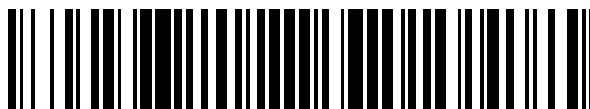


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 549**

51 Int. Cl.:

D06M 11/00 (2006.01)

D06M 16/00 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 15/568 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2015 PCT/US2015/042182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16015040**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2015 E 15824216 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 3171865**

54 Título: **Artículo con metales reactivos unidos a su superficie y suspensión de portador correspondiente**

30 Prioridad:

25.07.2014 US 201462029198 P
24.07.2015 US 201514808611

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2021

73 Titular/es:

TOMMIE COPPER IP, INC. (100.0%)
74 S. Moger Avenue
Mount Kisco, New York 10549, US

72 Inventor/es:

RICHARDS, NICOLE y
KALLISH, THOMAS C.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 853 549 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

Artículo con metales reactivos unidos a su superficie y suspensión de portador correspondiente

Campo de la invención

- 5 Se describen en la presente memoria artículos con metales reactivos unidos a su superficie, un polímero que contiene metal para su aplicación a los artículos, y un procedimiento de aplicación de tales metales reactivos a su superficie. El presente proceso incluye la aplicación de metales reactivos a una variedad de sustratos que permite la liberación temporal de iones metálicos de la superficie del artículo. La invención es particularmente útil cuando el sustrato es un tejido, un no tejido y tejidos tricotados, a los cuales están unidos el zinc y el cobre reactivos.

Antecedentes de la invención

- 10 Se cree que existen muchos beneficios para la salud asociados a los metales y a los iones metálicos. Por ejemplo, se sabe que el zinc se utiliza en el tratamiento del acné, la caspa y la rozadura de pañal; así como un protector solar natural. La plata es conocida por sus propiedades antimicrobianas. El cobre se ha utilizado en medicina durante muchos años para la reparación y regeneración de la piel. El cobre aumenta el transporte de oxígeno, neutraliza los radicales libres e inhibe el crecimiento de moho. Por estas y otras razones, existe el deseo de incorporar metales en
15 los tejidos, las prendas acabadas y otros productos.

- En el campo de la aplicación de metales a los tejidos hay dos procedimientos principales para hacerlo: la extrusión y la electrodeposición. La extrusión requiere que los metales se encapsulen dentro de la fibra del tejido. Típicamente, el metal se añade a una mezcla con el polímero del tejido y se extruye una fibra impregnada (*véase, por ejemplo, la patente US No. 8.741.197*). Este procedimiento limita la adición del metal a la propia fibra extruida, y no permite el
20 tratamiento de los textiles tejidos o no tejidos en su forma acabada. Además, las fibras realizadas con este procedimiento son sensibles a ciertos productos químicos. Por ejemplo, las prendas de vestir realizadas con tales productos se degradan cuando se exponen a los suavizantes.

- Se sabe además que los textiles pueden ser revestidos con metales. La electrodeposición es una forma conocida de aplicar metales a los tejidos. Este proceso requiere un material conductor sobre el que depositar los metales. La
25 electrodeposición química no requiere una corriente eléctrica, pero es una opción más cara y se limita a reacciones de reducción autocatalítica, lo que limita los tipos de metales disponibles para su uso.

Se desea proporcionar un procedimiento para aplicar metales en forma reactiva, iones, complejos o formas salinas, a la superficie de un sustrato.

- 30 Se desea proporcionar un procedimiento de aplicación de metales reactivos a la superficie de artículos como textiles, espumas, productos vulcanizados o moldeados, incluidas fibras, tejidos y no tejidos, y productos acabados como prendas de vestir y accesorios, sin el uso de corriente eléctrica o exceso de productos químicos.

Se desea además proporcionar un procedimiento de aplicación de metales reactivos al sustrato, conservando el sustrato sus propiedades físicas.

- 35 La presente invención emplea polímeros que contienen metales reactivos para lograr estos objetivos. El uso de iones metálicos para reticular las cadenas de polímeros y encapsular los iones metálicos dentro de un polímero se ha enseñado en la técnica. Los polímeros reticulados derivados del acrilato, los derivados del acrilato y similares también están bien cubiertos en la técnica anterior.

- Por ejemplo, la Patente US No. 4.484.926, de Atlas, revela fibras realizadas de homopolímeros higroscópicos reticulados con alta recuperación de humedad y propiedades antiestáticas. Los monómeros adecuados para los
40 homopolímeros incluyen el ácido acrílico y el acrilato de metilo. Atlas no revela los copolímeros.

La patente US No. 4.968.734, de Gaidis y otros, revela un compuesto copolímero comprendido de ácido acrílico o metacrílico y éster alquilhidroxilo de ácido acrílico o metacrílico para su uso en composiciones de hormigón para abordar cuestiones de flujo y fraguado.

- 45 La patente US No. 5.071.681, de Manning y otros, revela un tejido no tejido que tiene un velo de fibras de celulosa tratadas con un compuesto de polímero hidrófilo y absorbente para mejorar la capacidad de absorción de agua. Los polímeros absorbentes pueden ser homopolímeros de ácido acrílico o metacrílico o polímeros carboxilados derivados de acrilamida. Los polímeros absorbentes también pueden ser copolímeros de ácido acrílico o metacrílico, con uno o más comonómeros insaturados etilénicamente. Los polímeros se reticular después de su aplicación al velo del tejido mediante agentes reticulantes orgánicos, como el éter poliglicidílico, el epóxido di- y polifuncional, o mediante la
50 formación de complejos con iones metálicos que tienen una valencia superior a uno y una coordinación superior a dos (por ejemplo, zinc, hierro y estaño).

La patente US No. 5.505.999, de Krishnan y otros, revela un sustrato textil recubierto con un polímero comprendido de un monómero de éster mono o dicarboxílico insaturado (por ejemplo, metacrilato de metilo) y un monómero de

dieno alifático conjugado. El polímero también puede contener un monómero de ácido mono o dicarboxílico insaturado (por ejemplo, ácido acrílico). El polímero puede incluir además agentes reticulantes y otros aditivos para mejorar las propiedades físicas y mecánicas.

5 La patente US No. 5.599.898, de Hartmann y otros, revela aminoácidos ligeramente hinchables que contienen polímeros "palomitas de maíz" que son adecuados para eliminar los iones metálicos (por ejemplo, Cu^{2+} y Zn^{2+}) de las soluciones. Los polímeros están realizados de monómeros de vinilcarboxamidas, monómeros monoetílicos insaturados (por ejemplo, acrilato de metilo, ácido acrílico) y un compuesto con al menos dos enlaces dobles insaturados etilénicamente como agente reticulante (por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol). No se enseña el uso o la aplicación de esos polímeros "palomitas de maíz" con textiles o tejidos.

10 La patente US No. 7.074.750, de Hamers y otros, revela nanopartículas modificadas catiónicamente para el tratamiento de liberación de suciedad de superficies textiles. Las nanopartículas están realizadas de polímeros hidrófilos reticulados compuestos de al menos un 60% de monómeros insaturados etilénicos que contienen carboxilo (por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico), y una combinación de monómero monoetilénico insaturado insoluble en agua (por ejemplo, acrilato de metilo), monómero polietilénico insaturado, ácido sulfónico o fosfónico que contiene
15 monómero, y/o monómero no iónico soluble en agua. Las nanopartículas están recubiertas con polímeros catiónicos, iones metálicos polivalentes o tensioactivos catiónicos. Los iones metálicos catiónicos polivalentes revelados incluyen el zinc y el cobre, aunque se señala que el cobre no es deseable en todas las aplicaciones.

La patente US No. 8.506.788, de Wang y otros, revela compuestos emparejadores para el revestimiento de cobre que se utilizan para fabricar semiconductores, placas de circuito, etc. Los compuestos emparejadores tienen iones
20 metálicos, electrolito y agentes emparejadores poliméricos compuestos por los siguientes monómeros: agente reticulante etilénico insaturado, nitrógeno etilénico insaturado que contiene monómero heterocíclico y monómero de metacrilato. Los iones metálicos son preferentemente iones de cobre.

A pesar de estos esfuerzos, todas las fibras textiles actualmente existentes que contienen y liberan iones metálicos todavía sufren de varias deficiencias. Por ejemplo, estos textiles son limitados en color y pueden ser pegajosos y
25 propensos a electricidad estática, dependiendo del textil utilizado. Las investigaciones en esta área han demostrado que estos defectos se originan, al menos en parte, por la opacidad de la solución de revestimiento del metal.

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico (CuO) es el óxido más alto del cobre. Es un sólido negro con una estructura iónica y puede ser un irritante. Sin embargo, se considera que el riesgo de sensibilidad dérmica es extremadamente mínimo. En comparación, el óxido de cobre (I) u óxido cúprico (Cu_2O) es típicamente un sólido de color rojo, aunque
30 puede aparecer amarillo o rojo, dependiendo del tamaño de las partículas. Cuando se combinan, los dos iones dan como resultado soluciones de color cobre. Es difícil impartir tejidos de varios colores si se incluyen estas especies de cobre porque predomina el color rojizo-cobre.

Por consiguiente, se desea mejorar la opacidad y el color del metal que contiene las soluciones para impregnar los tejidos.

35 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar tejidos livianos con impregnado de metal que pueden ser tejidos, no tejidos o tricotados y que pueden ser utilizados para preparar artículos de vestir y artículos para el hogar, que pueden ser producidos en una amplia gama de colores, son cómodos y pueden liberar iones en acción retardada, todo mientras son ambientalmente conscientes y seguros para su uso en el ser humano.

Otro objeto de la invención es proporcionar un polímero que contenga metal para recubrir o impregnar sustratos de
40 varios tipos, en particular varios tipos de tejido. Es objeto de la invención que tal polímero tenga suficiente solubilidad en agua y reactividad química, de manera que los iones metálicos se liberen cuando los sustratos entren en contacto con la humedad.

Es otro objeto de la invención que varios colores de sustrato sean capaces de ser fabricados conteniendo un polímero impregnado de metal.

45 Otro objeto aún más importante de la invención es la fabricación de tejidos que contengan metal y que sean baratos de fabricar y que se puedan fabricar utilizando equipo estándar, de manera segura y respetuosa del medio ambiente.

Se describe además cómo proporcionar un procedimiento para aplicar o suministrar un metal reactivo a la superficie de un sustrato por un portador o vehículo. La divulgación tiene por objeto mejorar las deficiencias de los procedimientos y técnicas anteriores para incorporar los metales reactivos a los tejidos, textiles y otros productos.

50 En particular, es objeto de la presente invención proporcionar una aplicación efectiva de metales reactivos, como iones metálicos y sales metálicas reactivas, a productos especialmente en su forma acabada.

Es objeto de la presente invención que los iones metálicos y las sales metálicas unidas al sustrato sean móviles para poder ser transportados fuera del tejido o del sustrato.

Es un objeto más de la presente invención proporcionar la liberación en el tiempo de iones metálicos del sustrato a un objeto externo.

Sumario la invención

- Los objetos anteriores se han cumplido mediante la provisión de la suspensión de portador polimérico según las reivindicaciones 1 a 8 y del artículo impregnado de según las reivindicaciones 9 a 11. Un artículo de acuerdo con la presente invención contiene complejos de metales reactivos aplicados a su superficie que hacen que los iones metálicos estén disponibles para su transporte a objetos fuera del tejido o del sustrato. Los metales reactivos están unidos al artículo por un portador o un vehículo.
- También se describe un procedimiento de fabricación de un artículo de acuerdo con la presente invención, que requiere un sustrato, la aplicación de un portador o vehículo que transporte metales reactivos al sustrato y el secado del mismo.
- En particular, uno aspecto de la presente invención proporciona una suspensión de portador polimérico que comprende un polímero sintetizado a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos, y al menos un metal que tiene un estado de oxidación de +1 o +2, incluidas sus sales y sus complejos de coordinación, en el que el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente entre el 50 y el 70% en peso de la suspensión. En ciertas realizaciones, el polímero es un polímero compuesto de tres monómeros, en el que los tres monómeros son todos el mismo componente. En otras realizaciones, el polímero es un copolímero.
- En algunas realizaciones, el metal comprende al menos uno de entre un compuesto de zinc o de cobre adicional. En algunas de estas realizaciones, el compuesto metálico comprende al menos uno de entre sulfato de cobre (II) y piritionato de zinc. En ciertas realizaciones, el sulfato de cobre pentahidratado está presente en el 60% en peso de la suspensión. En ciertas realizaciones, el piritionato de zinc está presente en el 1 al 5% en peso de la suspensión. En otras realizaciones, el metal comprende óxido 2-piridinethiol-1 de zinc. En algunas de dichas realizaciones, el metal comprende además sulfato de cobre.
- En ciertas realizaciones preferentes de la suspensión de portador polimérico, el compuesto metálico comprende sulfato de cobre y 2-piridinethiol-1 óxido de zinc en una proporción de 2,45:3 por mol de metal.
- En ciertas realizaciones de la suspensión de portador polimérico, la suspensión comprende además un oxialquilen poliamino éter. En algunas de estas realizaciones, el oxialquilen poliamino éter se sintetiza a partir del 3-amino-1-propanol-2-clorotritil éter, y al menos uno de entre estireno isopreno y estireno butadieno.
- En algunas realizaciones preferentes, la suspensión de portador polimérico tiene un pH de 6,0 a 7,0, una viscosidad de 50 a 300 centipoise, y/o un punto de inflamación superior a 94° C.
- La suspensión de portador polimérico es estable con respecto al contenido de metal a temperatura ambiente hasta 6 meses, con las realizaciones preferentes estables a temperatura ambiente hasta 1 año. Además, el compuesto metálico no se descompone de la suspensión de portador polimérico cuando se almacena a temperatura ambiente hasta 6 meses y, preferentemente, un año. En ciertas realizaciones preferentes, el color de la suspensión no cambia cuando se almacena a una temperatura ambiente hasta 6 meses. En algunas de estas realizaciones, el color de la suspensión no cambia cuando se almacena a temperatura ambiente hasta un año.
- En ciertas realizaciones de la suspensión de portador polimérico, los polímeros son el polimetacrilato de metilo y/o el polihidroxipropilmetacrilato. En otras realizaciones, los polímeros se sintetizan a partir de monómeros como los uretanos. En algunas de esas realizaciones, los uretanos tienen prepolímeros seleccionados del grupo que consiste en polibutadienos con terminación hidroxilo (HTPB), poliéteres con terminación hidroxilo (HTPE) y éteres de caprolactona con terminación hidroxilo (HTCE). En algunas de esas realizaciones, el uretano tiene prepolímeros de HTPB con un peso molecular medio de aproximadamente 2.800 g/mol. En otras realizaciones en las que el monómero es un uretano, el uretano está comprendido de poliéteres con terminación hidroxilo, que es una mezcla de poli-1,4-butanodiol y polietilenglicol comúnmente denominado TPEG.
- En otro aspecto particular, la invención proporciona una suspensión de portador polimérico comprendida de polímeros sintetizados a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos; y al menos un compuesto metálico que tiene un estado de oxidación de +1 o +2, incluidas las sales y sus complejos de coordinación, en el que el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente de 50 a 70% en peso de la suspensión.
- En las realizaciones preferentes de la suspensión de portador polimérico, el compuesto metálico está comprendido de zinc y cobre.
- En ciertas realizaciones, los monómeros utilizados para preparar los polímeros de la suspensión polimérica son el metacrilato de metilo o el hidroxipropilmetacrilato. En otras realizaciones, los monómeros son uretanos. En ciertas realizaciones en que los monómeros son uretanos, los monómeros tienen prepolímeros seleccionados del grupo que consiste en polibutadienos con terminación hidroxililo y poliéteres con terminación hidroxilo. En otras realizaciones en las que el monómero es un uretano, el uretano tiene prepolímeros de polibutadieno con terminación hidroxilo que tienen un peso molecular de aproximadamente 2.800 g/mol. En algunas realizaciones preferentes, los poliéteres

terminados en hidroxilo comprenden una mezcla de poli-1,4-butanediol (poli-THF o Teratano) y polietilen glicol (PEG), también referido como TPEG.

5 En otro aspecto particular, la invención también proporciona un artículo impregnado de metal que comprende un sustrato con un acabado aplicado al sustrato, dicho acabado comprende una suspensión de portador polimérico que comprende un polímero sintetizado a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos y al menos un metal que tiene un estado de oxidación de +1 o +2, incluyendo sus sales y complejos de coordinación, en el que el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente entre el 50 y el 70% en peso de la suspensión y en el que el metal está en forma iónica o de sal.

10 En algunas realizaciones preferentes del artículo impregnado de metal, el sustrato es un tejido de punto o tejido. En algunas de estas realizaciones preferentes, el tejido de punto o tejido está comprendido de al menos una de las siguientes fibras: algodón, lana, rayón, modal, tencel, polipropileno, nylon, poliéster, spandex o cualquier otra fibra elastomérica o celulósica. En algunas de estas realizaciones, el tejido está comprendido de poliéster y sus mezclas. En otras realizaciones, el sustrato está comprendido de nylon y sus mezclas. En otras realizaciones adicionales, el tejido está comprendido de algodón u otra fibra natural, como la lana. En algunas realizaciones, el tejido tiene propiedades antimicrobianas, antibacterianas, antifúngicas, antiestáticas, iónicas y un tacto suave deseable.

15 En algunas realizaciones del artículo impregnado de metal, el sustrato es una fibra. En algunas de esas realizaciones, la fibra comprende al menos una de algodón, lana, rayón, modelo, tencel, polipropileno, nylon, poliéster, spandex o cualquier otro material elastomérico o celulósico. En algunas de estas realizaciones, la fibra está comprendida de poliéster y sus mezclas. En otras realizaciones, la fibra está comprendida de nylon y sus mezclas. En otros, la fibra está comprendida de algodón u otra fibra natural, como la lana. En realizaciones preferentes donde el sustrato es una fibra, la fibra tiene propiedades antimicrobianas, antibacterianas, antifúngicas, antiestáticas, o iónicas y un tacto suave deseable.

20 En algunas realizaciones del artículo impregnado de metal, el sustrato es un hilo. En algunas de esas realizaciones, la fibra comprende al menos una de algodón, lana, rayón, modelo, tencel, polipropileno, nylon, poliéster, spandex o cualquier otro material elastomérico o celulósico.

25 En ciertas realizaciones del artículo impregnado de metal, el sustrato es no tejido. En algunas de esas realizaciones, el sustrato está comprendido de al menos uno de algodón, lana, rayón, modelo, tencel, polipropileno, nylon, poliéster, spandex o cualquier otro material elastomérico o celulósico.

30 En algunas realizaciones, el acabado del artículo impregnado de metal comprende además al menos un tensioactivo, un agente dispersante y un modificador de viscosidad. En algunas de esas realizaciones, el modificador de viscosidad se selecciona del grupo que consiste en oxialquilenol poliamino éter. Los oxialquilenol poliamino éteres preferentes se sintetizan a partir de 3-amino-1-propanol-2-clorotiléter y isopreno y/o estireno butadieno.

En ciertas realizaciones preferentes, el acabado se aplica al sustrato entre el 2 y el 20% en peso.

35 También se revela un procedimiento de fabricación de un textil impregnado de metal por medio de un procedimiento de baño de tintura. El procedimiento comprende los pasos de proporcionar un sustrato textil, lavar a fondo o blanquear el textil, llenar un baño de tintura con un acabado que comprende una composición de portador polimérico comprendido de monómeros sintetizados de polímeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos y al menos un metal con un estado de oxidación +1 o +2, dicho metal incluyendo sus complejos de coordinación y sales, calentar el acabado a una temperatura de 115 a 125 °C, ajustar el pH del acabado a aproximadamente de 4,0, sumergir el sustrato en el acabado, eliminar el exceso de acabado y secar el sustrato impregnado de metal.

40 En algunas realizaciones del procedimiento de fabricación de un textil impregnado de metal, el textil ha sido pretratado en un baño con un pH de 4,0 a 8,0 antes de ser además colocado en un baño de tintura. En ciertas de dichas realizaciones el pH es de 5,0 a 7,0, más preferentemente debajo de 7,5, más preferentemente aproximadamente de 6,0.

45 En ciertas realizaciones, el procedimiento de fabricación comprende la aplicación de un acabado que comprende del 2 al 20% en peso del portador polimérico antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato. En algunas de estas realizaciones, el acabado comprende entre el 2,5 y el 10% del peso del portador polimérico antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato. En algunas de estas realizaciones, el acabado comprende entre el 5 y el 7% del peso del portador polimérico antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato.

50 En ciertas realizaciones del procedimiento, el acabado comprende además suavizante. En algunas de esas realizaciones, el suavizante comprende el 3,0% en peso del artículo antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato.

55 En algunas realizaciones del procedimiento, el acabado aplicado al artículo impregnado de metal comprende además sulfato de magnesio. En algunas de esas realizaciones, el sulfato de magnesio está presente entre el 10 y el 40% en peso del artículo antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato.

- También se describe otro procedimiento de fabricación de un textil impregnado de metal utilizando un baño de impregnación. Este procedimiento alternativo comprende los pasos de colocar un acabado comprendido de una composición de portador polimérico comprendido de un polímero sintetizado de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos y al menos un metal que tenga un estado de oxidación +1 o +2, dicho metal incluyendo sus complejos de coordinación y sales en un baño de impregnación, ajustando el pH del acabado a 5,5 a 7,0, colocando un sustrato textil en el baño de impregnación, impregnando el acabado en el sustrato textil, removiendo el exceso de acabado, y secando el textil impregnado de metal. En algunas realizaciones del procedimiento de impregnación, el procedimiento comprende además el paso de batir el acabado durante un mínimo de 2 horas antes de colocar el acabado en el baño.
- En algunas realizaciones del procedimiento de fabricación de un textil impregnado de metal, el textil ha sido pretratado en un baño con un pH inferior a 7,5 antes de ser colocado en el baño de impregnación. En algunas realizaciones, el textil se seca antes de ser colocado en baño de impregnación.
- En algunas realizaciones del procedimiento de impregnación, la temperatura del acabado es inferior a 40° C. En algunas realizaciones, la temperatura de la bancada no excede de 150° C.
- En la realización preferente del procedimiento de impregnación, el acabado comprende aproximadamente del 5,0% en peso del portador polimérico antes de ajustarlo al porcentaje de colorante a sustrato.
- En algunas realizaciones de los procedimientos inventivos, el acabado comprende además un tinte. En algunas realizaciones, el acabado comprende además un suavizante. En algunas realizaciones donde el acabado comprende un suavizante, el suavizante es aproximadamente del 1,0% en peso del acabado antes de ajustarlo al porcentaje de colorante a sustrato.
- En algunas realizaciones de los procedimientos inventivos, el acabado comprende además un compatibilizador. En algunas de esas realizaciones, el compatibilizador es aproximadamente del 0,5% en peso antes de ajustar el porcentaje de colorante a sustrato.
- En ciertas realizaciones de los procedimientos inventivos, el pH se ajusta con ácido acético o bicarbonato de sodio.
- Estos y otros aspectos de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

- Se describe un proceso para impartir iones metálicos reactivos o sales metálicas a los artículos y se describen los artículos producidos por dicho proceso. Se describe en la presente memoria un artículo que tiene metales reactivos unidos a su superficie, compuesto de un sustrato y un acabado aplicado al sustrato. El acabado está comprendido de un portador o vehículo polimérico polar para transportar metales reactivos en su forma iónica o de sal. Los metales reactivos son metales de transición en forma compleja con un estado de oxidación de +1 o +2 y los iones metálicos son transportables alejados de la superficie del artículo acabado.
- El artículo y los procedimientos de fabricación descritos en el presente documento pueden comprender o ser adecuados para su uso con una variedad de sustratos. Además, el proceso descrito en la presente memoria es adecuado para tratar hilos o fibras, así como telas tejidas o no tejidas, prendas de vestir teñidas, componentes de tejidos, productos de caucho vulcanizado, productos realizados por moldeo por inyección y otros productos. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "tejido" incluye no sólo la estructura textil plana producida por el entrelazamiento de hilos, fibras o filamentos, incluyendo tejidos o telas tejidas, no tejidas y de punto, sino también los propios hilos, fibras o filamentos.
- El término "sustrato", tal como se utiliza en el presente documento, incluye productos, componentes de productos, textiles y componentes textiles realizados de materiales naturales y sintéticos. El sustrato puede incluir hilos, fibras, tejidos, prendas de vestir, sombreros, calcetines, forros, calzado y plantillas, entre otros sustratos. A continuación, se describen con más detalle los sustratos preferentes.
- "Polímero" y "polimérico" se refieren a polímeros y oligómeros e incluyen homopolímeros y copolímeros. "Homopolímero" se refiere a los polímeros formados por un solo tipo de monómero. "Copolímero" se refiere a un polímero formado por dos o más monómeros diferentes. Los polímeros lineales consisten en una sola cadena principal, mientras que los polímeros ramificados consisten en una sola cadena principal con una o más cadenas laterales. Un terpolímero se conoce tradicionalmente como un copolímero que consiste en tres monómeros diferentes. Tal como se utiliza en este documento, "terapolímero" o "terapolimérico" se refiere a un polímero que consiste en tres monómeros en los que los tres monómeros son todos el mismo componente. Los terpolímeros también pueden considerarse homotriméricos.
- Los términos "oligómero" y "oligomérico" se refieren a dímeros, trímeros, tetrámeros y similares. "Monómero" se refiere a cualquier compuesto insaturado etilénico o acetilénico capaz de ser polimerizado. Tales monómeros pueden contener uno o más enlaces dobles o triples. Los monómeros que contienen dos o más enlaces dobles o triples

capaces de ser polimerizados se denominan "agentes de reticulación". Los términos "agente de reticulación" y "reticulador" se utilizan indistintamente.

El término "porcentaje de colorante a sustrato", tal como se utiliza en este documento, se refiere a la cantidad de un colorante o composición que se aplica a un sustrato por el peso del sustrato.

- 5 Los portadores poliméricos de la presente invención están presentes como suspensión. En las realizaciones preferentes el portador existe como suspensión que es capaz de ser aplicada a un sustrato. El portador es preferentemente curado después de la aplicación a un sustrato, después de lo cual a menudo existe en, o está entremezclado con, el sustrato en un estado sólido o semisólido. El curado se refiere a la rigidez o endurecimiento del material polimérico mediante la reticulación de las cadenas de polímero. El curado puede realizarse mediante calor, aditivos químicos, absorción, adsorción, radiación ultravioleta, haces de electrones u otros procesos conocidos en la técnica. Los polímeros utilizados en la presente invención son preferentemente curados por humedad o calor, o a través del uso de ambos.

- 15 La invención emplea el uso de portadores poliméricos, preferentemente terpoliméricos o copoliméricos. El portador está comprendido de polímeros sintetizados a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos y al menos un metal que tiene un estado de oxidación de +1 o +2, incluyendo sus sales y complejos de coordinación, donde el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente de 50 a 70% en peso de la suspensión.

- 20 Generalmente, se pueden utilizar monómeros que tengan de 2 a 150 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 50 átomos de carbono, más preferentemente de 14 a 30 átomos de carbono. Los monómeros útiles en la presente invención pueden ser homopolímeros o copolímeros lineales, de bloque o en injerto. Tales monómeros típicamente tienen un grado de polimerización de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, y preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

- 25 Entre los ejemplos de dichos monómeros figuran el ácido acrílico, el ácido 2-bromoacrílico, el ácido 2-(bromometil)acrílico, el ácido 2-etilacrílico, el acrilato de hafnio-carboxietilo, el ácido metacrílico, el ácido 2-propilacrílico, el acrilato de sodio, el metacrilato de sodio, el ácido 2-(trifluorometil)acrílico y similares. De estos, el ácido acrílico y el ácido metacrílico son preferentes. Los ácidos poliacrílicos tienen pesos moleculares de aproximadamente 1.250 g/mol y más son comercialmente disponibles y son particularmente preferentes para uso en la invención presente. Un peso molecular medio de aproximadamente 2.800 g/mol es particularmente preferente en ciertas realizaciones.

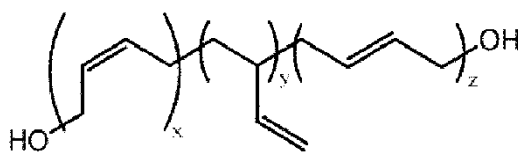
- 30 El término "(meta)acrílico" incluye tanto el acrílico como el metacrílico y el término "(meta)acrilato" incluye tanto el acrilato como el metacrilato. Asimismo, el término "(met)acrilamida" se refiere tanto a la acrilamida como a la metacrilamida. Tal como se utiliza en este documento, el término "monómero de (met)acrilato" incluye todos los tipos de monómeros de (met)acrílico, (met)acrilato y (met)acrilamida.

- 35 Como ejemplos, los metacrilatos adecuados incluyen los metacrilatos o el hidroxipropilmetacrilato. Los alquil(met)acrilatos adecuados incluyen sin limitación alquil(C₁-C₂₄)o(met)acrilatos. Entre los ejemplos de alquil(met)acrilatos figuran, entre otros: metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo y sus mezclas. Metacrilatos especialmente preferentes es mrtilmetacrilato o hidroxipropilmetacrilato.

- 40 También se prefieren los monómeros comprendidos de uretanos. Para los propósitos de la presente invención, el poliuretano se refiere a un polímero compuesto de una cadena de unidades orgánicas unidas por enlaces de carbamato (uretano). Las unidades orgánicas son referidas en la presente memoria como prepolímeros. Los prepolímeros para uso en la invención presente están compuestos una variedad de reactivos de poliol e isocianato en una estequiometría para conseguir un "% libre NCO", típicamente entre 3-25%. "NCO" se refiere al grupo isocianato. El componente de poliol puede ser poliéter, poliéster, polibutadieno, o poliol a base de aceite natural. El isocianato puede seleccionarse de toda la gama de productos químicos convencionales, incluido el tolueno diisocianato (TDI), varios isómeros de difenilmetano-4,4'-diisocianato puro (MDI), MDI polimérico y tipos alifáticos.

La elección de los aglutinantes de uretano y sus propiedades dependen de diversas necesidades y, en particular, están dictadas por la elección del sustrato al que se aplica el portador. Por ejemplo, las modificaciones como se describe en la presente memoria se hacen para adherir el metal al tejido.

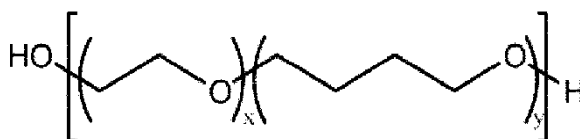
- 50 Un aglutinante preferente es el HTPB. El HTPB se forma a partir de la polimerización de los radicales libres del 1,3-butadieno, lo que da lugar a cierta ramificación y a la formación de un polímero con una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 2,2-2,4. Por consiguiente, puede utilizarse con una gama de isocianatos di o multifuncionales, que a menudo se combinan con el diisocianato de isoforona (IPDI), utilizando el adipato de dioctilo (DOA) como plastificante.



Polibutadieno con terminación hidroxilo

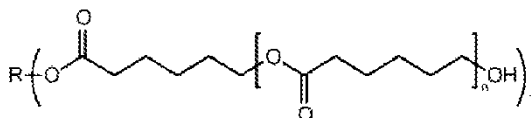
Un polímero HTPB que se utiliza comúnmente en la presente invención tiene tres formas disponibles comercialmente, todas ellas con un peso molecular promedio de aproximadamente 2.800 g/mol. El R-45M es un polímero de alta calidad de característica militar que se fabrica por un proceso de lotes; el R-45HT puede emplearse en la mayoría de los sistemas y se encuentra dentro de los límites del HTPB de tipo II especificados para formulaciones como el PBXN-109, un tipo de plástico típicamente utilizado en explosivos. El R-45HT tiene una mayor viscosidad y funcionalidad hidroxilo que el R-45M. Otro sistema, el R-45HTLO, tiene un valor de hidroxilo ligeramente inferior. En comparación con el R-45HT, se ha descubierto que el R-45HTLO aumenta la tasa de curado de las formulaciones, lo que lleva a una disminución de los niveles de catalizador necesarios. También se ha observado un aumento de la dureza, posiblemente debido a un mayor nivel de reticulación. Las tres formas pueden ser combinadas para su aplicación a los artículos impregnados de metal de la presente invención.

Otro aglutinante preferente es el HTPE. El HTPE puede utilizarse para formar suspensiones de portador de la presente invención que existen como una mezcla de poli-1,4-butanediol (poli-THF o teratano) y polietilenglicol (PEG), también denominado TPEG. El TPEG es difuncional y la reacción con un isocianato difuncional no conduce a la reticulación. Por esta razón, se utiliza a menudo con el Desmodur N-100, una mezcla de isocianato que contiene el biuret multifuncional del diisocianato de hexametileno (IDH). El HTPE puede utilizarse en formulaciones que contienen plastificantes energéticos, mientras que el HTPB es inmiscible con esos plastificantes. En combinación con la mayor densidad del HTPE, esto permite crear formulaciones de mayor energía.



Políéteres con terminación hidroxilo

Un aglutinante alternativo que puede emplearse en la presente invención son los éteres de caprolactona de terminación hidroxilo (HTCE), también conocidos como policaprolactonas (PCL) o policaprolactona polioles (PCP). Las ventajas de utilizar HTCE son su bajo costo y su disponibilidad comercial y que puede utilizarse en formulaciones que contienen plastificantes energéticos. Dow tiene una amplia gama de policaprolactonas, que se ajustan a muchas aplicaciones, comercializadas como polioles TONETM, mientras que Solvay tiene una extensa selección bajo la marca comercial CAPA®. Los sistemas de aglutinantes energéticos que contienen prepolímeros nitrados, como el polyGLYN (poli(nitrato de glicidilo)) o el polyNIMMO (poli(3-nitratometil-3-metiloxetano)), pueden utilizarse para mejorar el rendimiento de las formulaciones que contienen polímeros inertes.



Éteres de caprolactona con terminación hidroxilo

Un prepolímero ejemplar de polipropilenglicol poliéter diol y MDI tendrá una viscosidad de 1.000-2.000 cps a un NCO libre en el rango de 8-10%. Sin embargo, dado que muchos procesos de unión de partículas dependen de la mezcla de las partículas con un aglutinante curado por humedad a temperatura y humedad ambiente utilizando un equipo de mezcla de cizallamiento relativamente bajo, las viscosidades de aglutinante de más de 1.000 cps son problemáticas para la incorporación uniforme a la mezcla. Una solución a este problema es incorporar un diluyente de hidrocarburo no reactivo en la formulación a niveles que van desde el 10% hasta (en algunos casos) más del 30%. Los hidrocarburos que se eligen suelen ser aceites de proceso nafténicos y aromáticos, que son relativamente baratos y muestran una compatibilidad bastante alta con el prepolímero, junto con buenas características de depresión de la viscosidad.

Como se usan en el presente documento, los términos "porcentaje", "%", "% en peso" y "porcentaje en peso" significan el porcentaje en peso del componente o ingrediente indicado dentro del producto o composición en que está presente, sin dilución, a menos que se indique otra cosa en el contexto en que se utiliza el término.

El material polimérico se prepara a partir de un 0,5 a 10 por ciento en peso de ácido acrílico o metacrílico y de un 0,5 a 10 por ciento en peso de uretanos. Más particularmente, el material polimérico está realizado de aproximadamente del 1 al 8 por ciento de ácido acrílico o metacrílico o uretanos. Más preferentemente, el material polimérico está

realizado de aproximadamente 7 a 8 por ciento de ácido acrílico o metacrílico o uretanos. Preferentemente, el polímero tiene un peso molecular medio de 85 a 130 g/mol, más preferentemente 88 a 112 g/mol, más preferentemente 88 a 100 g/mol. El polímero puede tener un peso molecular medio de 90 g/mol para el uretano y de aproximadamente 86 g/mol para el acrilato de metilo. En ciertas realizaciones preferentes, el polímero tiene un peso molecular medio de 95 g/mol. En algunas otras realizaciones preferentes, el polímero tiene un peso molecular medio de hasta 112 g/mol para el uretano.

Las fuentes típicas de iones metálicos son todos los compuestos metálicos que son solubles en agua o sistemas de disolventes orgánicos de base acuosa, siempre que la suspensión comprenda entre el 50 y el 70 % en peso de sulfato de cobre (II) pentahidratado. Los compuestos metálicos adecuados incluyen, entre otros, sales metálicas inorgánicas y orgánicas como sulfato metálico, persulfato de cobre, haluro metálico, clorato metálico, perclorato metálico, alcanosulfonato metálico como metansulfonato metálico, sulfonato de alcohol metálico, arilsulfonato metálico, fluoroborato metálico, nitrato metálico, acetato metálico, citrato metálico y gluconato metálico. Los metales ejemplares incluyen, sin limitación, el cobre, el estaño, la plata, el oro, el bismuto, el níquel, el zinc, el iridio y el antimonio. En la presente invención, una fuente de iones de metal es el sulfato de cobre.

Pueden utilizarse mezclas de compuestos metálicos que contengan el mismo metal o metales diferentes. Entre las mezclas ejemplares de metales incluyen, sin limitación, el cobre-estaño, el cobre-estaño-bismuto, el cobre-cinc, el estaño-cobre-plata y el cobre-plata. Esas fuentes de iones metálicos suelen estar disponibles en el comercio.

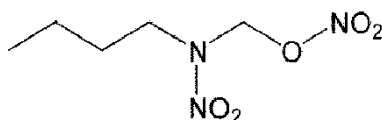
Las sales metálicas y los agentes de complejamiento de metales adecuados son, por ejemplo, las sales solubles en agua de Ca, Mg, Ba, Al, Zn, Fe, Cr, Cu, Ni, Co y Mn o sus mezclas. Ejemplos de sales metálicas solubles en agua son el cloruro de calcio, el acetato de calcio, el cloruro de magnesio, el sulfato de aluminio, el cloruro de aluminio, el cloruro de bario, el cloruro de zinc, el sulfato de zinc, el acetato de zinc, el piritionato de zinc, el 2-piridinethiol-1 óxido de zinc, el sulfato de hierro (II), el cloruro de hierro (III), el sulfato de cromo (III), el sulfato de cobre, el sulfato de níquel, el sulfato de cobalto y el sulfato de manganeso. Se da preferencia al uso de las sales solubles en agua de Cu y Zn. Las sales preferentes y los agentes de complejación incluyen el sulfato de cobre (II), el piritionato de zinc, la amidina de zinc y el óxido de 2-piridinethiol-1 de zinc.

Según la invención, el sulfato de cobre (II) pentahidratado, está presente en la suspensión de portador del 50% al 70% en peso. Incluso más preferentemente el cobre (II) sulfato pentahidratado está presente en la suspensión de portador en un 60% en peso. Para un compuesto de zinc, puede ser presente en la suspensión de portador de 0,5% a 10% en peso; más preferentemente, de 1% a 5% en peso.

En las realizaciones particularmente preferentes, el zinc está presente de 1% a 5% en peso como piritionato de zinc, amidina de zinc o 2-piridinethiol-1-óxido de zinc. En algunas particularmente preferentes realizaciones, el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente en aproximadamente 55% a 65% en peso en combinación con zinc o su sal o complejo de coordinación en 1-5% en peso. En otra realización particularmente preferente, ambos cobre y zinc están presentes en una proporción 2,45:3. En alguna de estas realizaciones, la proporción 2,45:3 está calculada basada en el metal que es proporcionado como sulfato de cobre o sulfato de cobre pentahidratado y piritionato de zinc o -sales de 2-piridinethiol-1 óxido de zinc.

También pueden incluirse ingredientes adicionales en los sistemas poliméricos para mejorar las propiedades mecánicas, ayudar a la curación y aumentar la estabilidad de otros componentes y/o del producto. Entre ellos se incluyen agentes de unión, agentes humectantes, reticulantes, plastificantes, modificadores de viscosidad, antioxidantes, estabilizadores, agentes de ajuste del pH y catalizadores.

Las propiedades mecánicas del aglutinante se alteran mediante la adición de un plastificante, que confiere la característica gomosa que se requiere para el módulo intrínseco ("IM"), reduce la viscosidad para facilitar el moldeado y permite una mayor carga de sólidos. Los plastificantes también se utilizan para alterar la temperatura de transición vítrea, la temperatura a la que el aglutinante pasa de gomoso a quebradizo. Todas estas propiedades pueden variarse con la selección del plastificante. El adipato de dioctilo (DOA) es un plastificante de uso común, que proporciona un buen equilibrio de las propiedades deseadas. Otros plastificantes incluyen el pelargonato de isodecilo (IDP), el sebacato de dioctilo y una gama de ftalatos. Pueden añadirse plastificantes energéticos como la N-butilnitratotetinitramina (butilNENA) para mejorar el rendimiento en comparación con los plastificantes convencionales. Las propiedades mecánicas también pueden optimizarse alterando las interacciones físicas o químicas entre los componentes de una formulación.

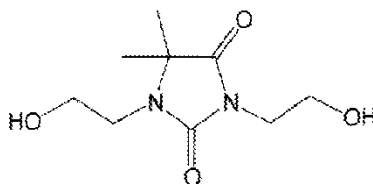


N-butilnitratotetinitramina

Los modificadores de viscosidad pueden ser seleccionados del grupo que consiste en oxalquileno poliamino éteres. Los oxalquileno poliamino éteres preferentes incluyen el éter de 3-amino-1-propanol-2-clorotilo, el isopreno estireno

y el butadieno estireno. Es preferible que la viscosidad de la composición del portador en una emulsión o suspensión sea inferior a 1.000 cps. Más preferiblemente, la viscosidad es menor de 500 cps. En particularmente preferidas realizaciones, la viscosidad de una suspensión de portador es 150 a 250 centipoise. Más preferentemente, la viscosidad de una suspensión de portador de la invención presente tiene una viscosidad final de aproximadamente 200 centipoise, o medido por cualquier método de medida de la viscosidad, como el método descrito en http://www.hydramation.com/pdf/Website_Viscosity_Units_V2.pdf.

Se utilizan agentes de unión, como el Dantocol DHE, para mejorar la resistencia de la interfaz entre el aglutinante y los sólidos mediante la adsorción en la carga y la formación de enlaces químicos con el aglutinante. El principal componente del DHE es la N,N-di(2-hidroxietil) dimetil hidantoína, que forma enlaces químicos con el isocianato a través de sus grupos hidroxilo e interactúa con nitraminas como el RDX y el HMX a través de los grupos amida.



DHE

Los reticulantes, por ejemplo, el trimetilolpropano, un alcohol trifuncional, forman enlaces químicos adicionales dentro del sistema de poliuretano y mejoran las propiedades mecánicas. La tasa de curado de los poliuretanos depende en gran medida del isocianato utilizado y a menudo es demasiado lenta para nuestras aplicaciones. Las formulaciones que incluyen isocianatos que se curan relativamente despacio, por ejemplo, IPDI, incorporan catalizadores para aumentar la tasa de curado. El trifenilbismuto (TPB) y el dilaurato de dibutilestano (DBTDL) son dos catalizadores que se utilizan comúnmente. Es probable que esto se deba a la activación de los grupos hidroxilo, cuyo efecto aumenta con el tiempo. La calidad de los ingredientes y la estabilidad del producto final en cuanto a la seguridad son muy importantes.

También pueden añadirse antioxidantes para inhibir la oxidación del aglutinante, lo que provoca la reticulación y un endurecimiento adicionales y puede formar un producto quebradizo con propiedades IM posiblemente inferiores, es decir, quebradizo. Algunas formulaciones, en particular los ésteres de nitrato, contienen estabilizadores, por ejemplo, la centralita de etilo, para aumentar la vida en estantería. El butilNENA contiene 0-1% de N-metil-4-nitroanilina (MNA) para eliminar los radicales libres que pueden catalizar una reacción o descomposición. El HTPe también contiene un estabilizador, el 2,6-di-terbutil-4-metilfenol (butilhidroxitolueno, BHT), en pequeñas cantidades (0,05-0,2%). Todos los ingredientes del aglutinante se mezclan para obtener un producto con la estabilidad y las propiedades mecánicas deseadas en el producto curado.

Las suspensiones de portador de la presente invención pueden ser ayudadas por la inclusión de un agente de ajuste de pH. Los portadores poliméricos de la presente invención tienen un pH de 4,0 a 8,0. Es preferente que la composición cargadora esté formada como una suspensión con un pH neutro, como de 5,0 a 7,5. En ciertas realizaciones preferentes, el portador está presente en una suspensión con un pH de 5,0 a 7,0. Más preferentemente, el pH de una suspensión de portador está realizado a un pH objetivo de 6,0.

Los agentes humectantes, como Invadine® y Albaflow® (Huntsman Chemicals) pueden incluirse en el portador y/o utilizarse para pretratar un sustrato textil.

Los polímeros descritos en la presente memoria pueden ser formados por la polimerización de la solución utilizando iniciadores de radicales libres convencionales. El solvente tiene que ser un solvente para cada uno de los reactantes monoméricos, pero no tiene que ser un solvente para el polímero resultante. Otras técnicas de polimerización convencional, como la polimerización en masa, pueden utilizarse para producir el polímero sujeto.

Entre los ejemplos de disolventes adecuados para la composición del portador polimérico se encuentran las etanolaminas y similares, así como otros líquidos orgánicos capaces de disolver los componentes de la composición del portador polimérico. De estos, la monoetanolamina es particularmente preferente. El agua también puede ser utilizada.

Los inventores presentes han producido comúnmente una emulsión estable de polímero de poliuretano haciendo reaccionar el prepolímero y toda la funcionalidad residual del isocianato con una especie, como el ácido dimetilol propiónico, seguido de la neutralización de la funcionalidad del ácido carboxílico y la emulsificación en agua. Este proceso produce emulsiones estables de poliuretano de muchos polímeros útiles que pueden formar películas a través de la evaporación del agua, exhiben una excelente adhesión y pueden ser reticuladas a través de la funcionalidad del ácido carboxílico residual. Sin embargo, el proceso es relativamente caro y el polímero de poliuretano resultante no retiene la funcionalidad del isocianato.

Otro procedimiento que puede emplearse para impartir solubilidad en agua a las especies que contienen isocianatos es hacer reaccionar una parte de la funcionalidad del isocianato con una especie soluble en agua, como un óxido de polietileno monol o polioliol. Esto da como resultado una especie de isocianato que es fácilmente soluble en agua, pero que conserva alguna funcionalidad reactiva del isocianato. Estos isocianatos solubles pueden ser añadidos directamente a otros polímeros basados en agua para impartir adhesión, reticulación u otros atributos.

Los aglutinantes de poliuretano extendidos curados por humedad con agua puede lograrse mediante la formación de emulsiones de agua del componente prepolímero reactivo inmediatamente antes de su utilización en el producto o proceso final. El paso inicial consiste en determinar las propiedades necesarias del cuasi-prepolímero y elegir el polioliol, el isocianato y la estequiometría apropiados para lograr las características del compuesto objetivo. Si se utiliza una formulación que incorpora un diluyente de hidrocarburos, un punto de partida conveniente es simplemente hacer el prepolímero sin el diluyente de hidrocarburo. Este producto es típicamente un fluido de alta viscosidad.

El segundo paso es elegir un agente y nivel de emulsionante nivel apropiados. Esto implica hacer una serie de soluciones acuosas de tensioactivos en diferentes concentraciones. El tercer paso es mezclar los dos componentes (el prepolímero y la solución acuosa de tensioactivo) en condiciones de cizallamiento simulando la maquinaria que se utilizará en la formación de la emulsión in situ. A continuación, se evalúa la estabilidad y la velocidad de reacción de las emulsiones y se ajustan en consecuencia los componentes del tensioactivo y el prepolímero.

El proceso de emulsificación en agua de un prepolímero de isocianato reactivo es contrario a la intuición, ya que la emulsión producida es, por necesidad, un material muy inestable. Sin embargo, mediante una elección juiciosa del agente y nivel de emulsionante (así como de los componentes del prepolímero), se pueden formar emulsiones que sean adecuadamente estables para su aplicación y uso. En el uso presente, debido a la viscosidad extremadamente baja de las emulsiones formadas, pueden incorporarse mucho más rápidamente que los aglutinantes extendidos por hidrocarburos en una variedad de mezclas de partículas, mejorando así la eficiencia del proceso de mezcla y de curado por humedad.

La concentración total de monómero debe estar entre el 10 y el 40 (preferiblemente del 25 al 40) por ciento en peso, basado en el peso total de la solución inicial. La concentración específica depende de la relación de solubilidad de una combinación particular de disolvente, monómero y copolímero. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a varias temperaturas desde la ambiental hasta aproximadamente la temperatura de ebullición de las soluciones. Se pueden utilizar temperaturas más bajas, preferiblemente entre 40° y 80° C. La reacción puede realizarse bajo presión atmosférica, aunque puede utilizarse una presión sub o superatmosférica. Las condiciones de polimerización más preferentes son el uso de un monómero de 30 por ciento en peso en la reacción del dioxano a 60° C.

La polimerización se inicia utilizando pequeñas cantidades de (por ejemplo, 0,1 a 1,5 por ciento molar) un iniciador de polimerización de radicales libres convencional, como el azobisisobutironitrilo o similar. Además, otros componentes de la polimerización de radicales libres convencionales como los agentes de transferencia de cadena (butanotiol, etc.) y similares pueden utilizarse para controlar el peso molecular del polímero. Las cantidades específicas requeridas pueden determinarse fácilmente por procedimientos convencionales.

La solución de polímero resultante puede ser tratada con un material capaz de precipitar el polímero de la solución. Este material es, preferentemente, también un disolvente para el monómero residual. Los ejemplos incluyen éteres no cíclicos, como el éter dietílico, hidrocarburos clorados, como el cloroformo y similares. El polímero precipitado puede ser absorbido en solución acuosa por neutralización con un alcali o hidróxido de metal de tierra alcalina, preferentemente hidróxido de sodio, para formar el producto de copolímero soluble en agua de la invención presente.

Se considera más preferente que la composición del portador polimérico se fabrique como una suspensión que tenga un punto de inflamación superior a 94° C.

Los portadores poliméricos se aplican a varios sustratos compuestos de diferentes materiales. En las realizaciones preferentes, el sustrato es un tejido. Cuando el sustrato es un tejido, puede ser un tejido de punto, como los tejidos de punto circulares, los tejidos de punto por urdimbre (Tricot y Raschel), tricotado de cinta o tela de pelo alto. El sustrato puede estar comprendido alternativamente por tejidos y no tejidos.

En algunas realizaciones, el tejido puede estar compuesto de fibras. De acuerdo con la invención, cualquiera de estas fibras puede ser ensamblada o fabricada en varios tipos de tejidos, incluyendo aquellos que involucran hilos entrelazados o hilos formados por hilos retorcidos y aquellos de carácter similar al fieltro, en los cuales las fibras o filamentos están entrelazados o entrebloqueados con o sin estar adheridos en sus puntos de intersección o entrelazado. El tipo de tejido anterior puede ser un tejido de punto, de malla, de nudo o trenzado formado por hilos que comprenden fibras o filamentos del tipo especificado.

Los tejidos no tejidos contemplados en la presente invención también pueden obtenerse mediante la distribución aleatoria de una multiplicidad de fibras de corta longitud o de longitud continua. Esto incluye tales tejidos obtenidos por cardado, y si se desea, superponiendo una pluralidad de velos cardados uno sobre otro con la dirección de la máquina de los diversos velos dispuestos bien en paralelo entre sí o en diversos ángulos con el propósito de proporcionar cualquier anisotropía o isotropía en las características del tejido resultante, particularmente respecto a

su resistencia o cizallamiento. Las formas intermedias, que también pueden denominarse formas híbridas, de los tejidos, puede implicar como el tipo de tejido conocido como fieltros agujeteados, en los que un tejido o tejido de punto tiene fibras o filamentos perforados a través del tejido base tejido.

Los diversos tejidos pueden estar formados en su totalidad por fibras, filamentos e hilos del tipo definido anteriormente, pero preferentemente, comprenden una mezcla de fibras o filamentos de este tipo con fibras o filamentos de otros tipos, ya sean de origen natural o artificial. Asimismo, los tejidos pueden estar formados por una mezcla de hilos que comprendan fibras o filamentos del tipo definido anteriormente con hilos formados por otras fibras, ya sean naturales o artificiales. Así pues, los tejidos también pueden estar constituidos por fibras, filamentos o hilos de algodón, lana, seda, lino, nylon, polietilentereftalato (por ejemplo, Dacron), rayones de celulosa regenerada, acetato de celulosa, caseína, fibras de resina vinílica, como copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o acrilonitrilo, y especialmente poliésteres, poliacrilonitrilos, poliamidas y poliuretanos y sus copolímeros. La proporción de fibras, filamentos o hilos. Los tejidos preferentes están comprendidos de al menos una de entre algodón, nylon, poliéster y spandex, o cualquier otra fibra elastomérica, como el caucho o el PPU. Los tejidos particularmente preferentes están comprendidos de mezclas de algodón, nylon, poliéster y spandex.

Cuando el sustrato es un tejido tejido comprendido de mezclas de algodón, nylon, poliéster y spandex, puede estar, por ejemplo, comprendido de nylon, nylon/spandex, como nylon/Lycra®, poliéster o poliéster/spandex. Cuando el sustrato está comprendido de mezclas, como nylon/spandex, o poliéster/spandex, las mezclas pueden tener diferentes niveles de cada componente. Por ejemplo, en las realizaciones preferentes, el portador se ha aplicado a nylon/spandex 84/16, 85/15, 86/14, 68/32, y poliéster/spandex 92/8, 95/5, 88/12, 84/16, 86/14 y 93/7. Se prefieren las mezclas que tengan hasta un 20% de hilos de spandex por metro cuadrado o yarda cuadrada o en peso. No obstante, la invención no se limita a ninguna mezcla o proporción particular de componentes y depende del tipo de artículo que se produzca. La invención está específicamente destinada a incluir 100% de algodón y seda u otras fibras naturales, y varias mezclas de las mismas incluyendo, pero no limitándose, a las de caucho. Ejemplos no limitantes de mezclas de algodón a las que el portador polimérico ha sido y puede ser aplicado incluyen el algodón/spandex, donde el spandex está presente hasta en un 20% de hilos por metro cuadrado o yarda cuadrada o en peso.

La invención es singular en cuanto que puede aplicarse al algodón y a otras fibras naturales o de base natural, como la lana, el tencel, la seda, el rayón, etc. A mejor conocimiento de los inventores, hasta la fecha es desconocido cómo aplicar un metal que contiene polímero a un tejido natural, y en particular al algodón. Debido a las limitaciones de la técnica, hasta ahora los iones metálicos sólo han podido ser incorporados a los tejidos sintéticos donde fueron incorporados durante la fabricación, por ejemplo, mediante extrusión, hilado, de la fibra sintética o, posiblemente, mediante electrodeposición, lo cual es engorroso y costoso. A mejor conocimiento del solicitante, la técnica no ha aplicado un un polímero que contiene metal a una fibra natural después de que ésta ya ha sido tejida en su forma final, como un hilo o un artículo tejido o de punto comprendido de hilos, fibras, etc., salvo posiblemente mediante procedimientos de electrodeposición engorrosos y costosos. La capacidad de la invención de incorporar iones metálicos a un producto acabado ahorra tiempo y costos sustanciales y reduce el impacto ambiental. También proporciona un nivel de confort y tacto superior en determinados textiles y aplicaciones, por ejemplo, para su uso en artículos domésticos, como sábanas y mantas, o para ciertos tipos de prendas de vestir.

Los portadores poliméricos que contienen metal de la presente invención también pueden aplicarse o incorporarse a otros tipos de artículos. Por ejemplo, los artículos plásticos pueden prepararse mediante la incorporación (por ejemplo, mediante la mezcla) del portador y/o los tintes directamente en los materiales poliméricos a partir de los cuales se preparan los artículos. La preparación de los artículos plásticos mediante la aplicación de una composición de colorante a la superficie del artículo plástico es generalmente conocida y los portadores de la presente invención pueden ser aplicados a estos tipos de artículos de manera similar.

Como se ha mencionado, el artículo toma preferentemente la forma de un textil acabado. Por ejemplo, los portadores de la invención pueden aplicarse a calcetines, mangas de rodilla, mangas de codo, mangas de pantorrilla, bandas de núcleo, mangas de tobillo, refuerzos de espalda, camisas, calzoncillos, chaquetas, pantalones, medias, calcetines, guantes, cintas para la cabeza, etc. Ejemplos de estos productos son los que vende Tommie Copper bajo su marca COPPER ZENERGY®. Alternativamente, el artículo puede tomar preferentemente la forma de un rollo de tejido, sábana, funda de almohada, manta u otro tipo de artículo doméstico tejido o tricotado.

La invención no está limitada por la forma final del artículo, su uso previsto o la composición del sustrato.

En una realización preferente del artículo textil impregnado de la presente invención, el artículo textil impregnado es un calcetín. Sin embargo, las personas con habilidad en la técnica reconocerán que el artículo textil de la presente invención no está limitado a los calcetines. Por el contrario, el artículo textil puede ser cualquier tipo de artículo textil, como por ejemplo cualquier número y estilo de calzado, pantalones, camisas, pantalones cortos, vestidos, gorros, guantes o ropa interior. Aun así, las invenciones actuales no se limitan a las prendas de vestir o al vestuario. Por ejemplo, las invenciones actuales pueden incluir hojas de textil, por ejemplo, las hojas utilizadas para el uso en operaciones de corte y confección. Además, los artículos textiles tienen una variedad de otras formas o aplicaciones. Por ejemplo, pueden incluir neumáticos o cuerdas, o componentes estructurales como artículos compuestos y de panal para la construcción, que van desde piezas de aviones, cuadros de bicicletas, canoas y kayak, hasta diversos componentes eléctricos o chips para componentes eléctricos.

En lo que respecta a las prendas de vestir, si bien el artículo textil se teje preferentemente para aumentar la compresión o la comodidad en algunas aplicaciones, por ejemplo, los calcetines, no hay ninguna limitación en cuanto al tipo de construcción que puede utilizarse en la presente invención. A modo de ejemplo, cualquier número de técnicas de construcción tejidas, no tejidas o compuestas también pueden ser utilizadas, que todas estarían dentro del ámbito de la presente invención.

El sustrato puede tener además un tinte fijado en el mismo. El tinte puede ser un tinte básico, un tinte catiónico con carga positiva o un tinte reactivo. Por ejemplo, el tinte puede ser Negro Terasil, Azul Terasil, Rojo Terasil, Amarillo Terasil, Azul Erionyl, Amarillo Erionyl, y Rojo Erional (fabricado por Huntsman Chemicals), cuyos productos son Productos Químicos Peligrosos de Descarga Cero (ZDHC), Negro Dorolan MSRL (M.Dohmen) y/o Azul Ex Acido. El artículo puede incluir cualquier combinación de dichos tintes. Los tintes reactivos que pueden emplearse incluyen Remazol Black B 133%, Remazol Br Blue BB 133%, Remazol Br Blue RW, Remazol BR. Naranja 3R, Remazol Br. Rojo 3BS 150%, Remazol Br. Amarillo 3GL gran, Remazol Negro Profundo GWF, Remazol Negro Profundo N 150%, Remazol Amarillo Luminoso FL, Remazol Azul Marino RGB gran, Remazol Naranja RGB, Remazol Rojo RB 133%, Remazol Turquesa G-A y Remazol Amarillo 3RS-A 150%, disponibles en DyStar. Se conocen muchos tintes para teñir textiles, particularmente celulósicos, virtualmente cualquier color en el espectro. Se pueden conseguir fácilmente de varias fuentes comerciales. Preferentemente, los tintes son ácidos.

La suspensión de portador polimérico de la presente invención puede aplicarse mediante procedimientos convencionales utilizados para teñir un artículo, por ejemplo, un baño de tintura o una bancada de impregnación para teñir una fibra o un sustrato tejido. Los expertos en la técnica reconocerán que numerosos baños de tintura u otras máquinas de teñir podrían utilizarse para lograr la presente invención. Por ejemplo, el baño de tintura puede lograr el teñido a través del procesamiento de teñido por urdimbre, en cubeta, a chorro y en barca.

El baño de tintura puede incluir numerosos componentes. Por ejemplo, puede incluir un tinte, como un tinte ácido, por ejemplo, algunos de los tintes y agentes mencionados anteriormente. Preferentemente, el tinte está presente en una cantidad entre el 0,1% y el 20% de OWG (en peso de la mercancía), y más preferentemente, el tinte está presente en una cantidad entre el 1% y el 10% de OWG.

El baño de tintura puede incluir una sal, que es preferentemente un sulfato de magnesio. Los solicitantes prefieren utilizar aproximadamente de 1 a 2 % en peso de sal para la velocidad y la facilidad del proceso; sin embargo, la sal y el ácido no son necesarios para poner en práctica la invención. Aditivos adicionales, por ejemplo, varios emulsionantes y tensioactivos también pueden ser añadidos para mejorar el teñido, como es conocido en la técnica. En realizaciones ejemplares, dichos agentes auxiliares incluyen los productos Invadine®, Albalflow® Albatex®, Invatex®, Univadine®, Albfluid® y Ultraphil®, todos ellos disponibles en Huntsman Chemical; ®Rucogol, ®Ruco Acid, Hydrocol Six (Grupo Rudolf), ácido acético, hexametáfosfato de sodio, sosa cáustica y diversos agentes antiespumantes.

El baño de tintura puede incluir un asistente de teñido. El asistente de teñido facilita la fijación del tinte al sustrato. El asistente de teñido puede estar presente en cualquier cantidad que permita el teñido.

El baño de tintura puede incluir un ajustador de pH, para ajustar el pH del baño de tintura. Preferiblemente, el ajustador de pH es un ácido orgánico, y puede ser, por ejemplo, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético o mezclas de los mismos. Otros pueden preferir otros ajustadores, como otros ácidos orgánicos o inorgánicos, los cuales están dentro del ámbito de la presente invención.

A los efectos de la presente realización, los solicitantes prefieren que el pH del baño de tintura esté entre 3 y 8, preferiblemente por debajo de 7,5. En ciertas realizaciones, un pH de 5,5 - 7,0, más preferentemente 6,0 - 7,0, es deseado, mientras que en otras realizaciones, un pH aproximadamente de 5,0 es preferente. En cuanto al pH específico, sin embargo, eso dependerá del portador polimérico y del tinte utilizado y del color deseado del artículo textil.

Cuando se tiñe en baño, aunque no hay una limitación real al orden de los pasos necesarios para realizar la presente invención, los solicitantes prefieren añadir el textil al baño y el baño se lleva a la temperatura. El tinte y la sal se añaden en la cantidad deseada y luego se ajusta el pH al nivel deseado. El portador polimérico y cualquier agente auxiliar se añaden entonces. Para los fines de los solicitantes, lo ideal es calentarlo a temperaturas entre unos 40 y 50 °C, y preferiblemente entre 43 y 49 °C. Otros, sin embargo, pueden desear calentar el baño hasta la temperatura y luego agregar el textil, o ajustar el pH en algún paso posterior del proceso de teñido. Todas estas variaciones, incluyendo las variaciones con la adición de polímero, tinte, ayudante de tinte y sal, están dentro del ámbito de la presente invención.

El tinte y el acabado aplicados pueden exponerse al calor y al secado después de la aplicación para curar el portador polimérico y/o secar el artículo. Un grupo de poliuretanos que contiene poliisocianatos de bloque necesita ser activado por el calor para iniciar el curado, como pasar por un secador u otro sistema como un tambor de secado. Las fundas de almohada tratadas en un baño de tintura se plancharon para curar completamente la tecnología. Otros sistemas de un solo componente se curan con la humedad atmosférica. La velocidad de curado está vinculada al tiempo de vida de envasado, que es el tiempo durante el cual el poliuretano puede ser manipulado antes de que el reticulado conduzca a un aumento de la viscosidad y del curado.

Los artículos textiles producidos en el baño de tintura de las invenciones presentes exhibían una profundidad de teñido similar o mayor a la del teñido logrado con portadores conocidos. El teñido usado en las invenciones presentes logró una penetración completa. Además, la solidez a la luz, que es típicamente baja para los tintes básicos, no se ve afectada por la presente invención. Se encontró que la solidez a la luz era aproximadamente la misma para artículos textiles teñidos utilizando las invenciones presentes que para artículos textiles teñidos utilizando ayudantes de tinte conocidos. De manera similar, la solidez a la luz fue aproximadamente la misma interna y externamente para los artículos de la invención actual.

Para algunos artículos textiles, la capacidad de un sustrato de fibra para aceptar un tinte puede ser importante por razones estéticas. Por ejemplo, los colores pueden mejorar la visibilidad del artículo, lo que puede ser importante para los corredores que corren al atardecer o en la oscuridad. Del mismo modo, los colores pueden ayudar a distinguir al portador de un artículo, lo que puede ser importante para, por ejemplo, los equipos deportivos. Además, los colores pueden ser importantes para distinguir los artículos que tienen características importantes. En lo que respecta a los artículos para el hogar, se ha descubierto que ciertos colores tienen un efecto calmante. Por lo tanto, es una ventaja de la invención que se puedan conseguir todo tipo de colores en los artículos que liberan metales.

Además, en lugar de distinguir, los colores también pueden ser usados para ayudar a los artículos a mezclarse. La capacidad de mezclarse puede ser cada vez más importante en las aplicaciones de camuflaje, por ejemplo, para camisas, chalecos y/o pantalones de camuflaje. Además, el hecho de poder ofrecer esos artículos en nuevos colores que antes no estaban disponibles puede aumentar la posibilidad de venta. Asimismo, el hecho de poder producir más eficientemente artículos teñidos que liberan metales puede reducir el costo, lo que puede permitir que más consumidores compren esos productos.

Los artículos terminados realizados de acuerdo con la invención incluyen tejidos y prendas de vestir negras, plateadas, grises pizarra, blancas, azules, granadas, rosadas, color carne, marinas, moras, olivas, orquídeas, azules, verdes, corales, naranjas, rojas, amarillas, ciruelas y marrones. La invención no está limitada por el color.

Los artículos a los que se aplica la composición del portador polimérico no se limitan a los procedimientos de baño de tintura. La invención también comprende artículos en los que el portador polimérico se ha aplicado mediante un baño de inmersión en el acabado / impregnado; aplicación por pulverización (frente al impregnado); aplicación de espuma (frente al impregnado); restregado / lavado o máquina de blanqueo: en baño (continuo o por lotes), máquina de secado o ablandamiento (continuo o por lotes), impresión en húmedo y procedimientos de impresión en 3D y de sublimación, incluidos los digitales, cuyos pasos básicos son bien conocidos por los profesionales de la técnica.

Los filamentos, fibras o hilos y tejidos a los que se haya aplicado el portador de la invención que contiene metal pueden ser objeto de procesos de acabado habituales, como la rizadura, el ondulado, la torsión, el encolado, el ablandamiento o la lubricación para facilitar el tejido, tricotado y otras operaciones textiles.

Los filamentos, hilos o hebras producidos de acuerdo con la invención son útiles en la preparación de varios tipos de tejidos. Sin embargo, son especialmente útiles en la preparación de prendas de compresión y similares. Una ventaja de la invención es que los tejidos especialmente adecuados para la fabricación de prendas de vestir incluidas las telas tejidas, no tejidas o de punto no están limitados por el peso, el módulo de tracción, resistencia a la tracción, la elongación a rotura, la absorción de humedad o la conductividad eléctrica.

Además de tener un alto peso molecular capaz de proporcionar las características mecánicas requeridas, incluyendo módulo de tracción, resistencia a la tracción, elongación, etc., de una fibra textil, los artículos que contienen metal de acuerdo con la presente invención son capaces de proporcionar fibras que satisfacen los siguientes requisitos adicionales:

- a) la absorción de la humedad, es decir, la capacidad de absorberla sin que se degraden las propiedades de los textiles;
- b) la propiedad antiestática, es decir, la resistencia de la superficie;
- c) resistencia al lavado y a la limpieza en seco, es decir, debe soportar ciclos repetidos de lavado y/o limpieza en seco de hasta 25 veces o más, sin que se pierdan las propiedades mecánicas, la decoloración, etc.;
- d) la resistencia a las influencias atmosféricas, es decir, debe soportar la luz, el oxígeno, el ozono, las impurezas ácidas y similares sin que se pierdan las propiedades mecánicas, la decoloración, etc.;
- e) tacto suave, buena resistencia al desgarrar; y
- f) propiedades repelentes (agua, viento, lluvia, nieve, insectos).

Los tejidos que contienen del 1 al 20% en peso de los portadores de la presente invención satisfacen todos los requisitos anteriores y, al mismo tiempo, proporcionan el grado necesario de comodidad, resistencia a la abrasión y propiedades antiestáticas esenciales en los artículos de vestir, especialmente en las prendas de vestir, como calzado,

sombreros y prendas de vestir, en particular, prendas de compresión, artículos para el hogar, como sábanas, ropa de cama, mantas y similares.

La invención será ahora descrita en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia): Preparación de un polímero que contiene zinc y cobre.

- 5 En un pequeño vaso de acero inoxidable, se preparó una solución de etanolamina a partir de 13.500 moles de amoníaco y 4.507 moles de óxido de etileno. La mezcla se agitó durante 30 minutos para asegurar que los reactivos reaccionaran completamente. La cantidad de amoníaco se puede controlar controlando la temperatura de la mezcla. Típicamente, se puede calentar la mezcla de reacción lentamente a no más de 21° C para tener menos amoníaco, o enfriarla para tener más amoníaco. La monoetanolamina (MEA) fue recuperada por un procedimiento conocido en la técnica y combinada con agua en fase acuosa, permitiendo que el amoníaco se mantenga licuado a menores presiones.

- 10 Sulfato de cobre anhidro se suspendió en 80% de agua desionizada y en 0,02% de la solución de etanolamina, produciendo una mezcla azul. 0,07% de una mezcla de sulfato de cobre suspendido se añadió a una dispersión acuosa de polimetacrilato de metilo o polihidroxipropilmetacrilato. Se añadió 0,33% de piritionato de zinc a la mezcla para producir una solución casi incolora.

El polímero del ejemplo 1 se aplicó al tejido al 4% en peso. El tejido se secó.

Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia): Preparación de polímero que contiene zinc y cobre.

Las reacciones del ejemplo 1 se llevaron a cabo bajo nitrógeno líquido manteniendo una temperatura a aproximadamente 21° C.

- 20 **Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia): Preparación de polímero que contiene zinc y cobre.**

En un pequeño vaso de acero inoxidable, se preparó una solución de etanolamina a partir de 13.500 moles de amoníaco y 4.507 moles de óxido de etileno. La mezcla se agitó durante 30 minutos para asegurar que los reactivos reaccionaran completamente. La monoetanolamina (MEA) fue recuperada por un procedimiento conocido en la técnica y combinada con agua en fase acuosa, permitiendo que el amoníaco se mantenga licuado a presiones más bajas.

- 25 Sulfato de cobre anhidro se suspendió en un 80% de agua desionizada y en 0,02% de la solución de etanolamina, produciendo una mezcla azul. 0,07% de la mezcla de sulfato de cobre suspendido se añadió a una dispersión acuosa de poliuretano. 0,33% de piritionato de zinc se añadió a la mezcla para producir una solución casi incolora.

El polímero se aplicó al tejido al 4% en peso. El tejido se secó.

Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia): Proceso de baño de tintura

- 30 Calcetines (nylon/spandex) pretratados en un baño con un pH inferior a 7,5 se limpiaron sin aplicar ningún producto químico, se blanquearon y se lavaron profusamente para eliminar los aceites y ceras residuales. Los calcetines se añadieron a un baño de tintura en una máquina de acabado de baja proporción de licor (10:1, agua:tejido). Los calcetines teñidos se procesaron después con un acabado que tenía la siguiente composición:

Ingrediente	% en peso
Polímero (Zn + Cu)	5,0
Suavizante	3,0
56% de ácido acético	3,0
40% de sulfato de magnesio concentrado líquido o 10% de sulfato de magnesio sólido	25
Agua	qs

- 35 Se calentó un baño de agua a 37° C; se añadieron ácido acético y sulfato de magnesio. La mezcla se agitó durante 2 minutos y se añadió una suspensión de portador polimérico que contenía zinc y cobre en incrementos con la agitación. La mezcla se calentó de 46 a 48° C. Una vez alcanzada la temperatura, la mezcla calentada se hizo circular durante 15 minutos hasta que el baño se homogeneizó. Se añadió el suavizante y se agitó el baño durante otros 8 minutos a

46 °C. Después de teñir los calcetines, el baño se drenó y se extrajo el acabado de los calcetines por fuerza centrífuga. El material se embarcó según necesidad.

Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia): Proceso de baño de tintura

5 Las camisas reglamentarias se prepararon como en el ejemplo 4, excepto que se utilizó una máquina de mayor proporción (por ejemplo, 20:1, agua: tejido). El acabado comprendía un 7% de una suspensión de portador polimérico que contenía zinc y cobre, y se utilizó bicarbonato de sodio para fijar el pH del baño al 4,0.

Ejemplo 6 (Ejemplo de referencia): Proceso en bancada de impregnación

Un jersey de tejido de punto circular de poliéster/spandex 84/16 pretratado en un baño con un pH inferior a 7 se secó con sólo agua en bancadas de acabado. Se preparó un acabado con la siguiente composición:

Ingrediente	% en peso
Polímero (Zn + Cu)	5,0
Compatibilizador	1,5
Acido acético/bicarbonato de sodio	Según sea necesario.
Agua	qs

10 La suspensión de portador polimérico que contenía zinc y cobre se mezcló durante un mínimo de 2 horas hasta que la suspensión fue consistente. Se llenó un tanque químico con el 50% o menos del agua necesaria y se calentó a 40°C. El compatibilizador se añadió al tanque en ese orden con la mezcla, y el pH se ajustó a 5,5 - 7,0 con ácido acético/bicarbonato sódico. El acabado se filtró mientras se añadía a una cubeta de impregnación abierta en tándem con una bancada Tenter y se recirculó una vez en la cubeta. El acabado se aplicó al tejido al 85% de absorción de agua, asegurando que la temperatura de la bancada no excedía de 140°C.

Ejemplo 7 (Ejemplo de referencia): Proceso en bancada de impregnación

20 El proceso en bancada de impregnación del ejemplo 6 se llevó a cabo en poliéster/spandex 84/14 al 85% de absorción de agua con varias composiciones de tintes para producir prendas de calentamiento plateadas, negras, plateadas y color carne.

Ejemplo 8 (Ejemplo de referencia): Proceso en bancada de impregnación

El proceso en bancada de impregnación del ejemplo 6 se llevó a cabo en tejidos de poliéster/spandex 84/12 al 85% de absorción de agua con varias composiciones de tintes para producir prendas de calentamiento plateadas.

25 Si bien se señalan ejemplos concretos de la aplicación de metales reactivos a tejidos o fibras para la fabricación de prendas de vestir y componentes de tejidos que tienen iones metálicos disponibles para su transporte fuera del artículo, también se consideran otras aplicaciones obvias dentro del ámbito de la presente divulgación.

Los artículos que pueden tener iones o complejos metálicos reactivos unidos a su superficie pueden ser tejidos, espumas, productos moldeados, calzado, prendas de vestir acabadas u otros artículos que tengan una superficie capaz de aceptar el portador o el vehículo que contiene el metal o complejo metálico reactivo.

30

REIVINDICACIONES

1. Una suspensión de portador polimérico, que comprende:
un polímero sintetizado a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos; y al menos un metal con un estado de oxidación de +1 o +2, incluyendo sus sales y complejos de coordinación, en la que el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente entre el 50 y el 70% en peso de la suspensión.
5
2. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que los monómeros son metacrilato de metilo o hidroxipropilmetacrilato.
3. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que los monómeros son uretanos, en la que los uretanos tienen preferentemente prepolímeros seleccionados del grupo que consiste en polibutadienos con terminación hidroxilo, poliéteres con terminación hidroxilo y éteres de caprolactona con terminación hidroxilo, y en los que los poliéteres con terminación hidroxilo comprenden preferentemente un copolímero de poli-1,4-butanodiol y polietilenglicol.
10
4. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, que comprende entre el 0,5 y el 10% en peso de polímeros sintetizados a partir de monómeros seleccionados de ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos.
5. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que el sulfato de cobre (II) pentahidratado está presente de 55 a 65% en peso de la suspensión y el piritionato de zinc está presente de 1 a 5% en peso de la suspensión.
15
6. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que la suspensión de portador polimérico comprende además un oxialquilen poliamino éter o en la que el polímero es un polímero que consiste en tres monómeros en el que los tres monómeros son todos el mismo componente.
20
7. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que el metal comprende plata, o sus sales o complejos de coordinación.
8. La suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1, en la que la suspensión comprende entre el 0,5 y el 10% en peso de un polímero preparado a partir de monómeros seleccionados de un grupo que consiste en ácidos acrílicos, metilacrilatos y uretanos; y en la que la suspensión tiene una viscosidad inferior a 1.000 cps a 20°C.
25
9. Un artículo impregnado de metal que comprende:
un sustrato;
un acabado aplicado al sustrato, dicho acabado comprende la suspensión de portador polimérico de la reivindicación 1;
30 en el que el metal está en forma iónica o de sal.
10. El artículo impregnado de metal de la reivindicación 9, en el que el sustrato es un tejido tejido, en el que el tejido tejido está comprendido preferentemente por al menos uno de entre algodón, nylon, poliéster y spandex.
11. El artículo impregnado de metal de la reivindicación 9, en el que el acabado es aplicado al sustrato del 2 al 20% en peso.