración del aglutinante se ajusta al 29,6% en peso, para proporcionar una tinta que contenga el 7,4% en peso de aglutinante.	
2) Base de molienda a base de agua que contiene 11,5% en peso de pigmento orgánico.	

35

La viscosidad de las tintas se midió mediante un reómetro de cilindro concéntrico Physica MCR101 (Anton Paar) a 25 °C. Todos mostraron un comportamiento newtoniano.

40

La estabilidad de las tintas de inyección de tinta se evaluó mediante un examen visual de su homogeneidad después del almacenamiento a 50 °C durante 14 días.

La capacidad de lavado de las tintas se evaluó cualitativamente de la siguiente manera: 3-4.

Se depositan hilillos de gotas de tinta sobre una placa de Petri con una jeringa y la placa se almacena en un horno a

ES 2 807 551 T3

50 °C durante la noche. El la placa se coloca bajo el agua extraída y si se observa la eliminación completa de la tinta, se supone que la tinta no dejará residuos resistentes no deseados en la máquina de impresión, ni obstruirá sus boquillas.

5 Los resultados de viscosidad, estabilidad y lavabilidad se muestran en la tabla 3.

En la tabla 3, "bueno" significa que no se observa visualmente la formación de sedimentos, o que se forma un sedimento, pero que se puede volver dispersar inmediatamente mediante agitación.

10 En la tabla 3, "+++" y "++" significa que la tinta se elimina completamente con el agua corriente (respectivamente más o menos rápidamente), "no" significa que una película persiste en el la placa.

El rendimiento de las tintas para impresión por chorro de tinta se evaluó adicionalmente después de la impresión.

15 Las tintas para impresión por chorro de tinta se aplicaron sobre tejidos de algodón y se secaron durante dos minutos a 165 °C.

20 La resistencia al roce en húmedo y la resistencia al roce en seco se pusieron a prueba de acuerdo con el método estándar UNI EN 105-X12 (1997) y el método estándar ISO 105-A03 (1993), que describe la escala de grises para determinar la tinción de telas adyacentes en pruebas de firmeza del color.

25 El método estándar ISO 105-A02 (1993), que describe la escala de grises para determinar los cambios en el color de los textiles en las pruebas de firmeza del color, se usó para evaluar la resistencia al lavado, es decir, la firmeza del color después del lavado (lavado en el hogar, 60 °C durante 1 hora).

Los resultados también se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

30

Tinta	Viscosidad (mP * s)	Estabilidad	Lavabilidad	Resistencia al roce en seco	Resistencia al roce húmedo	Resistencia al lavado
1	5,1	buena	+++	2/3	¾	4/5
2*	5,2	buena	+++	1	½	¾
3	5,1	buena	+++	2	2/3	4
4	5,0	buena	+++	2/3	3	4/5
5*	5,2	buena	+++	2	2	4
6*	5,2	buena	+++	2	2	4
7	4,9	buena	+++	2	3	4/5
8	5,2	buena	+++	2/3	¾	4/5
9*	5,9	buena	No	3	¾	4/5
10	4,8	buena	++	3	4	4/5
11	5,5	buena	++	3	4	4/5
12	4,9	buena	+++	2/3	3	4/5
13	5,2	buena	+++	2	¾	4/5
* comparativo						

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados obtenidos mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- 10 a. hacer reaccionar
- 10 i) al menos un diisocianato alifático o cicloalifático,
- 15 ii) al menos un diol que tiene un peso molecular de 500 a 5000 daltons seleccionados del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster, dioles de policarbonato, dioles de poliesteramida, dioles de politioéter, dioles de poliactal, dioles de polivinilo y dioles de polisiloxano,
- 15 iii) al menos un diol que tiene un grupo ácido carboxílico,
- 20 la relación entre los grupos -NCO del diisocianato y los grupos OH de los dioles está entre 1,2 y 2, para formar un intermediario terminado en -NCO;
- 20 b. hacer reaccionar el intermediario terminado con -NCO con uno o más agentes bloqueantes de -NCO seleccionados del grupo que consiste en pirazoles y, opcionalmente, con un alcohol monofuncional o con una monoamina primaria o secundaria o con una de sus mezclas, para formar un poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados;
- 25 c. opcionalmente dispersar el poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados en agua a una concentración entre 15 y 60% en peso,
- 30 siempre que en la etapa b) al menos el 40% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hagan reaccionar con el agente bloqueante y hasta el 60% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hagan reaccionar con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos.
- 35 2. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 1 en el que en la etapa b) al menos el 70% de los grupos -NCO del producto intermediario terminado en -NCO se hacen reaccionar con el agente bloqueante o con ambos, tanto el agente bloqueante así como con el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos.
- 40 3. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 2, en el que en la etapa b), el 100% de los grupos -NCO del intermediario terminado en -NCO se hace reaccionar con el agente bloqueante o con el agente bloqueante y el alcohol monofuncional, la monoamina primaria o secundaria o la mezcla de los mismos.
- 45 4. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el diol ii) se selecciona del grupo que consiste en dioles de poliéter, dioles de poliéster y dioles de policarbonato.
5. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 1, en el que el diol que tiene un grupo ácido carboxílico es un diol alifático con un peso molecular de 92 a 300 daltons.
- 50 6. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 5 en el que el diol que tiene un grupo ácido carboxílico es un ácido dimetilol alcanóico.
- 55 7. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 6 en el que el ácido dimetilol alcanóico es ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutanoico.
- 60 8. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 1 en el que el diisocianato alifático o cicloalifático es 1,6-diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona.
9. Poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según la reivindicación 1 en el que el agente bloqueante es 3,5-dimetil pirazol.
- 65 10. Tintas acuosas para impresión por chorro de tinta que comprenden pigmentos dispersos y un aglutinante que es un poliuretano carboxilado que tiene grupos isocianato bloqueados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Procedimiento para imprimir textiles mediante impresión por chorro de tinta que comprende las siguientes

etapas:

5

- i. inyectar una o más de las tintas acuosas para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 10 sobre un sustrato textil mediante una impresora de para impresión por inyección de tinta;
- ii) calentar el sustrato textil a temperaturas de 120 °C a 170 °C durante 1 a 10 minutos.