



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 356\ 143$ 

(51) Int. Cl.:

**D06M** 15/00 (2006.01) **D06M** 15/233 (2006.01) **D06M** 15/333 (2006.01) **D06M** 15/256 (2006.01)

**D06M 15/227** (2006.01) **D06M 15/263** (2006.01) **D06M 15/33** (2006.01) **D06M 15/277** (2006.01)

**D06M 11/36** (2006.01)

**D06M 11/79** (2006.01) **D06M 11/45** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 04706158 .5
- 96 Fecha de presentación : 29.01.2004
- Número de publicación de la solicitud: 1597425
  Fecha de publicación de la solicitud: 23.11.2005
- (54) Título: Proceso para impermeabilizar materiales textiles.
- 30 Prioridad: **18.02.2003 DE 103 06 893**
- 73 Titular/es: BASF SE 67056 Ludwigshafen, DE
- 45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 05.04.2011
- (72) Inventor/es: Keller, Harald y Reichert, Jürgen
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 05.04.2011
- (74) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 356 143 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**

Proceso para impermeabilizar materiales textiles.

La presente invención se refiere a un proceso para el acabado o aprestamiento de materiales textiles mediante el tratamiento con al menos un líquido acuoso de inmersión que contiene al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante y al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partículas (mediana, promedio en número) en el rango de 1 nm a 350 nm, y al menos un emulsionante, seleccionado de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado o al menos un anhídrido de un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado, en cuyo caso el o los sólidos orgánicos o inorgánicos están presentes en el líquido de inmersión en una porción de al menos 5,5 g/l.

- 10 El acabado o aprestamiento de textiles es un campo de trabajo con importancia económica creciente. Es particularmente interesante darle acabado o aprestamiento a textiles de manera que sean repelentes de agua y de suciedad. Las medidas modernas se sirven en algunos casos del llamado efecto Lotus ® y le confiere a los textiles un comportamiento repelente de agua mediante la aplicación de una superficie abrasiva.
- WO 96/04123 describe superficies que se autolimpian, las cuales poseen una estructura artificial de superficie, la cual presenta elevaciones y cavidades, en cuyo caso la estructura se caracteriza particularmente por su parámetro de estructura. La preparación de las estructuras se efectúa, por ejemplo, mediante estampado de una estructura sobre un material hidrófobo moldeable termoplásticamente o mediante aplicación de polvo de teflón sobre un área tratada con UHU®. De US 3,354,022 se conocen áreas repelentes de agua preparadas similarmente.
- A partir de EP-A 0 933 388 se conocen procesos para la preparación de superficies estructurados en los que primero se produce una forma negativa mediante fotolitografía, con esta forma se estampa un película de plástico y a continuación se impermeabiliza la película plástica estampada con alquilsilanos fluorados.
  - Sin embargo, los métodos arriba descritos son inadecuados para darle acabado o aprestamiento repelente de suciedad y de agua a los textiles.
- En WO 02/84013 se propone impermeabilizar fibras, de poliéster por ejemplo pasándolas por un baño de decalina calentado a 80°C en el cual se ha suspendido 1% de gel de sílice hidrófugo Aerosil® 8200.
  - En WO 02/84016 se propone impermeabilizar un tejido de poliéster pasándolo por un baño de DMSO (dimetilsulfóxido) calentado a 50°C en el cual se ha suspendido 1% de gel de sílice hidrófugo Aeroperi® 8200.
- Ambos métodos para impermeabilizar tienen en común que el solvente se selecciona de tal manera que las fibras se disuelven parcialmente. Para esto se requiere que se apliquen grandes cantidades de solventes orgánicos, lo cual es indeseado en muchos casos. Además, la resistencia mecánica de las fibras se ven afectadas por el tratamiento con solventes orgánicos.
  - En WO 01/75216 se propone darle acabado a fibras textiles y telas de manera que repelan agua y suciedad suministrándoles una capa de dos componentes de los cuales uno es método de dispersión y el otro es un coloide, por ejemplo. Mediante el proceso de acabado descrito en WO 01/75216 se producen capas de acabado en los que los coloides se dispersan de manera anisotrópica en el agente de dispersión, en cuyo caso se observa un incremento de concentración de los coloides en el área límite entre la capa de acabado y la superficie circundante. El proceso aplica en tal caso un líquido para acabado que contiene hasta 5 g/l de Aerosil 812 S.
  - Sin embargo, los textiles acabados mediante el proceso descrito en WO 01/75216 tienen en muchos casos una capacidad de carga mecánica insatisfactoria.
- 40 Por lo tanto, el objetivo consistió en proporcionar un proceso para el acabado de materiales textiles el cual no tiene las desventajas indicadas arriba y tiene simultáneamente un buen efecto repelente de agua y suciedad. Además, el objetivo consistió en suministrar textiles repelentes de suciedad y agua. Además, el objetivo consistió en proporcionar líquidos de inmersión para protección y para acabado repelente de agua de materiales textiles.
  - De acuerdo con esto se ha encontrado el proceso definido al principio.

35

- Por materiales textiles en el sentido de la presente invención se entienden fibras, mechas, hilos, hilos torcidos, por un lado y telas textiles, por otro lado, como por ejemplo tejidos, tricotado, lanas (no tejidos) y prendas de vestir. Particularmente se prefieren telas textiles usadas, por ejemplo, para producir textil en zonas externas. A manera de ejemplo pueden mencionarse velas de barco, sombrillas y paraguas, lonas, hojas de tiendas, manteles, tejidos para toldos y cubiertas para muebles, por ejemplo para sillas, hamacas o columpios o bancas.
- Los materiales textiles en el contexto de la presente invención pueden estar compuestos de diferentes sustancias. Pueden nombrarse fibras naturales y fibras sintéticas, así como fibras mixtas. Por fibras naturales pueden nombrarse, por ejemplo, seda, lana o algodón. Por fibras sintéticas pueden nobrarse, por ejemplo, poliamida,

poliéster, polipropileno, poliacrilonitrilo, polietilentereftalato y viscosa. También pueden recubrirse fibras naturales de acuerdo con el proceso de la invención, por ejemplo acetato de celulosa.

El proceso de acuerdo con la invención utiliza al menos un líquido de inmersión acuoso. Por líquido de inmersión acuoso en el contexto de la presente invención deben entenderse aquellos líquidos de inmersión que pueden contener al menos 5 % en peso de agua. Los líquidos de inmersión acuosos contienen preferiblemente al menos 25 % en peso de agua, particularmente preferible al menos 50 % en peso y muy particularmente preferible al menos 75 % en peso. El contenido máximo de agua es de 99 % en peso, preferible de 97 % en peso, particularmente preferible 95 % en peso.

Los líquidos de inmersión acuosos empleados de acuerdo con la invención además de agua pueden contener solventes orgánicos, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, etilenglicol-mono-n-butiléter, etilenglicol-mono-iso-butiléter, ácido acético, n-butanol, iso-butanol, n-hexanol e isómeros, n-octanol e isómeros, n-dodecanol e isómeros. Los solventes orgánicos pueden constituir 1 a 50 % en peso, preferible 2 a 25 % en peso de los líquidos de inmersión acuosos empleados de acuerdo con la invención.

Al menos uno de los líquidos de inmersión acuosos empleados en el proceso según la invención contiene al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante. La acción de un aglutinante puede efectuarse de tal modo que el polímero orgánico forma una película y las partículas se unen unas con otras y con el material textil a recubrir.

En una forma de realización de la presente invención cuando se habla de al menos un polímero orgánico se trata de polímeros o copolímeros de monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados que tienen una solubilidad en agua de menos de 1 g/l, determinada a 25°C. En los copolímeros los monómeros hidrófobos constituyen al menos 50 % en peso, preferible al menos 75 % en peso del copolímero.

Monómeros preferidos se seleccionan se los grupos de las olefinas de  $C_2$ - $C_{24}$ , en particular  $\alpha$ -olefinas con 2 a 24 átomos de C, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-hexadeceno o 1-octadeceno; vinilo-aromáticos, por ejemplo estireno, a-metilestireno, cis-estilbeno, trans-estilbeno, diolefinas como, por ejemplo, 1,3-butadieno, ciclopentadieno, cloropreno o isopreno, cicloolefinas de  $C_5$ - $C_{18}$  como, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno, ciclopentadieno dimérico, ésteres de vinilo de ácidos alcanocarboxílicos de  $C_1$ - $C_{20}$ , lineales o ramificados, como por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, n-hexanoato de vinilo, n-octonoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, (met)acrilatos de alcoholes de  $C_1$ - $C_{20}$ , por ejemplo metil(met)acrilato, etil-(met)acrilato, n-propil(met)acrilato, iso-propil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil(met)acrilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, verilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, verilato, verilato, n-eicosil(met)acrilato, verilato, ve

Los monómeros halogenados incluyen olefinas cloradas como, por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilo y cloruro de vinilo y cloruro de vinilo y cloruro.

Monómeros halogenados muy particularmente preferidos son olefinas con contenido de flúor, tales como, por ejemplo, fluoruro de vinilideno, trifluorcloretileno, tetrafluoretileno, hexafluorpropileno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>, fluorados o perfluorados, como por ejemplo los (met)acrilatos de alcoholes fluorados o perfluorados, como por ejemplo alcoholes alquílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>, fluorados o perfluorados, descritos en US 2,592,069 y US 2,732,370, por ejemplo (met)acrilatos de HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>6</sub>F<sub>17</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>, HOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>10</sub>F<sub>25</sub>, descritos por ejemplo en US 2,642,416, US 3,239,557, BR 1,118,007, US 3,462,296.

40 También son adecuados copolímeros de, por ejemplo, glicidil(met)acrilato con ésteres de la fórmula I

$$= \begin{array}{c} O \\ -O - (CH_2)_y \\ N - SO_2 - C_x F_{2x+1} \end{array}$$

en los cuales las variables se definen como sigue:

R<sup>1</sup> es hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

R<sup>2</sup> es CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

15

20

25

30

35

45 x es un número entero en el rango de 4 a 12, muy particularmente preferible 6 a 8

y es un número entero en el rango de 1 a 11, preferible 1 a 6, o glicidil(met)acrilato con ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos fluorados.

Otros copolímeros adecuados son copolímeros de (met)acrilatos de alcoholes alquílicos de  $C_3$ - $C_{12}$ , fluorados o perfluorados, como por ejemplo HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, HOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>; con (met)acrilatos de alcoholes de  $C_1$ - $C_2$ 0 no halogenados, por ejemplo metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, n-propil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, n-octil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-dodecil-(met)acrilato, n-eicosil(met)acrilato.

Un resumen de polímeros fluorados adecuados se encuentra, por ejemplo, en M. Lewin et al., Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Part B, 2º volumen, Marcel Dekker, New York (1984), páginas 172 y siguientes y páginas 178 -182.

10 Otros polímeros fluorados adecuados se divulgan, por ejemplo, en DE 199 120 810.

Del grupo de las olefinas con grupos siloxano pueden nombrarse, por ejemplo, olefinas de las fórmulas generales II a hasta II c,

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & O & H_3C \\
\hline
O & Si & M & O \\
CH_3
\end{array}$$
II c

en las cuales las variables se definen como sigue:

# R<sup>3</sup> se selecciona de

Alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$ , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo; preferible alquilo de  $C_1$ - $C_6$  como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, particularmente preferible alquilo de  $C_1$ - $C_4$  como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo y muy particularmente metilo.

Arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, por ejemplo fenil, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferible fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo.

Cicloalquilo de  $C_3$ - $C_{12}$ , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo, ciclohexilo y ciclohexilo y ciclohexilo y ciclohexilo y ciclohexilo y ciclohexilo o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

R<sup>1</sup> es como se define arriba,

n es un número entero en el rango de 0 a 6, en particular 1 a 2;

m es un número entero en el rango de 2 a 10.000, en particular hasta 100.

Además, son adecuados polímeros: poliéteres como, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicoles, politetrahidrofuran; policaprolactona, policarbonatos, polivinilbutiral, poliésteres parcialmente aromáticos de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y/o dialcoholes alifáticos o aromáticos, por ejemplo poliésteres constituidos de dialcoholes alifáticos con 2 a 18 átomos de C, como por ejemplo etilenglicol, propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol o bisfenol A, y ácidos dicarboxílicos alifáticos con 3 a 18 átomos de C, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido α,ω-decandicarboxílico;

20

25

35

Poliésteres, constituidos de ácido tereftálico y dialcoholes alifáticos con 2 a 18 átomos de C, como, por ejemplo, etilenglicol, propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol o 1,8-octandiol.

Los poliésteres nombrados previamente pueden estar terminados, por ejemplo, con monoalcoholes como, por ejemplo, de 4 a 12 átomos de C, por ejemplo n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol o n-dodecanol.

5 Los poliésteres nombrados previamente pueden estar terminados, por ejemplo, con ácidos monocarboxílicos como, por ejemplo, ácido esteárico.

Otros polímeros adecuados son resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, N,N-dimetilol-4,5-dihidroxietilenureas, que pueden eterificarse con alcoholes de  $C_1$ - $C_5$ .

El peso molecular del o de los polímeros orgánicos puede seleccionarse en rangos amplios. El peso molecular (peso medio) puede encontrarse en el rango de 1000 a 10.000.000 g/mol, preferentemente en el rango de 2500 a 5.000.000 g/mol, determinado según al menos uno de los siguientes métodos: dispersión de luz, cromatografía de permeación de gel (GPC), viscosimetría. Si se emplea un polímero del grupo de las poliolefinas, por ejemplo polietileno, polipropileno o poliisobuteno, así como copolímeros de etileno con propileno, butileno o 1-hexeno, entonces el peso molecular se encuentra ventajosamente en el rango de 30.000 a 5.000.000 g/mol.

La amplitud de la distribución del peso molecular no es crítico de por sí y puede encontrarse en el rango de 1,1 a 20. Usualmente se encuentra en el rango de 2 a 10.

En una forma de realización de la presente invención la porción del o de los polímeros orgánicos descritos arriba se encuentra en al menos 0,1 g/l del líquido de inmersión, preferible al menos 1 g/l y particularmente preferible en al menos 10 g/l. La porción máxima se encuentra por ejemplo en 500 g/l, preferible en 250 g/l y particularmente preferible en 100 g/l.

En una forma de realización de la presente invención el o los polímeros orgánicos son insolubles en el líquido de inmersión, en cuyo caso insoluble en relación con polímeros orgánicos en el sentido de la presente invención significa que a temperatura de habitación son solubles en menos de 1 g/l del líquido de inmersión, preferiblemente menos de 0.9 g/l.

25 En una forma de realización de la presente invención se emplean al menos dos polímeros orgánicos diferentes.

20

En una forma de realización de la presente invención puede estar presente al menos un polímero orgánico en forma de partículas con un diámetro de grano promedio de 0,1 a 50  $\square$ m, preferible 0,5 a 30  $\square$ m y particularmente preferible hasta 20  $\square$ m (valor de mediana, promedio numérico).

Al menos uno de los líquidos de inmersión acuosos empleados en el proceso de acuerdo con la invención contiene al menos un sólido hidrófobo en forma de partículas el cual es diferente del o de los polímeros arriba descritos y está precisamente en una porción de al menos 5,5 g/l, preferible de al menos 7 g/l, particularmente preferible de al menos 10 g/l. Si se desea emplear una mezcla de al menos dos sólidos hidrófobos en forma de partículas, entonces al menos uno está presente preferentemente en una porción de al menos 5,5 g/l. La porción máxima del o de los sólidos hidrófobos en forma de partículas puede encontrarse totalmente en 150 g/l. El sólido hidrófobo en forma de partículas puede ser de naturaleza inorgánica u orgánica, preferible es de naturaleza inorgánica.

Ejemplos de materiales adecuados son polietileno, polipropileno, poliisobutileno y poliestireno así como copolímeros de los mismos entre sí o con una o varias otras olefinas como por ejemplo estireno, metilacrilato, etilacrilato, metilmetacrilato, butilacrilato, butilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, anhídrido maléico o N-metilmaleinimida. Un polietileno o polipropileno preferido se describe, por ejemplo, en EP-A 0 761 696.

Materiales particularmente adecuados son materiales inorgánicos, en particular óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos o sulfatos inorgánicos sólidos de los grupos 3 a 14 del sistema periódico de los elementos, por ejemplo óxido de calcio, dióxido de silicio u óxido de aluminio, carbonato de calcio, sulfato de calcio o silicato de calcio, en cuyo caso se prefieren óxido de aluminio y dióxido de silicio. Particularmente se prefiere dióxido de silicio en su modificación como gel de sílice. Muy particularmente se prefieren geles pirógenos de sílice. Óxidos inorgánicos sólidos pueden impermeabilizarse térmicamente mediante calentamiento a 400 a 800°C o preferiblemente mediante compuestos físico-adsorbidos o químicamente adsorbidos. Para esto se hacen reaccionar partículas antes del paso de revestimiento con compuestos organometálicos, por ejemplo, los cuales contienen al menos un grupo funcional, por ejemplo compuestos de alquil litio como metil litio, n-butil litio o n-hexil litio; o silanos como, por ejemplo hexametildisilazano, octiltrimetoxisilano y en particular silanos halogenados como trimetilclorosilano o diclorodimetilsilano.

Por hidrófobo se entiende en relación con el sólido o los sólidos en forma de partículas que su solubilidad se encuentra por debajo de 1 g/l, preferible por debajo de 0,3 g/l, determinada a temperatura de habitación.

Sólidos inorgánicos pueden ser preferentemente de naturaleza porosa. La naturaleza porosa puede caracterizarse de la mejor manera mediante la superficie BET, medida según DIN 66131. Sólidos inorgánicos empleados pueden

tener preferiblemente una superficie BET en el rango de 5 a 1000  $m^2/g$ , preferiblemente de 10 a 800  $m^2/g$  y particularmente preferible de 20 a 500  $m^2/g$ .

En una forma de realización de la presente invención al menos uno de los sólidos hidrófobos se encuentra en forma de partículas. El diámetro promedio de las partículas (valor de mediana, media numérica) se encuentra en al menos 1 nm, preferible en al menos 3 nm y particularmente preferible en al menos 6 nm. El diámetro máximo de partículas (valor de mediana, promedio numérico) se encuentra en 350 nm, preferible en 100 nm. Para la medición del diámetro de partículas pueden servirse de métodos corrientes como, por ejemplo, microscopía electrónica por transmisión.

La proporción de peso entre el polímero orgánico y el sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas alcanza en general 9:1 a 1:9, preferible 4:1 a 1.4 y particularmente preferible 7:3 a 4:6.

En una forma de realización de la presente invención al menos uno de los sólidos hidrófobos está presente en forma de partículas esféricas, en cuyo caso con esto deben estar comprendidos tales sólidos en forma de partículas, de los cuales al menos 75 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso en forma esférica y otras partículas en forma granular.

15 En una forma de realización de la presente invención, al menos uno de los sólidos hidrófobos puede formar aglomerados. En el caso de la presencia de uno o varios sólidos hidrófobos en forma de aglomerados que pueden componerse de 2 hasta varios miles de partículas primarias y pueden tener por su parte forma esférica, los datos de forma y tamaño de las partículas se refieren a las partículas primarias.

En el proceso de acuerdo con la invención el líquido de inmersión acuoso empleado contiene al menos un emulsionante seleccionado de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido metilenmalónico, anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido itacónico. Los grupos carboxilo pueden neutralizarse parcial o, preferible, totalmente, por ejemplo con iones de metal alcalino, iones de metal alcalino térreo, amonio o aminas, por ejemplo aminas como trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, etildiisopropilamina, etanolamina, dietanolamina, netilamina, dietanolamina, N-metil-dietanolamina, N-(n-butil)dietanolamina o N,N-dimetiletanolamina.

La porción de emulsionante en el líquido de inmersión puede seleccionarse en límites amplios y puede alcanzar 0,1 a 100 q/l, preferible 0,2 a 10 q/l.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que el material textil se trata con al menos un líquido de inmersión acuoso. En tal caso también es posible realizar varios pasos de tratamiento con líquidos de inmersión del mismo tipo o diferentes.

En una forma de realización de la presente invención el proceso de acuerdo con la invención se realiza de tal manera que el textil a tratar se trata primero con un líquido de inmersión que contiene al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante, y además un sólido orgánico o preferible inorgánico en forma de partículas y después sigue un tratamiento más con un líquido de inmersión nuevo, el cual contiene el polímero orgánico, pero no tiene ningún otro sólido, orgánico o inorgánico, en forma de partículas.

35

40

45

En una forma de realización de la presente invención, el proceso de acuerdo con la invención se realiza de tal manera que primero se trata con un líquido de inmersión que contiene al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante, y además un sólido orgánico o, preferible, inorgánico en forma de partículas y después sigue un tratamiento más con un nuevo líquido de inmersión que contiene otro polímero orgánico, pero no contiene ningún otro sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas.

En una forma de realización de la presente invención, el proceso de acuerdo con la invención se realiza de tal manera que primero se trata el textil a tratar con un líquido de inmersión que contiene al menos un polímero orgánico y además un sólido orgánico o, preferiblemente, inorgánico en forma de partículas y después sigue un tratamiento más con un nuevo líquido de inmersión que no contiene ningún otro polímero, pero sí el sólido inorgánico en forma de partículas empleado en el primer paso.

La temperatura de por sí no es crítica para realizar el proceso de acuerdo con la invención. La temperatura del líquido de inmersión puede estar en el rango de 10 a 60°C, preferible 15 a 30°C.

El parámetro del proceso según la invención puede seleccionarse de tal manera que mediante el proceso de acuerdo con la invención usualmente resulta una toma de líquido de inmersión de 25 % en peso a 85 % en peso, preferible 40 a 70 % en peso.

El proceso de acuerdo con la invención puede realizarse en máquinas corrientes que se usan para el acabado de textiles, por ejemplo fulard de aprestar (pad mangle). Se prefieren fulards de aprestar con entrada vertical del textil, los cuales contienen como elemento esencial dos rodillos presionados uno al otro por los cuales se conduce el textil.

Encima de los rodillos se envasa el líquido y se moja el textil. Por la presión el textil se exprime y se garantiza una aplicación constante.

La velocidad de la introducción del textil al fulard (pad mangle) es, en una forma de realización de la presente invención, de 1 a 40 m/mim, preferible 1 a 30 m/min.

5 Después del tratamiento de la invención el textil tratado puede secarse según métodos usuales en la industria textilera.

A continuación del tratamiento de la invención puede efectuarse un tratamiento térmico de manera continua o discontinua. La duración del tratamiento térmico puede seleccionarse en límites amplios. Usualmente puede llevarse a cabo el tratamiento térmico por una duración de aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 30 minutos, en particular 30 segundos hasta 5 minutos. Para efectuar un tratamiento térmico se calientan a temperaturas de hasta 180°C, preferible de hasta 150°C. Por supuesto se requiere ajustar el tratamiento térmico a la susceptibilidad del tejido.

Un método adecuado para el tratamiento térmico es, por ejemplo, un secamiento con aire caliente.

10

20

25

30

35

45

En una forma de realización de la presente invención el material textil se provee antes del tratamiento de la invención con una capa adhesiva. Se prefiere la aplicación de una imprimación si se desea un acabado de fibras sintéticas.

En una forma de realización de la presente invención como capa adhesiva puede aplicarse, por ejemplo, uno o varios polímeros al material textil a tratar, en cuyo caso también realizarse una síntesis de polímero sobre el material textil. Polímeros particularmente bien adecuados son aquellos polímeros que tienen grupos entrecruzados o capaces de entrecruzarse, por ejemplo polímeros naturales o sintéticos con libres grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos amino primarios o secundarios o grupos tiol. Ejemplos de polímeros bien adecuados son lignina, polisacáridos, alcohol polivinílico y polietilenimina. Puede lograrse un entrecruzamiento, por ejemplo, mediante reacción a continuación con isocianatos, dimetilolurea o N,N-dimetilol-4,5-dihidroxietilenurea (DMDHEU), por ejemplo. Otros agentes de reticulación particularmente preferidos son resinas de melamina-formaldehído que pueden eterificarse con metanol.

En otra forma de realización cuando van a tratarse poliésteres o poliamidas, por saponificación parcial con álcalis fuertes como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, se saponifica 0,01 a 1 % en peso, preferible 0,1 a 0,5 % en peso del textil.

Otro objeto de la presente invención son materiales textiles acabados según el proceso de la invención. Mediante el acabado según la invención, los textiles de la invención se proveen con una o varias capas. Los materiales textiles de la invención muestran una conducta particularmente buena para repeler suciedad y agua. Además, los materiales textiles de la invención presentan una muy buena capacidad de carga. En los materiales textiles recubiertos de acuerdo con la invención el sólido o los sólidos empleados se distribuyen de manera isotrópica o en gran medida isotrópica por la capa de acabado, es decir que no se observa concentración en la capa límite entre la capa de acabado y la atmósfera circundante.

En una forma de realización los textiles de la invención contienen 0,5 a 50 g/m $^2$  de capa, preferible 1 a 20 g/m $^2$  y particularmente preferible 1,5 a 10 g/m $^2$ .

Un objeto más de la presente invención son líquidos de inmersión acuosos para el acabado o aprestamiento de materiales textiles, los cuales contienen al menos un polímero orgánico que sirve de aglutinante y al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partícula (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, en cuyo caso el o los sólidos orgánicos o inorgánicos están presentes en el líquido de inmersión en una porción de al menos 5,5 g/l. Los líquidos de inmersión de la invención pueden contener otros componentes, por ejemplo uno o varios solventes o uno o varios emulsionantes.

Un objeto más de la presente invención es el uso de los líquidos de inmersión de la invención para el aprestamiento de materiales textiles.

Un objeto más de la presente invención es un proceso para producir líquidos de inmersión acuosos, el cual en lo sucesivo también se llama proceso de producción de la invención. El proceso de producción de la invención comprende el mezclado de los siguientes componentes:

al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante,

al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partículas (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, al menos un emulsionante seleccionado de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o al menos un anhídrido de un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado,

agua y

5

10

35

45

opcionalmente uno o varios solventes orgánicos,

y opcionalmente otros componentes, por ejemplo uno o varios emulsionantes,

donde la cantidad de sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas se selecciona de tal manera que esté presente en el líquido de inmersión acuoso en una porción de al menos 5,5 g/l.

El proceso de producción según la invención puede realizarse usualmente a temperaturas desde la temperatura ambiente (de habitación) hasta aproximadamente 100°C, en cuyo caso se prefiere la temperatura ambiente.

El proceso de producción de la invención comprende regularmente un paso de homogenización, por ejemplo revolviendo mecánica o neumáticamente, agitando, tratando con ultrasonido o combinando las anteriores. Aunque en algunos casos puede prescindirse del paso de homogenización.

El orden en que se adicionan los componentes puede ser cualquiera, en teoría. Así, primero puede prepararse una mezcla anhidra y libre de solvente del polímero y del sólido orgánico o inorgánico y después se dispersa la mezcla seca en solvente orgánico o en una mezcla de agua y solvente orgánico o en agua.

En una forma de realización del proceso de preparación según la invención, primero se preparan formulaciones que contienen polímero orgánico, sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas, opcionalmente uno o varios solventes orgánicos y opcionalmente uno o varios emulsionantes, así como opcionalmente agua. Antes de realizar el tratamiento de acuerdo con la invención de los materiales textiles se prepara un líquido de inmersión según la invención diluyendo la formulación con agua. Se prefiere que las formulaciones de acuerdo con la invención contengan máximo 15 % en peso, preferible aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, particularmente preferible hasta 5 % en peso de agua. Las formulaciones de la invención también pueden ser anhidras.

Un objeto más de la presente invención son formulaciones que contienen polímero orgánico, sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas, opcionalmente uno o varios solventes y opcionalmente uno o varios emulsionantes así como opcionalmente agua, donde la porción de agua es de aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, preferible de hasta 5 % en peso.

25 La invención se explica por medio de ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de líquidos de inmersión de acuerdo con la invención

Ejemplo 1.1: Preparación del líquido de inmersión 1.1

En un matraz se mezclaron mezclando mecánicamente:

883,5 ml de agua desmineralizada,

30 62,4 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero aleatorio de 10 % en peso de ácido acrílico y 90 % en peso de CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> con Mn de 3000 g/mol (cromatografía de permeación de gel),

15,6 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero aleatorio de 20 % en peso de ácido acrílico, 80 % en peso de etileno, Mw: 20.000 g/mol, neutralizado con N,N-dimetiletanolamina, valor de pH entre 8,5 y 9,5, y 25,2 g de isopropanol.

Después se adicionaron 13,3 g de gel de sílice pirogénico modificado con grupos de dimetilsiloxano con una superficie BET de 225 m²/g, determinada según DIN 66131, diámetro de partícula primaria: 10 nm (valor de mediana, promedio numérico) y se dispersan por 10 minutos (mezclador Ultraturrax). Se obtiene el líquido de inmersión acuoso 1.1.

40 Ejemplo 1.2: Preparación del líquido de inmersión 1.2

En un matraz se mezclaron revolviendo mecánicamente:

899,5 ml de agua desmineralizada,

52,4 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero aleatorio de 10 % en peso de ácido metacrílico y 90 % en peso de CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> con Mn 2900 g/mol (Cromatografía de permeación de gel),

14,6 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero estático de 20 % en peso de ácido acrílico, 80 % en peso de etileno, Mw: 20.000 g/mol, neutralizado con N,N-dimetiletanolamina, valor de pH entre 8,5 y 9,5,

y 25,2 g de isopropanol.

Después se adicionaron 8,3 g de gel de sílice pirogénico modificado con grupos de trimetilsiloxano con una superficie BET de 200 m²/g, determinada según DIN 66131, tamaño de partícula primaria: 10 nm (valor de mediana, promedio numérico), y se dispersan por 10 minutos (mezclador Ultraturrax). Se obtiene el líquido de inmersión líquido1.2.

Ejemplo 1.3 Preparación del líquido de inmersión 1.3

En un matraz se mezclaron revolviendo mecánicamente:

884,5 ml de agua desmineralizada,

66,3 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólido) de un copolímero aleatorio de 10 % en peso de ácido metacrílico y 90 % en peso de CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> con Mn 3000 g/mol (cromatografía de permeación de gel),

13,8 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero estático de 20 % en peso de ácido acrílico, 80 % en peso de etileno, Mw: 20.000 g/mol, neutralizado con N,N-dimetiletanolamina, valor de pH entre 8,5 y 9,5,

y 30,2 g de isopropanol revolviendo mecánicamnete.

Después se adicionaron 5,2 g de gel de sílice pirogénico modificado con grupos de dimetilsiloxano con una superficie BET de 225 m²/g, determinada según DIN 66131, diámetro de partícula primaria: 10 nm (valor de mediana, promedio numérico) se dispersaron por 10 minutos (mezclador Ultraturrax). Se obtiene el líquido de inmersión acuoso 1.3.

20 Ejemplo 1.4: Preparación del líquido de inmersión 1.4

En un matraz se mezclaron revolviendo mecánicamente:

886,3 ml de agua desmineralizada,

20,8 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero aleatorio de 10 % en peso de ácido metacrílico y 90 % en peso de CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> con Mn 3000 g/mol (cromatografía de permeación de gel),

57 g de una dispersión acuosa (20 % en peso de contenido de sólidos) de un copolímero estático de 20 % en peso de ácido acrílico, 80 % en peso de etileno, Mw: 20.000 g/mol, neutralizado con N,N-dimetiletanolamina, valor de pH entre 8,5 y 9,5, y 28,4 g de isopropanol.

Después se adicionaron 7,5 g de gel de sílice pirogénico modificado con grupos de dimetilsiloxano con una superficie BET de 225 m²/g, determinada según DIN 66131, tamaño de partícula primaria: 10 nm (valor de mediana, promedio numérico), y se dispersó por 10 minutos (mezclador Ultraturrax). Se obtiene el líquido de inmersión acuoso 14

Ejemplo 2 Aprestamiento del textil

Ejemplo 2.1.

25

Un tejido de poliéster con un peso de área de 220 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.1 en un fulard (Fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con que los rodillos exprimen alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma de líquido de inmersión de 60%. Ka velocidad de aplicación alcanzó 2 m/min. Después se secó el tejido de poliéster tratado a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 min a 150°C con aire circulante forzado. Se obtiene el tejido de poliéster tratado 2.1.

40 Ejemplo 2.2.

45

Un tejido de poliamida con un peso de área de 160 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.1 en un fulard (Fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con que los rodillos exprimen alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma de líquido de inmersión de 65%. La velocidad de aplicación fue de 2 m/min. Después el tejido de poliamida tratado se secó a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 min a 150°C con aire circulante forzado. Se obtiene el tejido de poliamida tratado 2.2.

Ejemplo 2.3.

Un tejido de poliacrílico con un peso de área de 295 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.1 sobre un fulard (fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con que los rodillos exprimen alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma

de líquido de inmersión de 50%. La velocidad de aplicación fue de 2 m/min. Después se secó el tejido de poliacrílico tratado a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 minutos a 150°C con aire circundante forzado. Se obtuvo el tejido poliacrílico tratado 2.3.

#### Ejemplo 2.4.

5 Un tejido de poliéster con un peso de área de 220 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.2 sobre un fulard para aprestar (fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con la que los rodillos exprimen alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma de líquido de inmersión de 60%. La velocidad de aplicación alcanzó 2 m/min. Después se secó el tejido de poliéster tratado a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 minutos a 150°C con aire circulante reforzado. Se obtuvo el tejido de poliéster 2.4.

### 10 Ejemplo 2.5.

15

20

25

Un tejido de poliamida con un peso de área de 160 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.2 sobre un fulard de aprestar (fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con la que los rodillos exprimen alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma de líquido de inmersión de 65%. La velocidad de aplicación alcanzó 2 m/min. Después el tejido de poliamida tratado se secó a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 minutos a 150°C con aire circulante forzado. Se obtuvo el tejido de poliamida tratado 2.5.

### Ejemplo 2.6.

Un tejido de poliacrílico con un peso de área de 295 g/m² se trató con líquido de inmersión 1.2 sobre un fulard de aprestar (fabricante Mathis, tipo No. HVF12085). La presión con la que los rodilos exprimieron alcanzó 2,6 bar. Resultó una toma de líquido de inmersión de 50%. La velocidad de aplicación alcanzó 2 m/min. Después se secó el tejido de poliacrílico a 120°C sobre un marco tensionador. El tratamiento térmico final se efectuó por un lapso de tiempo de 3 minutos a 150°C con aire circulante forzado. Se obtuvo el tejido de poliacrílico 2.6.

3. Estudio de las muestras textiles tratados de la invención en su acción repelente de agua

La muestra de textil tratada según la invención, a estudiar, se tensionó manualmente y se fijó con clavos en una tabla de madera plana, cuya inclinación pudo ajustarse gradualmente desde 1° a 90°. Luego se dejaron caer gotas de agua individuales sobre la muestra textil con ayuda de una cánula desde una altura de 10 mm. Las gotas tenían una masa de 4,7 mg. Mediante una disminución gradual a pasos del ángulo de inclinación se determinó el ángulo de inclinación en el que las gotas apenas aún se formaban y no podía observarse una adhesión. Los resultados se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1: Ángulo de inclinación

Muestra	Ángulo de inclinación [°]
2.1	5
2.2	3
2.3	6
2.4	7
2.5	6
2.6	8

### **REIVINDICACIONES**

- 1. Proceso para el aprestamiento de materiales textiles mediante el tratamiento con al menos un líquido de inmersión acuoso que contiene al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante y al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partícula (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, y al menos un emulsionante seleccionado de copolímero de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o al menos un anhídrido de un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, en cuyo caso el o los sólidos orgánicos o inorgánicos se encuentran presentes en el líquido de inmersión en una porción de al menos 5,5 g/l.
- 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el sólido o al menos uno de los sólidos orgánicos o inorgánicos es hidrófobo.
- 10 **3.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la superficie textil se provee antes del tratamiento con una capa adhesiva.
  - **4.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el sólido o los sólidos son uno o más sólidos inorgánicos.
- **5.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el o los sólidos orgánicos o inorgánicos están presentes en el líquido de inmersión en una porción de al menos 7 g/l.
  - **6.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el sólido o los sólidos orgánicos o inorgánicos tienen un dia metro de partícula (valor de mediana, promedio numérico) en el rango de 1 a 350 nm.
  - 7. Materiales textiles aprestados según un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.
- 8. Líquidos de inmersión acuosos que contienen al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante y al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro de partícula promedio (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, y al menos un emulsionante seleccionado de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado o al menos de un anhídrido de ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado, en cuyo caso el o los sólidos orgánicos o inorgánicos están presentes en el líquido de inmersión en una porción de al menos 5,5 g/l.
- 25 9. Proceso para la preparación de líquidos de inmersión acuosos según la reivindicación 8 mediante la mezcla de los siguientes componentes:
  - al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante.

30

- al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un promedio de partícula promedio (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, al menos un emulsionante seleccionado de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o al menos de un anhídrido de un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, agua y opcionalmente uno o varios solventes orgánicos donde la cantidad de sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas se selecciona de tal manera que se encuentra presente en el líquido de inmersión acuoso en una porción de al menos 5,5 g/l.
- 10. Uso de formulaciones para la preparación de líquidos de inmersión acuosos según la reivindicación 8, caracterizado porque las formulaciones contienen al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante, al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partícula (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, opcionalmente uno o varios solventes, uno o varios emulsionantes seleccionados de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado o al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico α,β-insaturado, así como opcionalmente agua y la porción de agua alcanza máximo 15 % en peso.
  - **11.** Formulaciones que contienen al menos un polímero orgánico que sirve como aglutinante, al menos un sólido orgánico o inorgánico en forma de partículas con un diámetro promedio de partícula (mediana, promedio numérico) en el rango de 1 nm a 350 nm, opcionalmente uno o varios solventes, uno o varios emulsionantes seleccionados de copolímeros de etileno y al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β-insaturado o al menos de un anhídrido de un ácido dicarboxílico α,β-insaturado, así como opcionalmente agua, en cuyo caso la porción de agua alcanza máximo 15 % en peso.