

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 202**

51 Int. Cl.:

D06M 15/233 (2006.01)

D06M 15/248 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

C08F 220/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2010 E 10727348 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2411575**

54 Título: **Dispersión acuosa libre de flúor para tratar tejidos textiles**

30 Prioridad:

28.03.2009 EP 09004522

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

19.02.2013

73 Titular/es:

**HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS (GERMANY)
GMBH (100.0%)
Rehlinger Strasse 1
86462 Langweid a. Lech, DE**

72 Inventor/es:

**FUCHS, ANDREAS;
ARTNER, WILHELM y
ZWIKIRSCH, BARBARA**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 396 202 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

Dispersión acuosa libre de flúor para tratar tejidos textiles.

5 Esta invención se refiere a dispersiones acuosas que comprenden cera de parafina, copolímeros y dispersantes. La presente invención se refiere además a un procedimiento para tratar tejidos textiles en el que se aplican tales dispersiones a los tejidos textiles.

10 Se sabe cómo tratar tejidos textiles tales como materiales textiles tejidos, materiales textiles de punto o materiales textiles no tejidos con dispersiones acuosas para conferir a los tejidos propiedades deseadas. Un efecto de repelencia al agua es un ejemplo de una propiedad deseada de este tipo. Las propiedades de repelencia al agua en materiales textiles se logran usando, entre otros, dispersiones acuosas de productos que contienen flúor. Sin embargo, tales productos son costosos y pueden conllevar influencias perjudiciales desde el punto de vista medioambiental.

15 También se conocen de la técnica anterior sistemas acuosos que comprenden polímeros acrílicos y n-parafina. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 424 433 B1 y en el resumen del documento JP 2006/83 276 A2 y también en el resumen de los documentos JP 2005/105 042 A2 y JP 2000/248 140 A2. El documento EP-B1 citado describe sistemas que contienen ésteres C₁₋₁₂ de ácido acrílico o metacrílico. Estos ésteres también deben contener ésteres vinílicos de determinados ácidos como elemento estructural monomérico. Se ha revelado que los productos de esta memoria descriptiva de EP o de los dos resúmenes de documentos JP no proporcionan un efecto de repelencia al agua óptimo sobre materiales textiles.

20 La invención descrita a continuación en el presente documento tiene como objeto proporcionar composiciones que tienen una alta estabilidad incluso tras almacenamiento prolongado, que no contienen ningún compuesto de flúor y que proporcionan excelentes propiedades de repelencia al agua sobre tejidos textiles tales como materiales textiles tejidos, materiales textiles de punto o materiales textiles no tejidos, y también un procedimiento para obtener excelentes propiedades de repelencia al agua sobre tejidos textiles.

25 Se ha descubierto que se logra este objeto mediante una dispersión acuosa que no comprende flúor ni ningún compuesto de N-metilol y que comprende al menos los componentes A) a D), en la que el componente A) es un copolímero construido exclusivamente de los siguientes elementos estructurales monoméricos:

30 a) un acrilato o metacrilato de un alcohol que contiene de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 24 y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, o una mezcla de tales acrilatos y metacrilatos

b) estireno o α -metilestireno

35 c) cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo

40 d) opcionalmente (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de glicidilo, el componente B) es una cera de parafina que tiene un intervalo de fusión de 58°C a 80°C, preferiblemente de 65°C - 75°C; el componente C) es un dispersante o una mezcla de dispersantes, preferiblemente un dispersante catiónico o una mezcla de un dispersante catiónico y un dispersante no iónico, y el componente D) es agua, y

45 mediante un procedimiento para tratar tejidos textiles aplicando una dispersión de la clase descrita en el presente documento a los tejidos.

50 Las composiciones de la presente invención son dispersiones acuosas. No contienen ningún compuesto de flúor, lo que tiene repercusiones positivas para aspectos medioambientales y para los costes de los productos. Tampoco contienen ningún compuesto de N-metilol. Los compuestos de N-CH₂OH tienen la desventaja de que pueden liberar formaldehído en cantidades no deseadas a la atmósfera ambiental a temperaturas elevadas, en particular.

55 Los productos de la presente invención son dispersiones acuosas. Su componente C) es un dispersante o una mezcla de dispersantes para garantizar la estabilidad de la dispersión. Los dispersantes útiles incluyen productos tensioactivos disponibles comercialmente conocidos tales como productos etoxilados no iónicos, por ejemplo alcoholes etoxilados o ácidos carboxílicos etoxilados. Se da preferencia para el uso como componente C) a productos catiónicos disponibles comercialmente tales como sales de amonio cuaternario o mezclas de dispersantes que comprenden tales productos catiónicos y productos no iónicos tales como mono o dipropilenglicol, por ejemplo.

60 Un ejemplo de un dispersante catiónico adecuado es el producto Ethoquad HT/25 de AKZO Nobel. En mezclas de dispersantes, la proporción atribuible al dispersante catiónico es ventajosamente de aproximadamente el 20% - 100% en peso, basado en la cantidad total de mezcla de dispersantes.

65 Las dispersiones de la presente invención contienen preferiblemente del 0,5% al 3% en peso de dispersante o mezcla de dispersantes (el componente C)).

Las dispersiones acuosas de la presente invención tienen una estabilidad muy alta debido a su composición.

El componente A) en las dispersiones de la presente invención es un copolímero. Este copolímero se construye exclusivamente a partir de los elementos estructurales monoméricos a) a c) citados a continuación en el presente documento y también, opcionalmente, además d), puesto que se descubrió que la incorporación de otros elementos estructurales monoméricos empeora el nivel de efecto con respecto a la estabilidad de la dispersión y/o la repelencia al agua:

a) un acrilato o metacrilato de un alcohol que contiene de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 24 y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, o una mezcla de tales acrilatos y metacrilatos

b) estireno o α -metilestireno

c) cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo

d) opcionalmente (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de glicidilo.

Los acrilatos/metacrilatos usados para preparar el componente A) de las dispersiones de la presente invención más particularmente no contienen enlaces múltiples carbono-carbono en el componente de alcohol de estos ésteres.

El elemento estructural monomérico a) es un éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y un alcohol que contiene de 12 a 24, preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, o una mezcla de tales ésteres. Se prefieren los alcoholes monohidroxilados. El acrilato de behenilo o metacrilato de behenilo es particularmente útil como elemento estructural monomérico a). Los alcoholes subyacentes pueden tener una construcción lineal o incluyen opcionalmente un grupo alquilo ramificado.

Acrilatos o metacrilatos útiles como elemento estructural monomérico a) están disponibles comercialmente o pueden prepararse siguiendo métodos conocidos generalmente. Una mezcla de un acrilato y un metacrilato en una razón molar de aproximadamente 1:1 es muy útil como elemento estructural monomérico a). El elemento estructural monomérico b) es estireno o α -metilestireno y asimismo está disponible comercialmente.

El elemento estructural monomérico c) es cloruro de vinilo $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ o cloruro de vinilideno $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$. De nuevo, estos productos están disponibles comercialmente.

El elemento estructural monomérico d) no es absolutamente necesario en los copolímeros útiles como componente A), pero puede incorporarse adicionalmente, si se desea, para que puedan lograrse efectos específicos. El elemento estructural monomérico d) es (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo o (met)acrilato de glicidilo o una mezcla de los mismos.

Los copolímeros particularmente útiles como componente A) contienen preferiblemente los elementos estructurales monoméricos A) a d) en las siguientes cantidades:

del 25% al 60% en peso, preferiblemente del 35% al 50% en peso de elemento estructural monomérico a)

del 8% al 40% en peso, preferiblemente del 15% al 30% en peso de elemento estructural monomérico b)

del 10% al 30% en peso, preferiblemente del 15% al 25% en peso de elemento estructural monomérico c)

del 0% al 10% en peso de elemento estructural monomérico d)

Los copolímeros útiles como componente A) pueden prepararse a partir de los elementos estructurales monoméricos A) a c) y también, opcionalmente, además el elemento estructural monomérico d) siguiendo métodos generalmente conocidos. La copolimerización se lleva a cabo normalmente como una copolimerización por radicales libres usando un catalizador de polimerización. Pueden usarse productos disponibles comercialmente conocidos generalmente como iniciadores de radicales libres, como catalizadores para las polimerizaciones por radicales libres. Los catalizadores útiles para los fines de la presente invención incluyen compuestos azoicos, por ejemplo Vazo 56 o Wako V-50 (n.º CAS 2997-92-4) de DuPont o WAKO Pure Chemical Industries, respectivamente.

La cantidad de catalizador de polimerización usada puede estar en el intervalo conocido habitual. Ventajosamente, está en el intervalo de desde el 2,5% hasta el 5% en peso, basado en la mezcla de los elementos estructurales monoméricos.

Para lograr las propiedades positivas de las dispersiones de la presente invención, es esencial que los tres elementos estructurales monoméricos A) a c) estén presentes en el copolímero. Si se desea, puede estar presente adicionalmente el elemento estructural monomérico d); sin embargo, no pueden estar presentes elementos estructurales monoméricos distintos a los mencionados, o se produciría un deterioro de los efectos.

Estando ausente el elemento estructural monomérico a), el efecto de repelencia al agua no es muy pronunciado.

Estando ausente el elemento estructural monomérico b), el efecto de repelencia al agua asimismo no es óptimo.

- 5 Estando ausente el elemento estructural monomérico c), el efecto de repelencia al agua es insatisfactorio tanto en magnitud como en duración.

10 Se llevaron a cabo pruebas fuera del alcance de protección conferido por la invención reivindicada para examinar el efecto de incorporar elementos estructurales monoméricos adicionales en los copolímeros, por ejemplo la incorporación de (met)acrilato de hidroxietilo.

15 El componente B) de dispersiones según la presente invención es una cera de parafina que tiene un intervalo de fusión de 58°C a 80°C, preferiblemente de 65°C - 75°C. Las ceras de parafina que tienen un intervalo de fusión fuera de estos límites no son muy adecuadas, si lo son en absoluto, para dispersiones según la presente invención. Las ceras de parafina que tienen un menor intervalo de fusión al establecido anteriormente no proporcionan el nivel de efecto deseado referente a la repelencia al agua de materiales textiles tratados con las dispersiones acuosas. También conducen a una duración reducida en ciclos de lavado y planchado por parte de los materiales textiles tratados. Las ceras de parafina que tienen un intervalo de fusión mayor al indicado anteriormente pueden conducir a una repelencia al agua y duración en ciclos de lavado y planchado aceptables para los materiales textiles, pero hacen que estas dispersiones acuosas tengan una viscosidad elevada, de modo que estas dispersiones ya no pueden manejarse adecuadamente desde un punto de vista técnico y, lo que es más, las dispersiones son entonces más costosas y menos convenientes de fabricar.

25 Las ceras de parafina son productos conocidos que se describen en la bibliografía química, por ejemplo en "Römpp Chemie-Lexikon, 9ª edición, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart - Nueva York, bajo los encabezados "Paraffin" y "Wachse". Están disponibles comercialmente productos útiles para las dispersiones de la presente invención en los que tienen un intervalo de fusión de 58°C a 80°C, siendo un ejemplo una parafina que tiene el intervalo de fusión de 68°C a 74°C (n.º CAS 8002-74-2).

30 El componente D) de las dispersiones según la presente invención es agua.

35 Pueden prepararse dispersiones acuosas según la presente invención mediante los siguientes métodos generalmente habituales. El siguiente método es adecuado, por ejemplo: se funde la cera de parafina (el componente B)) en un recipiente. Se carga inicialmente un segundo recipiente con un dispersante o mezcla de dispersantes (el componente C)) antes de que se añadan los elementos estructurales monoméricos a) y b) (acrilato y estireno o metilestireno) y opcionalmente d). Se dispersa la mezcla obtenida en agua caliente a 85°C mediante agitación. Se añade esta dispersión a la cera de parafina fundida con agitación intensa (usando un aparato Turrax, por ejemplo). Tras la finalización de la adición, se continúa con la agitación algunos minutos más. Esto va seguido por dispersión a alta presión, por ejemplo a 250 bares y de 80 a 85°C. Entonces, se enfría la dispersión hasta temperatura ambiente y se añaden el elemento estructural monomérico c) (cloruro de vinilideno o cloruro de vinilo) y el catalizador de polimerización, este último disuelto en agua.

45 Tras un tiempo de reacción de varias horas a aproximadamente de 50°C a 60°C, finaliza la copolimerización, dejando una dispersión acuosa muy estable.

50 Si se desea, puede haberse añadido a la dispersión acuosa resultante de la presente invención, componentes adicionales que se sabe que son útiles como constituyentes de composiciones de tratamiento de materiales textiles. Para retener las ventajas de las dispersiones según la presente invención, concretamente la excelente estabilidad y la obtención de propiedades de repelencia al agua excepcionales sobre materiales textiles, sin embargo, no se añadirán compuestos de flúor ni compuestos de N-metilol, puesto que estos últimos pueden liberar formaldehído.

Las dispersiones según la presente invención contienen preferiblemente los componentes A) a D) en las siguientes cantidades:

55 del 3% al 20% en peso del componente A), preferiblemente el 5 - 15% en peso,

del 8% al 40% en peso del componente B), preferiblemente del 10 al 35% en peso,

60 del 0,5% al 3% en peso del componente C),

del 55% al 80% en peso de agua,

en las que la razón en peso del componente A) con respecto al componente B) está preferiblemente en el intervalo de desde 25:70 hasta 45:70.

65 Cuando se observan estos intervalos de cantidades, las ventajas mencionadas anteriormente de las dispersiones

son particularmente destacadas.

Las dispersiones según la presente invención son particularmente útiles para conferir propiedades de repelencia al agua sobre tejidos textiles. Para ello, se tratan los materiales textiles con líquidos acuosos que comprenden dispersiones según la presente invención. Pueden comprender además productos adicionales conocidos del campo del acabado de materiales textiles. Los tejidos textiles así tratados, tales como materiales textiles tejidos por ejemplo, pueden usarse, entre otros, para los siguientes artículos finales: prendas exteriores de señoras y caballeros.

El tratamiento de tejidos textiles puede llevarse a cabo mediante los siguientes métodos generalmente habituales, por ejemplo mediante impregnación con foulard, posterior secado y, cuando sea apropiado, curado a temperaturas que oscilan entre 140° y 190°C, por ejemplo. Los tejidos textiles consisten preferiblemente en algodón, poliéster o una combinación de algodón-poliéster. Son normalmente materiales textiles tejidos, materiales textiles de punto o materiales textiles no tejidos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplo 1 (inventivo)

Se añadieron 17,5 g de acrilato de behenilo, 17,5 g de metacrilato de behenilo y 10,0 g de estireno a una mezcla caliente de 12,0 g de Ethoquad HT/25 (sal de amonio cuaternario etoxilada) y 30 g de dipropilenglicol en 450 g de agua a 85°C y se dispersó mediante agitación. En un recipiente independiente, se fundieron 105 g de cera de parafina (intervalo de fusión de 68 - 74°C). Se añadió la dispersión de monómeros descrita anteriormente a la cera de parafina fundida. Esto estuvo seguido por 3 minutos adicionales de dispersión y luego por una operación de dispersión a alta presión (250 bares, 85°C) hasta que se obtuvo una dispersión estable. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 20,0 g de cloruro de vinilideno y disolución de catalizador (2,5 g de Wako V-50 en 15 g de agua) y se trató la mezcla durante 8 horas a 55°C bajo N₂ bajo un condensador de reflujo colocado.

Esto proporciona 550 g de un producto que tiene un contenido de agente activo de aproximadamente el 26% en peso (determinado tras secado a 120°C/90 minutos).

Ejemplo 2 (inventivo)

Este ejemplo describe el tratamiento de tejidos textiles con una dispersión preparada según el ejemplo 1.

Se trataron un material textil tejido de algodón al 100% y material textil tejido de poliéster al 100%. Se trató el tejido de algodón en un foulard de impregnación con líquido que contenía 1 g/l de ácido acético al 60%, 20 g/l de agente de reticulación de celulosa, 6 g/l de catalizador de reticulación y 60 g/l de la dispersión del ejemplo 1. Se impregnó con foulard el tejido de poliéster con líquido que contenía 1 g/l de ácido acético al 60% y 60 g/l de la dispersión del ejemplo 1. Tras la impregnación con foulard, se secaron los tejidos a 110°C durante 10 minutos y luego se curaron a 150°C durante 5 minutos.

Se sometieron los tejidos acabados obtenidos según el ejemplo 2 a las siguientes pruebas:

- a) una prueba de pulverización según las normas AATCC 22-2005, ISO 4920 (EN 24 920)
- b) la prueba de Bundesmann según las normas DIN EN 29865, ISO 9865

Resultados para el tejido de algodón:

- a) prueba de pulverización, valor inicial de 100 (determinado 3x) tras 5 lavados a 40°C: 3 x clasificado como 100
- b) Bundesmann, valores iniciales de 5; 3; 2 (absorción de agua del 15%) tras 5 lavados a 40°C: 3; 2; 2 (absorción de agua del 22%)

Resultados para el tejido de PES:

antes del lavado, sólo un efecto de repelencia al agua mínimo, tras el lavado un efecto destacado

- a) prueba de pulverización, valores iniciales: 80; 80; 80; tras 5 lavados (a 40°C): 90 - 100; 90 -100; 90 - 100
- b) Bundesmann: tras 5 lavados a 40°C: 5; 4; 4 (absorción de agua del 1%)

Ejemplo 3 (comparativo, no es según invención)

Se trataron materiales textiles tejidos con los productos según el ejemplo 3 aumentando las cantidades usadas para

tener en cuenta el diferente contenido en agente activo que el ejemplo 1.

Ejemplo 3a:

5 Se repitió el ejemplo 1 excepto que no se usó cera de parafina. Se obtuvo un producto que tenía un contenido en agente activo de aproximadamente el 13% en peso (en lugar del 26% como en el ejemplo 1).

Se usó el producto en algodón en la prueba de pulverización y proporcionó un valor de 80/80/70 (determinación por triplicado) sin lavar y un valor de 0 tras 5 lavados.

10 En el tejido de PES, el valor inicial de la prueba de pulverización obtenido fue de 0, mientras que se obtuvieron los valores 50/50/50 tras 5 lavados en una determinación por triplicado.

15 Los resultados con la formulación según el ejemplo 3a fueron, por tanto, claramente peores que los del ejemplo 1.

Ejemplo 3b: (no es según invención)

20 Se repitió el ejemplo 1 excepto que no se usó cloruro de vinilideno. El producto obtenido tenía un contenido en agente activo del 24% en peso. El tratamiento de tejido de algodón con este producto en la prueba de pulverización dio como resultado 3 veces un valor de 100 (sin lavado) y 3 veces un valor de 0 (tras 5 lavados). En la prueba de Bundesmann, se obtuvieron los valores 3; 1; 1 sin lavado, junto con una absorción de agua del 33%. La prueba de pulverización sobre tejido de PES dio como resultado 3 veces un valor de 0 (sin lavado) y 3 veces un valor de 50 tras 5 lavados.

25 Por tanto, el producto según el ejemplo 3b proporcionó resultados claramente peores que los del producto según el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa que no comprende flúor ni ningún compuesto de N-metilol y que comprende al menos los componentes A) a D), en la que el componente A) es un copolímero construido exclusivamente de los siguientes elementos estructurales monoméricos:
- 10 a) un acrilato o metacrilato de un alcohol que contiene de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 24 y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, o una mezcla de tales acrilatos y metacrilatos
- 10 b) estireno o α -metilestireno
- c) cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo
- 15 d) opcionalmente (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo y/o (met)acrilato de glicidilo, el componente B) es una cera de parafina que tiene un intervalo de fusión de 58°C a 80°C, preferiblemente de 65°C - 75°C, el componente C) es un dispersante o una mezcla de dispersantes, preferiblemente un dispersante catiónico o una mezcla de un dispersante catiónico y un dispersante no iónico, y el componente D) es agua.
- 20 2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, que comprende los componentes A) a D) en las siguientes cantidades:
- del 3% al 20% en peso del componente A), preferiblemente el 5 - 15% en peso,
- 25 del 8% al 40% en peso del componente B), preferiblemente del 10 al 35% en peso,
- del 0,5% al 3% en peso del componente C),
- del 55% al 80% en peso de agua,
- 30 en la que la razón en peso del componente A) con respecto al componente B) está preferiblemente en el intervalo de desde 25:70 hasta 45:70.
- 35 3. Dispersión acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente A) se construye a partir de las siguientes cantidades de los elementos estructurales monoméricos A) a d):
- del 25% al 60% en peso, preferiblemente del 35% al 50% en peso de elemento estructural monomérico a)
- del 8% al 40% en peso, preferiblemente del 15% al 30% en peso de elemento estructural monomérico b)
- 40 del 10% al 30% en peso, preferiblemente del 15% al 25% en peso de elemento estructural monomérico c)
- del 0% al 10% en peso de elemento estructural monomérico d)
- 45 4. Procedimiento para tratar un tejido textil, que comprende aplicar una dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 al tejido.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el tejido textil consiste en algodón, poliéster o una combinación de algodón-poliéster.