

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 372**

51 Int. Cl.:

D06M 11/79 (2006.01)

D06M 15/00 (2006.01)

D06M 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007** **E 07816202 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **23.09.2009** **EP 2102406**

54 Título: **Procedimiento y empleo de una formulación de apresto para el acabado hidrófobo de substratos fibrosos.**

30 Prioridad:

10.11.2006 DE 102006053326

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

31.01.2013

73 Titular/es:

**BÜHLER PARTEC GMBH (50.0%)
IM STADTWALD
66123 SAARBRÜCKEN, DE y
SCHOELLER TEXTIL AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TABELLION, FRANK;
STEINGRÖVER, KLAUS;
WAEBER, PETER y
LOTTENBACH, ROLAND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 372 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).

DESCRIPCION

Procedimiento y empleo de una formulación de apresto para el acabado hidrófobo de sustratos fibrosos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una formulación de apresto, a la formulación obtenida de este modo para el equipado de sustratos, así como a sustratos equipados con un apresto, o bien revestimiento de acción hidrófoba y/u oleófoba. En el caso de los sustratos a equipar se trata tanto de sustratos duros, como también de sustratos blandos, pero en especial de fibras o materiales textiles.

10 La fácil limpieza de superficies, la supresión de adherencias, o bien el desprendimiento de suciedad mejorado, o el reensuciamiento reducido de superficies, tienen un considerable significado económico y técnico en los más diversos campos de aplicación. Por lo tanto, en los últimos años se han hecho esfuerzos considerables para hidrofobizar y/u oleofobizar superficies mediante acabados selectivos. Tales revestimientos, que se pueden denominar también "capa de apresto" o "apresto", se emplean en muchos objetos de uso corriente como denominada "capa antiadherente" o "capa fácil de limpiar".

15 A modo de ejemplo, en este caso cítense sustratos metálicos, como por ejemplo sartenes o alambres, así como sustratos de materiales polímeros, como por ejemplo poliésteres, poliamida, algodón o lana de oveja, en especial en forma de fibras o materiales textiles.

20 Generalmente es sabido que para la generación de tales superficies se pueden emplear en especial dos principios funcionales, esto es, el efecto Lotus, que se provoca mediante un estructurado de la superficie, mediante lo cual las partículas de suciedad se adhieren mejor a la superficie de una gota de agua, que se genera mediante el empleo de aditivos a base de alquilo y/o flúor, o bien formulaciones que contienen alquilo y/o flúor, y conduce a propiedades menos energéticas, lo que dificulta una adherencia de partículas de suciedad, y por consiguiente facilita la limpieza.

25 La EP-A-587667 describe una composición de revestimiento a base policondensados inorgánicos para la obtención de revestimientos antiadherentes. El carácter hidrófobo/oleófobo se ocasiona mediante el empleo de silanos con un grupo alquilo perfluorado, que forman una superficie de baja energía. Estos sistemas se distinguen por una estabilidad mecánica elevada en suma, pero no en relación con la capa funcional perfluorada. De este modo, las propiedades antiadherentes desaparecen completamente, por ejemplo, tras relativamente pocos ciclos en el ensayo de Taber. El carácter hidrófobo/oleófobo se resiente igualmente en gran medida en el caso de contacto más prolongado con vapor de agua, o contacto frecuente con agentes de lavado o limpieza, lo que se puede equiparar a una estabilidad química reducida de la capa funcional.

30 Materiales fibrosos, en especial materiales textiles de uso común en forma de productos de gran superficie, se dotan de acabado oleófobo e hidrófobo mediante aplicación de polímeros fluorados. En el caso de los polímeros se trata casi siempre de sistemas perfluorados, que se aplican sobre el material textil como dispersiones acuosas. El empleo de acrilatos que contienen restos perfluorados para el tratamiento de materiales textiles se describe en la US-A-4742140, la US-A-5725789 y la US-A-3491169. El empleo de poliuretanos perfluorados se desprende de la US-A-5019428. En la US-A-4264484 y en la US-A-4401780 se describen mezclas de diversos polímeros perfluorados, que son apropiados para el tratamiento de productos de gran superficie textiles.

35 El inconveniente de estos sistemas consiste en las propiedades, no óptimas respecto al acabado oleófobo e hidrófobo de materiales textiles. Además, en la mayor parte de los casos, el efecto deseado no se consigue, o se consigue sólo con grosores de capa muy elevados sobre el material textil. No obstante, el gran inconveniente de estos sistemas radica en la baja estabilidad mecánica, y la pérdida de efecto que acompaña a la misma, debida a abrasión, tanto en estado húmedo, como también en estado seco.

Además de monómeros y polímeros orgánicos, en los últimos años se emplean también en medida acrecentada productos sólidos orgánicos e inorgánicos, incluyendo nanopartículas para el acabado hidrófobo/oleófobo de sustratos.

45 De este modo, en la DE-A-102004035654 se describe un procedimiento para el acabado de materiales absorbentes bajo empleo de productos sólidos inorgánicos, como por ejemplo ácido silícico pirógeno modificado con grupos dimetilsiloxano. No obstante, los materiales textiles acabados mediante este procedimiento presentan en muchos casos propiedades oleófobas insuficientes. El acabado tampoco es completamente transparente. No se describe un activado previo de los productos activos empleados, en especial de las nanopartículas.

50 La EP-A-1268919 describe un sistema huésped-parásito a base de aditivos hidrófobos para la obtención de acabados textiles con carácter superficial hidrófobo marcado. Los productos activos hidrófobos empleados forman en este caso un gradiente debido a autoorganización, llegándose en el apresto textil acabado a un enriquecimiento de parásito en la superficie, que conduce a un hidrofobizado.

Los inconvenientes de este sistema son a) un oleofobizado reducido, en especial en el caso de empleo de productos activos, como por ejemplo cera o dióxido de silicio hidrofobizado y/o b) la baja estabilidad en el caso de esfuerzo mecánico tanto en estado húmedo, como también en estado seco. La estabilidad al lavado, en especial la estabilidad al lavado de larga duración, son igualmente susceptibles de mejora. No se describe un activado previo de productos activos empleados, en especial de nanopartículas.

En la WO-A-2006/007754 se propone dotar de apresto hidrófobo y oleófobo fibras y productos de gran superficie textiles mediante el empleo de nanopartículas perfluoradas. Este sistema, en comparación con los sistemas descritos en la EP-A-1268919, se distingue por un oleofobizado mejorado, pero posee inconvenientes comparables respecto a la estabilidad mecánica en estado húmedo y seco, así como la estabilidad al lavado de larga duración. Tampoco se obtiene un acabado completamente transparente. No se describe un activado previo de los productos activos empleados, en especial de las nanopartículas.

La EP 0 825 241 da a conocer una formulación de apresto para el acabado hidrófobo de superficies, en especial materiales textiles. La formulación de apresto comprende partículas finas, que disponen de grupos reactivos en su superficie, así como un agente humectante, que dispone por su parte de grupos laterales reticulables con los grupos reactivos, así como grupos laterales hidrófobos. Además, la formulación de acabado comprende un agente aglutinante, así como un disolvente orgánico, en especial acetato de butilo.

La EP 0 943 664 describe agentes aglutinantes de esmalte transparentes que contienen nanopartículas, con estabilidad al rayado mejorada. El agente aglutinante de esmalte se obtiene mediante dispersión de haz de toberas de nanopartículas en un disolvente. En este caso se emplea, entre otros, agua como disolvente, así como mezclas de agua y disolventes orgánicos.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición una formulación de apresto que no presentara los inconvenientes indicados anteriormente, y con la que se pudieran acabar superficies con una acción de hidrofobizado/oleofobizado muy conveniente, o bien acción antiadherente, con transparencia simultáneamente conveniente. Además se mejorarán las propiedades mecánicas, como por ejemplo resistencia a la abrasión y estabilidad al lavado, frente a los acabados conocidos.

Sorprendentemente, este problema se pudo solucionar mediante un procedimiento para la obtención de una formulación de apresto para el acabado hidrófobo y/u oleófobo de superficies, que comprende un agente dispersante, partículas activadas dispersadas en el mismo con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos, y un agente aglutinante, en el que se desmenuzan partículas con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos para el activado en el agente dispersante, y se añade el agente aglutinante antes o después del activado.

Por consiguiente, la presente invención comprende también una formulación de apresto para el acabado hidrófobo y/u oleófobo de superficies, que comprende un agente dispersante, partículas activadas dispersadas en el mismo con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos, y un agente aglutinante.

Según la invención se pueden tratar substratos, o bien superficies, con la formulación de apresto, que presenta un agente dispersante, una fase aglutinante, así como un producto activo hidrófobo y/u oleófobo activado (partículas) en forma dispersada, para aplicar y endurecer a continuación una capa consistente en la formulación sobre el substrato.

Sorprendentemente se ha mostrado que el activado de producto activo dispersado contenido en la formulación conduce a una clara mejora de las propiedades físicas de un acabado transparente en el caso de muy buen hidrofobizado/oleofobizado. A continuación se explica la invención más detalladamente.

En el procedimiento según la invención para la obtención de una formulación de acabado de superficies se desmenuzan uno o varios tipos de partículas con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos en un agente dispersante, para activar las partículas de acción hidrófoba y/u oleófoba.

En el caso de partículas se trata de partículas sólidas, o bien corpúsculos sólidos constituidos por cualquier material apropiado. A continuación se emplean indistintamente las expresiones corpúsculos y partículas. Se puede tratar, por ejemplo, de corpúsculos orgánicos, también polímeros, por ejemplo de material sintético, o inorgánicos, siendo preferentes partículas inorgánicas. Son ejemplos de corpúsculos orgánicos dendrímeros, glucanos o ciclodextrinas, que contienen, en caso dado, átomos metálicos en forma complejada. Son ejemplos de corpúsculos inorgánicos partículas constituidas por un elemento, una aleación o un compuesto elemental. Las partículas inorgánicas están constituidas preferentemente por compuestos de metales o semimetales, como por ejemplo Si o Ge o boro, de modo especialmente preferente por óxidos metálicos o semimetálicos, incluyendo óxidos hidratados, hidróxidos de óxido o hidróxidos.

Son ejemplos de corpúsculos constituidos por un elemento partículas de carbono, como hollín o carbón activo, por un semimetal, como silicio (incluyendo Si técnico, ferrosilicio y silicio puro), o germanio, o un metal, como por ejemplo hierro (también acero), cromo, estaño, cobre, aluminio, titanio, oro y cinc. Pueden ser ejemplos de corpúsculos constituidos por una aleación partículas de bronce o latón.

- 5 Son ejemplos de compuestos metálicos preferentes y compuestos de elementos semiconductores o boro, en caso dado, óxidos hidratados, como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (en todas las modificaciones, en especial como corindón, boehmita, AlO(OH), también como hidróxido de aluminio, In₂O₃, La₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃, óxidos mixtos correspondientes, por ejemplo óxido de indio-estaño (ITO), óxido de antimonio-estaño (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), y aquellos con estructura de perovskita, como BaTiO₃ y PbTiO₃, calcogenuros, como por ejemplo sulfuros (por ejemplo CdS, ZnS, PbS y Ag₂S), selenuros (por ejemplo GaSe, CdSe y ZnSe) y telururos (por ejemplo ZnTe o CdTe), halogenuros, como AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ y PbI₂, carburos, como CdC₂ o SiC, siliciuros, como MoSi₂, arseniuros, como AlAs, GaAs y GeAs, antimoniueros, como InSb, nitruros, como BN, AlN, Si₃N₄ y Ti₃N₄, fosfuros, como GaP, InP, Zn₃P₂ y Cd₃P₂, así como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, circonatos, aluminatos y estannatos de elementos, en especial de metales o Si, por ejemplo carbonatos de calcio y/o magnesio, silicatos, como silicatos alcalinos, talco, arcillas (caolín) o mica, y sulfatos de bario o calcio. Otros ejemplos de corpúsculos convenientes son además magnetita, maguemita, espinelas (por ejemplo MgO, Al₂O₃), mulita, escolaita, tialita, SiO₂.TiO₂, o biocerámicas, por ejemplo fosfato de calcio e hidroxiapatita. Se puede tratar de corpúsculos de vidrio o cerámica.

20 En este caso se puede tratar, por ejemplo, de partículas que se emplean habitualmente para la obtención de vidrio (por ejemplo vidrio de borosilicato, vidrio cálcico sódico o vidrio silíceo), cerámica al vidrio o cerámica (por ejemplo a base de óxidos SiO₂, BeO, Al₂O₃, ZrO₂ o MgO, o los correspondientes óxidos mixtos, electro y magnetocerámica, como titanatos y ferritas, o cerámicas no oxidicas, como nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro de boro o carburo de boro). También se puede tratar de partículas que sirven como cargas o pigmentos. Cargas importantes técnicamente son, por ejemplo, cargas a base de SiO₂, como cuarzo, cristobalita, tripolita, novaculita, kieselgur, 25 tierras silíceas, ácidos silícicos pirógenos, ácidos silícicos de precipitación y geles de sílice, silicatos, como talco, pirofilita, caolín, mica, moscovita, flogopita, vermiculita, volastonita y perlita, carbonatos, como calcitas, dolomitas, creta y carbonatos de calcio sintéticos, hollín, sulfatos, como espato pesado y espato ligero, mica al hierro, vidrios, hidróxidos de aluminio, óxidos de aluminio y dióxido de titanio, y zeolitas. También se pueden emplear mezclas de estas partículas.

30 Materiales típicos para las partículas pueden comprender, por ejemplo, al menos un elemento seleccionado a partir de C, N, O, S, B, Si, Al, Ti, Zr, Zn, Fe, Ag y Cu. Son preferentes óxidos de silicio, en caso dado hidratados, y óxidos metálicos, incluyendo hidróxidos de óxido e hidróxidos, como óxidos de vanadio, hierro, wolframio, titanio, aluminio o cinc, o mezclas de los mismos.

35 La obtención de tales corpúsculos es conocida. Son ejemplos de procedimientos para la obtención de corpúsculos pirólisis a la llama, procedimientos de plasma, procedimientos de condensación en fase gaseosa, técnicas coloidales, procedimientos de precipitación, procesos sol-gel, procesos de nucleación y crecimiento controlados, procedimientos MOCVD y procedimientos en (micro)emulsión. Estos procedimientos se describen detalladamente en la literatura.

40 Los corpúsculos empleables son adquiribles en el comercio generalmente. Son ejemplos de corpúsculos de SiO₂ productos de ácido silícico comerciales, por ejemplo soles de sílice, como Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirógenos, por ejemplo los productos Aerosil® de Degussa. Naturalmente, también se pueden adquirir habitualmente en el comercio todos los corpúsculos empleados como cargas. En el caso de partículas empleadas se puede tratar, por ejemplo, de nanopartículas o micropartículas.

45 Los corpúsculos empleados como material de partida presentan grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos. Tales grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos son conocidos por el especialista. Los grupos superficiales comprenden preferentemente grupos orgánicos, como grupos hidrocarburo alifáticos, alicíclicos o aromáticos, por ejemplo alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, como por ejemplo fenilo o naftilo, alcarilo, aralquilo y grupos que contienen flúor, como grupos hidrocarburo alifáticos, alicíclicos o aromáticos perfluorados.

50 Son especialmente preferentes grupos que contienen flúor, en especial grupos alquilo fluorados o grupos alquilo perfluorados, que están interrumpidos, en caso dado, por uno o varios átomos de oxígeno, y/o grupos alquilo. Como grupos hidrófobos y/u oleófobos son apropiados en especial grupos alquilo con 3 a 30 o más átomos de carbono, y grupos alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que están substituidos con al menos un átomo de flúor, por ejemplo 1 a 30 átomos de flúor, preferentemente un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de carbono.

55 Como ejemplos de grupos alquilo fluorados se pueden citar CF₃CH₂CH₂, C₂F₅CH₂CH₂, n-C₆F₁₃CH₂CH₂, i-C₃F₇OCH₂CH₂CH₂, n-C₈F₁₇CH₂CH₂ y n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂. Son ejemplos de grupos alquilo apropiados propilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, hexadecilo o dodecilo.

La modificación superficial de corpúsculos con grupos determinados para dotar las partículas de una o varias funciones adicionales, como por ejemplo en el presente caso con una acción hidrófoba y/u oleófoba, es conocida por el especialista, que puede obtener, o adquirir en el comercio en caso dado, tales corpúsculos modificados superficialmente sin más. En general se obtienen corpúsculos modificados superficialmente mediante reacción de partículas con agentes de modificación de superficie apropiados, pudiéndose efectuar la adición del agente de modificación de superficie también in situ durante la obtención de partículas. La reacción se efectúa bajo condiciones tales que se efectúa una unión del agente de modificación, por ejemplo mediante enlace químico o interacción, sobre la superficie de las partículas. Las condiciones dependen naturalmente del tipo de partículas y del agente de modificación de superficie. Puede ser suficiente una agitación simple a temperatura ambiente, aunque en caso dado también es necesaria una alimentación de energía, por ejemplo mediante calentamiento. El grado de revestimiento de superficies de corpúsculo con los agentes de modificación se puede controlar, por ejemplo, mediante la proporción cuantitativa de eductos empleada.

Para el especialista es sabido que generalmente se encuentran grupos sobre la superficie de corpúsculos, pudiéndose tratar en el caso de estos grupos superficiales de grupos funcionales que son relativamente reactivos en general. A modo de ejemplo, sobre la superficie de partículas se encuentran valencias residuales, como grupos hidróxido o grupos óxido, por ejemplo en partículas de óxidos metálicos, o grupos tiol y grupos tio, por ejemplo en el caso de sulfuros metálicos, o grupos amino, amida e imida, por ejemplo en el caso de nitruros.

El agente de modificación superficial con grupo hidrófobo y/u oleófobo presenta por una parte al menos un grupo funcional, que puede reaccionar químicamente o interaccionar bajo enlace con grupos reactivos presentes en la superficie de los corpúsculos, y por otra parte al menos un grupo hidrófobo y/u oleófobo. La unión se puede efectuar mediante enlace químico, como enlaces covalentes, incluyendo coordinativos (complejos), o enlaces iónicos (salinos) de los grupos funcionales con los grupos superficiales de los corpúsculos, mientras que como interacciones se deben citar a modo de ejemplo interacciones dipolo-dipolo, interacciones polares, enlaces por puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Es preferente la formación de un enlace químico. De este modo, entre los grupos funcionales del agente de modificación y la partícula puede tener lugar, por ejemplo, una reacción ácido/base, una formación de complejo o un esterificado. Tales agentes de modificación de superficie son conocidos por el especialista, que puede seleccionar sin mayor problema aquellos que son apropiados para el respectivo corpúsculo.

Anteriormente se indican ejemplos de grupos hidrófobos y/u oleófobos. En el caso del grupo funcional que comprende el agente de modificación de superficie se trata, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, grupos cloruro de ácido, grupos éster, grupos nitrilo e isonitrilo, grupos OH, grupos halogenuro de alquilo, grupos SH, grupos epóxido, grupos anhídrido, grupos amida de ácido, grupos amino primarios, secundarios y terciarios, grupos Si-OH, o bien restos hidrolizables de silanos (grupos SiX expuestos a continuación) o agrupaciones con grupos CH ácidos, como compuestos ss-dicarbonílicos. El agente de modificación puede comprender también más de uno grupo funcional de tal naturaleza, como por ejemplo en aminoácidos o EDTA.

Por consiguiente, son ejemplos de agentes de modificación de superficie apropiados ácidos mono- y policarboxílicos, correspondientes anhídridos de ácido, cloruros de ácido, ésteres y amidas de ácido, alcoholes, halogenuros de alquilo, aminoácidos, iminas, nitrilos, isonitrilos, compuestos epoxi, mono- y poliaminas, compuestos ss-dicarbonílicos, silanos y compuestos metálicos, que disponen de un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos superficiales de partículas, que presentan respectivamente un grupo hidrófobo y/u oleófobo. Los agentes de modificación empleados de modo especialmente preferente, con grupos hidrófobos y/u oleófobos, son silanos, ácidos carboxílicos, derivados de ácido carboxílico, como anhídridos de ácido y halogenuros de ácido, en especial cloruros de ácido, alcoholes, halogenuros de alquilo, como cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo, estando substituido el resto alquilo en caso dado, en especial con flúor. También se pueden emplear uno o varios agentes de modificación.

Como grupo hidrófobo y/u oleófobo son apropiados, por ejemplo, los grupos hidrocarburo citados anteriormente, y en especial hidrocarburos alifáticos de cadena larga, por ejemplo con 1 a 30 o más átomos de carbono, en especial grupos alquilo, grupos aromáticos, o grupos que presentan al menos un átomo de flúor, tratándose preferentemente de grupos hidrocarburo, en especial restos alquilo con 1 a 20 o más átomos de carbono, y 1 a 41 átomos de flúor.

Agentes de modificación de superficie preferentes son silanos hidrolizables con al menos un grupo hidrófobo y/u oleófobo no hidrolizable. En este caso se trata de modo especialmente preferente de silanos hidrolizables, que presentan al menos un grupo no hidrolizable, que es hidrófobo y/u oleófobo, en especial un grupo que contiene al menos un átomo de flúor (fluorsilanos) o un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, por ejemplo con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo, o un grupo aromático.

Silanos hidrolizables apropiados con grupo hidrófobo y/u oleófobo poseen, por ejemplo, la fórmula general



donde R es igual o diferente, y representa un resto no hidrolizable, siendo al menos un grupo R un grupo hidrófobo y/u oleófobo, X un grupo hidrolizable u OH, y teniendo a el valor 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2.

El grupo hidrolizable X es, por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi con 6 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi con 1 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente alquilcarbonilo con 2 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino, preferentemente con 1 a 12, en especial 1 a 6 átomos de carbono en el grupo, o bien los grupos alquilo.

El resto R no hidrolizable es, por ejemplo, alquilo (preferentemente alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y t-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo), alquenilo (preferentemente alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (preferentemente alquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo acetileno y propargilo) y arilo (preferentemente arilo con 6 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo fenilo y naftilo), siendo al menos un grupo R un grupo hidrófobo y/u oleófobo.

El grupo R hidrófobo y/u oleófobo puede ser un grupo hidrocarburo alifático de cadena larga, por ejemplo con 1 a 30 átomos de carbono. En el caso del grupo hidrocarburo alifático de cadena larga se trata preferentemente de un grupo alquilo. En caso dado, también se pueden emplear silanos de la fórmula (I), donde R es un grupo aromático, en caso dado substituido. Un silano preferente de la fórmula (I) tiene sólo un grupo no hidrolizable, esto es, el grupo hidrófobo y/u oleófobo R (a = 1).

Son ejemplos de silanos hidrolizables con grupo hidrocarburo alifático de cadena larga hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), dodeciltrióxosilano y propiltrimetoxisilano.

De modo especialmente preferente, el grupo R hidrófobo y/u oleófobo en la fórmula I es un grupo hidrocarburo que está substituido al menos con un átomo de flúor. Estos silanos se denominan también fluorsilanos. Por lo tanto, los compuestos de silano hidrolizables especialmente preferentes poseen la fórmula general



donde X y R se definen como en la fórmula (I), Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 41 átomos de flúor unidos al átomo de carbono, que están separados de Si preferentemente a través de al menos dos átomos, preferentemente un grupo etileno, propileno, etileno o propileno, y b es 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1, R es preferentemente un grupo alquilo, en especial alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo o etilo. Los grupos Rf contienen preferentemente 3 a 25, y en especial 3 a 21 átomos de flúor, que están unidos a átomos de carbono alifáticos (incluyendo cicloalifáticos). Rf es preferentemente un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de carbono, que está interrumpido, en caso dado, por uno o varios átomos de oxígeno.

Son ejemplos de Rf $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2$. Son ejemplos de fluorsilanos empleables $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$, $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiZ}_3$ con Z = OCH_3 , OC_2H_5 o Cl; $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)_2$, y (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)trióxosilano (FTS).

Otros ejemplos concretos de agentes de modificación de superficie con grupo hidrófobo y/u oleófobo son 1H, 1H-pentadecafluorooctanol, octanol, nonanol, decanol, ácido heptadecafluorononanoico, ácido esteárico, cloruro de ácido heptafluorbutírico, cloruro de ácido hexanoico, hexanato de metilo, perfluorheptanato de metilo, anhídrido de ácido perfluorooctanoico, anhídrido de ácido hexanoico, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimetil-4,6-octadiona, cloruro de hexilo y cloruro de nonafluorbutilo.

El agente de modificación de superficie presenta preferentemente un peso molecular de no más de 1500, y preferentemente no más de 1000, pero también se pueden emplear agentes de modificación con peso molecular más elevado.

Además de la modificación superficial con un grupo hidrófobo y/u oleófobo, los corpúsculos pueden estar modificados con uno o varios grupos adicionales en la superficie, para conceder a los mismos una o más funciones adicionales. Estos grupos adicionales presentan preferentemente un grupo funcional, a través del cual se pueden efectuar, por ejemplo, reacciones de polimerización, condensación o reticulado. Estos grupos adicionales se pueden aplicar sobre los corpúsculos del mismo modo que los grupos hidrófobos y/u oleófobos, a través de un agente de modificación de superficie. Por lo tanto, todo lo dicho anteriormente respecto a los agentes de modificación de superficie y al enlace con las partículas para el grupo hidrófobo y/u oleófobo es válido igualmente para la modificación con un grupo adicional, excepto que en lugar de un grupo hidrófobo y/u oleófobo se aplica otro grupo

adicional sobre las partículas. La modificación superficial con estos grupos adicionales se puede efectuar antes, después de, o junto con la modificación hidrófoba y/u oleófoba.

5 Son ejemplos de tales grupos adicionales, preferentemente aquellos con un grupo funcional, que se pueden aplicar sobre las superficies de corpúsculos, grupos alquilo, alqueno de cadena corta, como vinilo o alilo, epoxi, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino, en caso dado substituido, amida, carboxi, acrílico, acriloxi, metacrilato, metacriloxi, sililo, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico.

10 Son ejemplos de agentes de modificación de superficie apropiados los citados anteriormente, pero que en lugar de un grupo hidrófobo y/u oleófobo presentan otro grupo adicional. A modo de ejemplo se pueden emplear silanos de la fórmula general (I), que no presentan grupos hidrófobos y/u oleóforos. Por ejemplo, también se puede emplear un silano de la fórmula (I), en el que en lugar de un grupo hidrófobo y/u oleófobo, al menos un grupo comprende uno de los grupos funcionales citados anteriormente, que pueden estar unidos al átomo de silicio a través de grupos puente alqueno, alquenoileno o arileno, que pueden estar interrumpidos por grupos oxígeno o NH. Los grupos puente contienen, por ejemplo, 1 a 18 átomos de carbono.

15 Son ejemplos concretos de silanos correspondientes γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxipropiltriethoxisilano (GPTES), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS), 3-(met)acriloxipropiltriethoxisilano o 3-(metil)acriloxipropiltrimetoxisilano. Son ejemplos concretos de agentes de modificación de superficie, que se pueden emplear para la introducción de grupos adicionales, ácidos mono- y policarboxílicos saturados o insaturados, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotonico, mono- y poliaminas, como metilamina o etilendiamina, compuestos ss-dicarbonílicos, como acetilacetona, o aminoácidos.

20 Los corpúsculos con grupos superficiales hidrófobos y/u oleóforos están dispersados en un agente dispersante. Como agente dispersante se puede emplear cualquier agente dispersante conocido por el especialista. El especialista puede seleccionar sin más el agente dispersante apropiado para el corpúsculo modificado superficialmente empleado en cada caso. Se puede tratar, por ejemplo, del mismo que se empleó en la modificación superficial de corpúsculos.

30 El agente dispersante apropiado se selecciona en dependencia de las partículas a dispersar, preferentemente a partir de agua, en especial agua desionizada, o disolventes orgánicos, pero también son concebibles disolventes inorgánicos, como por ejemplo sulfuro de carbono. Como agentes dispersantes orgánicos son apropiados disolventes tanto polares, como también apolares y apróticos. Son ejemplos alcoholes, como por ejemplo alcoholes alifáticos y alicíclicos con 1 a 8 átomos de carbono (en especial metanol, etanol, n- e i-propanol, butanol, octanol, ciclohexanol), cetonas, como por ejemplo cetonas alifáticas y alicíclicas con 1 a 8 átomos de carbono (en especial acetona, butanona y ciclohexanona), ésteres, como por ejemplo acetato de etilo y éster glicólico, ésteres, como por ejemplo dietiléter, dibutiléter, anisol, dioxano, tetrahidrofurano y tetrahidropirano, ésteres glicólicos, como mono-, di-, tri- y poliglicoléter, glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol, amidas y otros compuestos nitrogenados, como por ejemplo dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, N-metilpirrolidona y acetonitrilo, sulfóxidos y sulfonas, como por ejemplo sulfolano y dimetilsulfóxido, nitrocompuestos, como nitrobenzénico, hidrocarburos halogenados, como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tri-, tetracloroeteno, cloruro de etileno, hidrocarburos clorofluorados, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, por ejemplo con 5 a 15 átomos de carbono, como por ejemplo pentano, hexano, heptano y octano, ciclohexano, bencinas, ésteres de petróleo, metilciclohexano, decalina, disolvente terpenico, benceno, tolueno y xilenos. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales agentes dispersantes.

Los agentes dispersantes orgánicos empleados preferentemente son alcoholes alifáticos y alicíclicos, como etanol, n- e i-propanol, glicoles, como etilenglicol y butilglicol, e hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, como hexano, heptano, tolueno y o-, m- y p-xileno.

45 En una variante del procedimiento según la invención, el agente aglutinante empleado, explicado a continuación, puede adoptar también simultáneamente la función del agente dispersante, de modo que para agente dispersante y agente aglutinante se puede emplear el mismo compuesto.

50 Como agente aglutinante se pueden emplear todos los agentes aglutinantes de uso común para el especialista. También se pueden emplear combinaciones de diversos agentes aglutinantes. El agente aglutinante se puede denominar también fase aglutinante. Los agentes aglutinantes comprenden, como es habitual, también precursores correspondientes, que desarrollan su acción aglutinante sólo tras reacciones de polimerización, condensación o endurecimiento. Son ejemplos de agentes aglutinantes monómeros orgánicos, oligómeros, o bien prepolímeros y/o polímeros, compuestos inorgánicos hidrolizables, que presentan grupos orgánicos no hidrolizables, en caso dado al menos parcialmente, o condensados inorgánicos, o inorgánicos modificados orgánicamente, o hidrolizados de estos compuestos hidrolizables, o combinaciones de los mismos. El agente aglutinante puede comprender, por ejemplo, al menos un elemento seleccionado a partir de C, Si, B, P, Al, Zr y Ti. El agente aglutinante comprende preferentemente al menos un grupo funcional. Son ejemplos de grupos funcionales dobles enlaces carbono-carbono,

como vinilo y alilo, grupos alquínilo, alcoxicarbonilo, epoxi, carboxi, carbonilo, amino, imino, amido, acrílo, acríloxi, metacrilo, metacriloxi, acrilato, metacrilato, isocianato, en caso dado bloqueado, isocianato libre, mercapto, ciano, aldehído, nitrilos, hidroxilo, alcoxi, silanol y tiol. El agente aglutinante empleado es preferentemente polimerizable, condensable o humectable, es decir, posee grupos funcionales a través de los cuales es posible una polimerización, policondensación o un reticulado.

Los agentes aglutinantes se pueden presentar en forma de dispersiones o emulsiones. Como agente aglutinante se pueden emplear polímeros orgánicos conocidos por el especialista, por ejemplo ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, por ejemplo polibutadieno, poliisocianatos libres y bloqueados, por ejemplo poliisocianatos bloqueados con oxima, poliestireno, poliamidas, poliimidias, compuestos polivinílicos, como poliviniléter, cloruro de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinilbutiral, acetato de polivinilo y correspondientes copolímeros, por ejemplo poli(etilenvinilacetato), poliésteres, incluyendo poliésteres insaturados, por ejemplo tereftalato de polietileno o ftalato de polidialilo, poliáridatos, polioxetanos, policarbonatos, poliéteres, por ejemplo polioximetileno, óxido de polietileno u óxido de polifenileno, polietercetonas, polisulfonas, poliepóxidos, resinas sintéticas y polímeros fluorados, por ejemplo politetrafluoretileno. Polímeros fluorados apropiados son, por ejemplo, resinas de fluoruro de carbono con grupos con 4 a 12 átomos de carbono fluorados o perfluorados, o cadenas laterales. No obstante, también se pueden emplear precursores de los mismos, es decir, los correspondientes monómeros orgánicos, oligómeros o prepolímeros de los citados polímeros.

Como agente aglutinante entran en consideración también reticulantes por separado o en combinación con otros agentes aglutinantes, en especial aquellos que pueden reaccionar con celulosa (reticulantes de celulosa). Los reticulantes se emplean frecuentemente en formulaciones de apresto para materiales textiles, por ejemplo para un acabado "wash and wear", acabado suavizante, etc. Los reticulantes comerciales son, por ejemplo, los productos Knittex® y Lyofix® de Huntsman. Se puede tratar de reticulantes propios, reticulantes semi-reactivos o reticulantes reactivos. Son ejemplos productos de metilolurea, como dimetilolurea (DMU) y DMU eterificado, reticulantes de melamina, como melamina y N-metilolmelaminas, reticulantes a base de urona o triazona, tetrametilol-acetilendiurea, dimetiloletileniurea, dimetiloldihidroxietileniurea, en caso dado modificada, dimetilolpropileniurea, dimetilol-5-hidroxipropileniurea, 4-metoxi-5,5-dimetil-N,N'-dimetilolpropileniurea, carbamatos, dimetildihidroxietileniurea, en caso dado modificada, acetales y semiacetales, y compuestos de sulfonio.

Como agente aglutinante a base de policondensados puramente inorgánicos se pueden emplear compuestos de partida hidrolizables, en especial alcóxidos metálicos o alcoxisilanos, o hidrolizados o condensados formados a partir de los mismos. Como agente aglutinante a base de policondensados inorgánicos modificados orgánicamente, preferentemente poliorganosiloxanos, se pueden emplear igualmente compuestos de partida hidrolizables, en especial alcóxidos metálicos o alcoxisilanos, o hidrolizados o condensados formados a partir de los mismos, conteniendo al menos una parte de compuestos hidrolizables empleados un resto orgánico no hidrolizable. Los policondensados inorgánicos modificados orgánicamente, o precursores de los mismos, pueden contener también restos orgánicos con grupos funcionales, a través de los cuales es posible una polimerización o un reticulado, como por ejemplo los grupos funcionales citados anteriormente para el agente aglutinante orgánico.

La obtención de agentes aglutinantes inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente, o los precursores de los mismos, se puede efectuar en especial mediante hidrólisis y condensación de compuestos de partida hidrolizables, por ejemplo según el procedimiento sol-gel. En el caso de los compuestos de partida hidrolizables se trata de compuestos elementales con grupos hidrolizables, comprendiendo, en caso dado, al menos una parte de estos compuestos también grupos no hidrolizables, u oligómeros.

En el caso de los compuestos de partida hidrolizables empleados para la obtención de policondensados puramente inorgánicos, o sus precursores, se trata, por ejemplo, de compuestos con al menos un elemento M de los grupos principales III, IV y V, y/o de los grupos secundarios II a V del sistema periódico de los elementos. En el caso del elemento se trata preferentemente de un metal o semimetal, incluyendo Si y B. Preferentemente se trata de compuestos hidrolizables de Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V o Zn, o mezclas de dos o más de estos elementos. También se pueden emplear otros compuestos hidrolizables, por ejemplo aquellos de metales de los grupos principales I y II del sistema periódico (por ejemplo Na, K, Ca y Mg), y de los grupos secundarios VI a VIII del sistema periódico (por ejemplo Mn, Cr, Fe y Ni). También se pueden emplear compuestos hidrolizables de lantánidos.

Para la obtención de agentes aglutinantes inorgánicos modificados orgánicamente se emplean uno o varios compuestos hidrolizables, que comprenden al menos un grupo orgánico no hidrolizable, por separado o en combinación con los compuestos hidrolizables expuestos anteriormente, sin grupos no hidrolizables. Como compuesto de partida hidrolizable, que presenta al menos un grupo no hidrolizable, se emplean preferentemente organosilanos hidrolizables u oligómeros de los mismos.

Son ejemplos de silanos hidrolizables empleables con grupos no hidrolizables silanos de la fórmula general $\text{RaSiX}_{(4-a)}$, donde los restos R son iguales o diferentes, y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes, y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, y a es 1, 2 o 3, preferentemente 1, o un oligómero derivado de los mismos.

A modo de ejemplo, en la fórmula general, los grupos hidrolizables X, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi con 6 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi con 1 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente alquilcarbonilo con 2 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino, preferentemente con 1 a 12, en especial 1 a 6 átomos de carbono. Restos hidrolizables preferentes son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi. Restos hidrolizables especialmente preferentes son grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metoxi y etoxi.

En el caso de restos R no hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se puede tratar de restos R no hidrolizables con un grupo funcional, a través del cual es posible, por ejemplo, un reticulado, o de restos R no hidrolizables sin un grupo funcional.

El resto R no hidrolizable sin grupos funcionales es, a modo de ejemplo, alquilo (preferentemente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo o ciclohexilo), arilo (preferentemente arilo con 6 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo fenilo y naftilo), así como correspondientes alquilarilos y arilalquilos. Los restos R y X pueden presentar, en caso dado, uno o varios sustituyentes habituales, como por ejemplo halógeno o alcoxi.

Son ejemplos especiales de grupos funcionales, a través de los cuales es posible un reticulado, por ejemplo, los grupos epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino, en caso dado substituido, amida, carboxi, vinilo, alilo, alquínilo, acrílico, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico. Estos grupos funcionales están unidos al átomo de silicio a través de grupos puente alquilenilo, alquénilenilo o arileno, que pueden estar substituidos por grupos oxígeno o NH. Son ejemplos de restos R no hidrolizables con grupo vinilo o alquínilo alquénulo con 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo, y alquínulo con 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo acetilenilo y propargilo. Los citados grupos puente y sustituyentes, presentes en caso dado, como en el caso de los grupos alquilamino, se derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alquénulo o arilo citados anteriormente. Naturalmente, el resto R puede presentar también más de un grupo funcional.

Los agentes aglutinantes inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente a partir de los citados compuestos hidrolizables se obtienen preferentemente mediante un procedimiento sol-gel, bajo formación de hidrolizados y condensados, o se endurecen. En el caso del procedimiento sol-gel se hidrolizan habitualmente compuestos hidrolizables con agua, en caso dado bajo catálisis ácida o básica, y en caso dado se condensan, al menos parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo, que sirven como precursores. Mediante ajuste apropiado de parámetros, por ejemplo grado de condensación, disolvente, temperatura, concentración de agua, tiempo o valor de pH, se puede obtener un sol que es apropiado como agente aglutinante. Se describen otros detalles del procedimiento sol-gel, por ejemplo, en C. J. Brinker, G. W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990).

Según demanda, a la formulación de apresto se pueden añadir otros aditivos. Se puede tratar en especial de aditivos, que se emplean en formulaciones de apresto habituales. Son ejemplos agentes humectantes, agentes espesantes, agentes dispersantes, iniciadores, catalizadores, agentes protectores IR y UV orgánicos o inorgánicos, agentes adhesivos, plastificantes, antiestáticos, biocidas, agentes ignífugos, colorantes solubles y en partículas, aclaradores ópticos, agentes fijadores, agentes de fijación de malla (agentes anti-snap), agentes de forrado, nanopartículas y micropartículas orgánicas e inorgánicas, nanotubos de carbono. Por ejemplo, las nanopartículas y micropartículas pueden no presentar ningún grupo superficial, o estar modificadas superficialmente con grupos que no contienen especialmente grupos hidrófobos y/u oleófobos. Como ejemplos de nano- y micropartículas se puede remitir al ejemplo de corpúsculos descrito anteriormente. Son ejemplos, por ejemplo, partículas de ZnO o Ag para conceder al acabado propiedades microbicidas. Nanopartículas son corpúsculos en el intervalo de nanómetros (tamaño medio de partícula por debajo de 1 μm), y micropartículas son partículas en el intervalo de micrómetros (tamaño medio de partícula por debajo de 1 mm).

Por ejemplo, pueden estar contenidos iniciadores o catalizadores para favorecer reacciones de polimerización, condensación o reticulado. A modo de ejemplo, para los reticulantes, o bien reticulantes de celulosa citados anteriormente, son necesarios frecuentemente catalizadores. Son ejemplos catalizadores de sal amónica, como fosfato diamónico, fosfato monoamónico, nitrato amónico, cloruro amónico y sulfato amónico, catalizadores de sales metálicas, como cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de cinc, nitrato de cinc, fluorborato sódico, fluorborato de cinc, catalizadores de hidrocloreto de amina orgánicos, y catalizadores ácidos.

Los componentes de la formulación de apresto se pueden mezclar entre sí en cualquier orden. La mezcla de agente aglutinante y de aditivos, añadidos en caso dado, se puede efectuar antes, durante o tras el tratamiento de activado. En el caso particular, el agente aglutinante empleado puede servir simultáneamente como agente dispersante. Los corpúsculos dispersados en el agente dispersante, con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos, se activan

mediante un tratamiento de desmenuzado conforme al procedimiento según la invención. El tratamiento de desmenuzado tiene lugar en especial en ausencia de agentes de modificación de superficie, que se pueden unir a la superficie de corpúsculos en especial mediante enlace químico, como un enlace covalente o coordinativo (enlace irreversible). Por el contrario, la presencia de sustancias, como agentes humectantes, que pueden entrar, en caso
 5 dado, en interacción no química inespecífica con las partículas (enlace reversible), no interfiere generalmente. Su empleo, por ejemplo como agente dispersante, puede ser incluso conveniente. El desmenuzado de corpúsculos modificados superficialmente se puede efectuar mediante cualquier medida conocida por el especialista. Los corpúsculos se pueden tratar, por ejemplo, con ultrasonido, para ocasionar un desmenuzado, o bien una dispersión. De modo preferente, las partículas se desmenuzan mecánicamente, preferentemente mediante cizallamiento y/o
 10 choque. El activado mediante tratamiento de desmenuzado se efectúa preferentemente en una máquina dispersante.

El desmenuzado mecánico tiene lugar generalmente en molinos, amasadoras, carros de cilindros, o también, por ejemplo, en dispersadores de haz de toberas. Máquinas de desmenuzado apropiadas para el desmenuzado mecánico son, a modo de ejemplo, homogeneizadores, turboagitadores, molinos con herramientas de molturado
 15 sueltas, como molinos de bolas, barra, tambor, cono, molinos tubulares, autógenos, planetarios, oscilantes y agitadores, amasadores cilíndricos de cizallamiento, molinos de mortero, molinos coloidales y carros de laminado. El activado se efectúa preferentemente mediante molturado en húmedo en un molino con cuerpos auxiliares de molturado, en un mecanismo laminador con al menos una ranura de cilindro, o en un dispersador de haz de toberas. El desmenuzado se realiza preferentemente a temperatura ambiente. El tiempo depende del tipo de mezcla y de la máquina de desmenuzado empleada.

A modo de ejemplo, se emplean molinos con herramientas de molturado sueltas. Las herramientas de molturado o los cuerpos de molturado son, por ejemplo, bolas, barras o piezas cilíndricas cortas. El depósito realiza, por ejemplo, un movimiento giratorio, planetario o vibratorio, o los cuerpos de molturado se mueven con un mecanismo agitador. Molinos convenientes son molinos de bolas de agitación con un mecanismo agitador en movimiento y bolas de
 25 molturado como cuerpo de molturado.

Son preferentes molinos con cuerpos de molturado reducidos, mediante lo cual se pueden aplicar fuerzas de cizallamiento de dimensionado reducido. El tamaño de los cuerpos de molturado se puede situar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 5 mm, preferentemente 0,3 a 3 mm, y de modo especialmente preferente 0,5 a 2 mm. Los cuerpos moldeados están constituidos habitualmente por acero, material sintético, metal duro, Al_2O_3 , ágata, silicato de circonio, ZrO_2 , $Y-ZrO_2$, $Ce-ZrO_2$, $Mg-ZrO_2$, vidrio, SiC, SiN, o mezclas de estos materiales, materiales de cuerpos de molturado especialmente preferentes son óxidos de circonio estabilizados, silicato de circonio y acero.

El activado o desmenuzado se puede efectuar también en un procedimiento de dos o más etapas, por ejemplo se puede pre-conectar un paso de molturado con cuerpos de molturado más groseros en el molturado con cuerpos moldeados, y efectuar a continuación un molturado fino. El activado se puede favorecer mediante alimentación de energía adicional (además de la energía mecánica que actúa), por ejemplo por medio de microondas y/o ultrasonido, pudiéndose emplear ambos métodos también simultáneamente. La alimentación de energía en la dispersión se efectúa de modo especialmente preferente de manera directa en la máquina de desmenuzado, pero también se puede efectuar fuera de la máquina de desmenuzado en la circulación de producto. En el tratamiento de activado se introduce una cantidad de energía suficientemente elevada para conseguir un desmenuzado, La energía necesaria
 35 depende en gran medida de los corpúsculos a desmenuzar, de la cantidad de agente dispersante empleado, de la máquina de desmenuzado empleada, etc, y se puede variar en amplios intervalos. El especialista puede ajustar sin más los parámetros necesarios para el desmenuzado. Para el tratamiento de desmenuzado puede ser conveniente, por ejemplo, una alimentación de energía de al menos 50 kWh/t de dispersión, preferentemente al menos 100 kWh/t de dispersión, determinado bajo empleo de un molino de bolas. La dispersión se refiere a la dispersión que se somete al tratamiento de desmenuzado.

El activado según la invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 0°C hasta temperatura de ebullición del agente dispersante, por ejemplo de temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) hasta temperatura de ebullición del agente dispersante. Mediante temperado apropiado (refrigeración) del espacio de molturado del molino son ajustables estas temperaturas de trabajo correspondientes. El procedimiento se puede llevar a cabo tanto continuamente en una operación de un paso, operación de varios pasos (procedimiento pendular) o procedimiento de circuito, como también discontinuamente en operación por cargas.

Sorprendentemente, mediante el desmenuzado de partículas con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos se consigue un activado de partículas, mediante lo cual se obtiene una formulación de apresto con propiedades mejoradas, como se muestra en los siguientes ejemplos. Con la formulación de apresto se pueden dotar en especial superficies de un muy bien hidrofobizado/oleofobizado, o bien acción antiadherente, con transparencia simultáneamente elevada. Además se pueden obtener acabados con propiedades mecánicas mejoradas, como por ejemplo resistencia a la abrasión y estabilidad al lavado, frente a los acabados conocidos.

5 Sin querer ceñirse a una teoría se supone que estos efectos dependen de que mediante el tratamiento de desmenuzado se formen partículas, o bien puntos de rotura más reducido, formándose áreas parciales (áreas de rotura) sobre la superficie de los corpúsculos, que no presentan modificación superficial, y por consiguiente son "activas", es decir, reactivas. En el desmenuzado se puede tratar también de un desaglomerado, si los corpúsculos modificados superficialmente se presentan como aglomerados, o comprenden tal desaglomerado. Según cantidad de agente aglutinante empleado, el agente aglutinante puede actuar como fase adherente o como fase aglutinante, en la que las partículas están alojadas en una matriz formada por el agente aglutinante.

10 Las áreas de rotura sobre las partículas, formadas mediante el desmenuzado pueden tener diversos efectos. Por una parte, las partículas poseen de este modo dos "lados" con diferentes propiedades, esto es, por una parte la superficie con los grupos hidrófobos y/u oleófobos, y por otra parte las áreas de rotura liberadas sin estos grupos. Las diferentes propiedades de superficies pueden conducir a una diferente compatibilidad o interacción de ambos "lados" con el sustrato, el agente aglutinante, o bien la matriz formada a partir del mismo, y el entorno exterior (aire). Según caso, esto puede conducir a un enriquecimiento y/o una orientación de partículas en un sentido determinado en la matriz de acabado formada por el agente aglutinante, por ejemplo hacia el entorno externo, o preferentemente hacia la superficie de sustrato. En este caso se entiende por orientación la dirección preferente de los "lados" con el área de rotura descubierta hacia un determinado sentido, por ejemplo en dirección a la superficie de sustrato, que resulta, por ejemplo, de una mayor compatibilidad de estas interfases. Por encima de las áreas de rotura descubiertas, los corpúsculos se pueden unir ("acoplar"), por ejemplo, a la superficie de sustrato, por ejemplo mediante buena compatibilidad o interacciones, lo que puede contribuir a una adherencia mejorada. Además, las áreas de rotura de partículas descubiertas, que presentan grupos superficiales activados, o bien reactivos, pueden formar también enlaces químicos directos con el agente aglutinante, o preferentemente con la superficie de sustrato, lo que conduce a una unión aún más fuerte.

25 También son concebibles casos en los que se evita precisamente un enriquecimiento de corpúsculos en un sentido determinado, como el entorno externo, y mediante el activado se posibilita una distribución homogénea en la fase matriz.

30 Según la invención, la superficie modificada de corpúsculos puede tener por una parte una función específica repelente de suciedad (oleofobizado y/o hidrofobizado), y por otra parte a través del área de rotura descubierta una función específica de unión, o bien "de acoplamiento" con la superficie del sustrato. De este modo, por una parte se puede optimizar el funcionalizado (repelencia de suciedad, oleofobizado, hidrofobizado) de la superficie de sustrato acabada, y por otra parte la intensidad de unión entre las partículas y el sustrato mediante selección conveniente de modificación de superficie de corpúsculos y de material nuclear de corpúsculo (composición de corpúsculos), en especial, por ejemplo, para tejidos de poliéster, tejidos proteicos, tejidos de celulosa y tejidos metálicos.

35 Los corpúsculos con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos contenidos en la formulación de acabado según la invención presentan tras el activado preferentemente una superficie específica entre 10 y 1000 m²/g, determinada según el procedimiento BET mediante adsorción de nitrógeno. La concentración de corpúsculos activados con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos en la formulación de acabado puede variar en amplios intervalos, pero preferentemente se sitúa en el intervalo de un 0,001 a un 50 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,04 a un 30 % en peso, referido al peso total de la formulación de acabado, incluyendo agentes dispersantes. La formulación de acabado puede ser, por ejemplo, un baño de apresto, un compuesto de revestimiento o una formulación de esmalte.

45 La formulación de apresto según la invención es apropiada en especial para el acabado de superficies, o bien sustratos, para dotar éstos de un acabado, o bien revestimiento de acción hidrófoba y/u oleófoba. En el caso de superficies o sustratos a equipar se puede tratar tanto de sustratos duros, como también de sustratos blandos o flexibles, pero de modo especialmente preferente se trata de fibras o materiales textiles, en especial en forma de productos de gran superficie. Otras superficies de sustrato apropiadas, que se pueden dotar de acabado hidrófobo y/u oleófobo con la formulación de apresto, están constituidas, por ejemplo, por vidrio, cerámica, metal, madera o material sintético, pudiendo estar las superficies también esmaltadas, imprimadas, o tratadas previamente de otro modo. A modo de ejemplo cítense sustratos metálicos, como por ejemplo sartenes, alambres o tejidos metálicos, tejidos proteicos, así como sustratos constituidos por materiales polímeros, incluyendo fibras sintéticas y naturales, y tejidos, como por ejemplo poliéster, poliamida, algodón, celulosa o lana de oveja, en especial en forma de fibras o materiales textiles.

55 Los sustratos, o bien superficies, en especial de fibras, materiales textiles y productos de gran superficie, se pueden tratar previamente antes de la aplicación de la formulación de apresto, por ejemplo mediante aplicación de una capa de imprimación, o mediante otro tipo de tratamiento previo que conduzca a una adherencia sobre el sustrato mejorada. Son ejemplos de capas de imprimación apropiadas acrilatos, taninos, tártaro emético, compuestos amínicos cuaternarios, silanos, polisilazanos, ormoceros y nanómeros, así como nanopartículas. Otros tratamientos previos apropiados son, por ejemplo, la peladura de la superficie mediante tratamiento con ácidos o bases, tratamiento plasma o corona y oxidación/polimerización en plasma.

5 Para el acabado hidrófobo y/u oleófobo de las superficies con la formulación de apresto según la invención se pueden emplear todos los procedimientos de uso común, que son habituales para formulaciones de apresto según el estado de la técnica. En este caso, la formulación de apresto según la invención, que comprende un agente dispersante, partículas activadas dispersadas en el mismo, con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos y un agente aglutinante, se aplica sobre una superficie de un objeto, y después se seca y/o se endurece. La formulación de apresto según la invención es apropiada para acabados que son transparentes.

10 Para la aplicación de la formulación de apresto son apropiados todos los procedimientos de aplicación habituales, debiéndose considerar el tipo de superficie a acabar. Como procedimiento de aplicación son apropiados, por ejemplo, un procedimiento de impregnado o revestimiento. Son ejemplos de procedimientos de aplicación habituales inmersión, rodadura, aplicación con rasqueta, inundación, absorción, fulardado, pulverizado, centrifugado o extensión.

15 Tras la aplicación se seca y/o se endurece la formulación de acabado para obtener la superficie hidrofobizada y/u oleofobizada del objeto. Se puede efectuar un secado mediante eliminación parcial o completa de agente dispersante, por regla general mediante evaporación simple del agente dispersante. El secado se puede favorecer, por ejemplo, mediante temperaturas elevadas, una corriente de aire y/o presión reducida. En caso dado se obtiene el apresto acabado endurecido ya mediante el secado.

20 Preferentemente, tras el secado, o en caso dado sin secado previo, se efectúa un endurecimiento de la formulación aplicada. El endurecimiento se puede efectuar según los procedimientos habituales, por ejemplo mediante calentamiento y/o radiación actínica. En este paso de endurecimiento, los grupos funcionales explicados anteriormente, contenidos en la formulación de apresto, pueden entrar en reacciones de polimerización, condensación o reticulado, que pueden provocar también una adherencia mejorada en la superficie a tratar, además del endurecimiento.

25 Es preferente que las partículas con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos se enlacen con el apresto, se concentren en la superficie de apresto o en la interfase substrato/apresto, o se orienten dentro del apresto o en la interfase substrato/apresto.

30 La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En este caso, los productos Pluronic® empleados son polímeros en bloques de PO/EO, que se emplean como agentes tensioactivos no iónicos. Nanoprotec-com® de la firma Schoeller Textil AG es una dispersión de polímeros fluorados no iónicos, o bien catiónicos, y un poliisocianato bloqueado con oxima no iónico, o bien catiónico, como agente de extensión, que se emplea como fase aglutinante. Lyofix® MLF es un derivado de melamina/formaldehído no iónico modificado con alquilo. Acido cítrico sirve para la regulación de pH y como catalizador. Bermocoll® es un éter de celulosa.

Ejemplos

Ejemplo 1: obtención de dispersiones de corpúsculos activadas

Ejemplo 1.1: obtención de la dispersión de corpúsculos activada 1.1

35 A una disolución de Pluronic PE 6200, Pluronic PE 6800 en 2-propanol y butilglicol se añade bajo agitación sílice perfluorada (C-5 perfluorado). A continuación se mezcla en primer lugar con agua completamente desionizada, y después con una disolución homogénea de Bermocoll E230 FQ (al 1 %) en agua completamente desionizada. El activado mecánico de la dispersión se efectúa en un molino de bolas con mecanismo agitador bajo los siguientes parámetros.

40 Parámetros de activado:

molino de bolas con mecanismo agitador: Drais PML, revestimiento de espacio de molturado ZrO_2

bolas de molturado: diámetro 1,75 mm, ZrO_2

grado de carga: 75 %

rendimiento: 50 kg/h

45 número de pasos: 8

Composición de la dispersión de corpúsculos activada 1.1

Sílice perfluorada	63,2 g
2-propanol	724 g
Butilglicol	90 g
Pluronic PE 6200	21,5 g
Pluronic PE 6800	5,4 g
Bermocoll E230 FQ	6 g
Agua completamente desionizada	1065 g

Ejemplo 1.2: obtención de la dispersión de corpúsculos activada 1.2

5 A una disolución de Pluronic PE 6200, Pluronic PE 6800 en 2-propanol y butilglicol se añaden bajo agitación corpúsculos de óxido de aluminio perfluorados (C-6 perfluorado), y a continuación se mezcla con una disolución homogénea de Bermocoll E230 FQ (al 0,66 %) en agua completamente desionizada. El activado mecánico de la dispersión se efectúa en un molino de bolas con mecanismo agitador bajo los siguientes parámetros.

Parámetros de activado:

molino de bolas con mecanismo agitador: Drais PML, revestimiento de espacio de molturado ZrO_2

bolas de molturado: diámetro 1,75 mm, ZrO_2

10 grado de carga: 75 %

rendimiento: 50 kg/h

número de pasos: 8

Composición de la dispersión de corpúsculos activada 1.2

Oxido de aluminio perfluorado	42,5 g
2-propanol	454 g
Butilglicol	38 g
Pluronic PE 6200	9,2 g
Pluronic PE 6800	2,2 g
Bermocoll E230 FQ	3 g
Agua completamente desionizada	452 g

15 Ejemplo 1.3: obtención de la dispersión de corpúsculos activada 1.3

A una disolución de Pluronic PE 6200, Pluronic PE 6800 en 2-propanol y butilglicol se añade bajo agitación Aerosil® 200, que está modificado superficialmente con grupos amino alquilo o grupos perfluorados, y a continuación se mezcla con una disolución homogénea de Bermocoll E230 FQ en agua completamente desionizada. El activado mecánico de la dispersión se efectúa en un molino de bolas con mecanismo agitador bajo los siguientes parámetros.

ES 2 394 372 T3

Parámetros de activado:

molino de bolas con mecanismo agitador: Drais PML, revestimiento de espacio de molturado ZrO_2

bolas de molturado: diámetro 1,75 mm

grado de carga: 75 %

5 rendimiento: 55 kg/h

número de pasos: 8

Composición de la dispersión de corpúsculos activada 1.3

Aminoalquilo/C6-Aerosil perfluorado	200	50,1 g
2-propanol		474,5 g
Butilglicol		44,6 g
Pluronic PE 6200		10,7 g
Pluronic PE 6800		2,7 g
Bermocoll E230 FQ		3 g
Agua completamente desionizada		414,5 g

Ejemplo 2: obtención de formulaciones de dotación

10 **Ejemplo 2.1: obtención de formulaciones de dotación 2.1**

Ejemplo 2.1.1 para tejido sintético

La dispersión de corpúsculos activada se mezcla con Tween® 20, Schoeller Nano-protec-com (Schoeller Textil AG, Schweiz), 2-propanol, ácido cítrico y agua bajo agitación, y a continuación se homogeneiza con una bomba emulsionante.

15 Composición de la formulación de dotación 2.1.1

Dispersión de partículas activada 1.1	62,5 g
Tween 20	1,5 g
2-propanol	10 g
Schoeller Nano-protec-com	72 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g
Agua	833,7 g

Ejemplo 2.1.2 para tejido natural

La dispersión de corpúsculos activada se mezcla con Tween® 20, Schoeller Nano-protect-com, 2-propanol, ácido cítrico, Lyofix MLF (Huntsman) y agua bajo agitación, y a continuación se homogeneiza con una bomba emulsionante.

5 Composición de la formulación de dotación 2.1.2

Dispersión de partículas activada 1.1	62,5 g
Tween 20	1,5 g
Schoeller Nano-protect-com	72 g
2-propanol	10 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g
Agua	833,7 g
Lyofix MLF	20 g

Ejemplos 2.2.1, 2.2.2 y 2.3.1 y 2.3.2

Se procede respectivamente como se describe en 2.1.1 y 2.1.2, pero en lugar de la dispersión de corpúsculos activada 1.1 se emplea en cada caso la correspondiente dispersión de partículas 1.2, o bien 1.3.

10 Composición de la formulación de dotación 2.2.1

Dispersión de partículas activada 1.2	11,75 g
Tween 20	1,5 g
Schoeller Nano-protect-com	72 g
2-propanol	10 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g
Agua	884,45 g

Composición de la formulación de dotación 2.2.2

Dispersión de partículas activada 1.2	11,75 g
Tween 20	1,5 g
Schoeller Nano-protect-com	72 g
2-propanol	10 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g

(continuación)

Agua	884,45 g
Lyofix MLF	20 g

Composición de la formulación de dotación 2.3.1

Dispersión de partículas activada 1.3	20 g
Tween 20	1,5 g
Schoeller Nano-protec-com	72 g
2-propanol	10 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g
Agua	876,20 g

5

Composición de la formulación de dotación 2.3.2

Dispersión de partículas activada 1.3	20 g
Tween 20	1,5 g
Schoeller Nano-protec-com	72 g
2-propanol	10 g
Acido cítrico acuoso	0,3 g
Agua	876,20 g
Lyofix MLF	20 g

Ejemplo 3: acabado de sustratos**Ejemplo 3.1.1 Acabado de sustratos de poliamida**

- 10 Se aplica sobre un foulard un tejido de poliamida con un peso por unidad de superficie de 120 g/m² con la formulación de dotación 2.1.1. La presión de prensado de los cilindros asciende a 15 bar, de lo que resulta una absorción de formulación de un 62 %. La velocidad de aplicación asciende a 1,5 m/min. El material se fularda dos veces (0,75 m/min). A continuación se seca el tejido de poliamida tratado 150 s a 140°C bajo aire ambiental, y a continuación se condensa 45 s a 170°C. Se obtiene el tejido de poliamida 3.1.1 acabado según la invención.

15 Ejemplo 3.1.2 Acabado de sustratos de algodón

- Se aplica sobre un foulard un tejido de algodón con un peso por unidad de superficie de 150 g/m² con la formulación de dotación 2.1.2. La presión de prensado de los cilindros asciende a 15 bar, de lo que resulta una absorción de formulación de un 65 %. La velocidad de aplicación asciende a 1,5 m/min. El material se fularda dos veces (0,75 m/min). A continuación se seca el tejido de algodón tratado 150 s a 140°C bajo aire ambiental, y a continuación se condensa 45 s a 170°C. Se obtiene el tejido de poliamida 3.1.2 acabado según la invención.
- 20

Ejemplos 3.2.1, 3.2.2, 3.3.1 y 3.3.2

Se procede en cada caso como se describe en 3.1.1 y 3.1.2, pero en lugar de la formulación de dotación 2.1.1 y la formulación de dotación 2.1.2 se emplean respectivamente la correspondiente formulación de dotación 2.2.1 y 2.2.2, o bien la correspondiente formulación de dotación 2.3.1 y 2.3.2. Se obtiene el tejido 3.2.1, 3.2.2, 3.3.1 y 3.3.2 acabado según la invención.

5 Ejemplo comparativo

Se obtiene una dispersión de partículas no activada 1.4, trabajándose en analogía a 1.1, excepto que no se llevo a cabo un activado en el molino de bolas con mecanismo de agitación; así como las correspondientes formulaciones de dotación 2.4.1 y 2.4.2, en analogía a 2.1.1 y 2.1.2, y tejidos acabados 3.4.1 y 3.4.2, en analogía a 3.1.1 y 3.1.2.

Ensayo de riego Bundesmann DIN 53888

- 10 Se riega 10 minutos una pieza de ensayo PRUFLING con 14 cm de diámetro. El goteo y la apariencia de gota se valora tras 1 minuto, tras 5 minutos y tras 10 minutos. La mejor nota es 5, la peor 1. La absorción de agua se determina mediante pesada.

Ensayo de aceite AATCC 118

- 15 En la pieza de ensayo se aplican 8 diferentes substratos de ensayo - aceites, y se valoran después de 30 s. El goteo deberá formar una esfera y no humectar. Valoración de 1 (mínima) a 8.

Abrasión Martindale

En ajuste a SN 198529, carga: 9 kPa.

100 revoluciones en seco + condensación.

- 20 Una pieza de ensayo con 14 cm de diámetro se tensa con un fieltro seco, y se somete a abrasi3n 100 revoluciones con un tejido de lana.

La pieza de ensayo PA se condensa 1 min a 120°C.

La pieza de ensayo CO se condensa 1 min a 170°C.

A continuaci3n se lleva a cabo el ensayo de riego Bundesman.

100 vueltas TOUREN en húmedo + condensaci3n.

- 25 Una pieza de ensayo con 14 cm de diámetro se tensa con un fieltro húmedo (sumergido 1 minuto en agua de remojo), y se somete a abrasi3n 100 revoluciones con un tejido de lana. Se seca 24 horas a temperatura ambiente.

La pieza de ensayo PA se condensa 1 min a 120°C.

La pieza de ensayo CO se condensa 1 min a 170°C.

A continuaci3n se lleva a cabo el ensayo de riego Bundesmann.

- 30 Lavado según ISO 6330

Valores de ensayo de muestras textiles según la invención, así como de muestra comparativa

ES 2 394 372 T3

Muestra textil	Nota de goteo original			Nota de goteo tras 100 revoluciones en seco + cond.			Nota de goteo tras 100 revoluciones en húmedo + cond.			Nota de goteo tras 5 lavados a 40°C		
	1 min	5 min	10 min	1 min	5 min	10 min	1 min	5 min	10 min	1 min	5 min	10 min
3.1.1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
3.1.2	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4
3.2.1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3.2.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3.3.1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3.3.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3.4.1 (comparativo)	5	4	4	4	3	3	5	4	3	3	3	2
b.4.2 (comparativo)	5	5	5	4	2	2	5	2	2	4	3	2

Las formulaciones de apresto según la invención, frente a los ejemplos comparativos (3.4.1 y 3.4.2), en los cuales los corpúsculos no se activaron mediante desmenuzado, mostraron una estabilidad de apresto claramente mejorada.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Empleo de una formulación de apresto, que comprende un agente dispersante, partículas activadas dispersadas en el mismo con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos, y un agente aglutinante, para el apresto hidrófobo y/u oleófobo de fibras o materiales textiles, caracterizado porque el agente dispersante es agua o una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico, seleccionado a partir del grupo constituido por metanol, etanol, propanol, acetona, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- o poliglicoléter, dimetilsulfóxido, dimetilformamida o acetonitrilo.
- 10 2.- Empleo de una formulación de apresto según la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras o materiales textiles contienen poliéster, poliamida, algodón, celulosa o lana de oveja, o están constituidos los por los mismos.
- 10 3.- Empleo de una formulación de apresto según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las fibras o materiales textiles están tratados previamente.
- 15 4.- Procedimiento para el apresto hidrófobo y/u oleófobo de fibras o materiales textiles, en el que se aplica sobre fibras o materiales textiles una formulación de apresto, que comprende un agente dispersante, partículas activadas dispersadas en el mismo con grupos superficiales hidrófobos y/u oleófobos, y un agente aglutinante, y después se seca, caracterizado porque el agente dispersante es agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico, seleccionado a partir del grupo constituido por metanol, etanol, propanol, acetona, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- o poliglicoléter, dimetilsulfóxido, dimetilformamida o acetonitrilo.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque las fibras o materiales textiles se tratan previamente antes de la aplicación de la formulación de apresto mediante aplicación de una capa de imprimación, tratamiento con ácido o base.