

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 325**

51 Int. Cl.:

C08G 77/26 (2006.01)

D06M 15/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2008** **E 08003418 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013** **EP 1975193**

54 Título: **Polisiloxano y coadyuvante textil que contiene dicho polisiloxano**

30 Prioridad:

28.03.2007 DE 102007015372

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

20.11.2013

73 Titular/es:

**CHT R. BEITLICH GMBH (100.0%)
BISMARCKSTRASSE 102
72072 TÜBINGEN, DE**

72 Inventor/es:

**WILL, PETER y
NICKEL, FRIEDHELM**

74 Agente/Representante:

URÍZAR BARANDIARAN, Miguel Ángel

ES 2 430 325 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

La presente invención se refiere a un polisiloxano según el preámbulo de la reivindicación 1, así como a un coadyuvante textil con un polisiloxano de este tipo.

5 En el documento EP 1 000 959 A2 se describen polisiloxanos con funciones poliéter cuaternario, los cuales se emplean en preparaciones para la mejora de las propiedades de superficies de tejidos y fibras. Este tipo de sustancias son polisiloxanos en los que los átomos de Si llevan al menos un resto poliéter y al menos un resto con un átomo de nitrógeno cuaternario, siendo el contraión un anión de un ácido orgánico o inorgánico. Los compuestos de este tipo son apropiados como coadyuvantes textiles para sustratos de, por ejemplo, algodón, poliéster o incluso piel, confiriendo al material un buen suavizado y una baja tendencia al amarilleamiento. Es especialmente deseable, aunque no se consigue de forma satisfactoria, una buena permanencia, es decir el tiempo de duración sobre las fibras y una buena manejabilidad, es decir, una viscosidad no demasiado elevada.

10 Para solucionar estos problemas, en el documento DE 102 14 982 A1 se describe un polisiloxano genérico, así como un coadyuvante textil que contiene un polisiloxano genérico. Los polisiloxanos genéricos presentan, además de al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, al menos un resto epoxi. Con el resto epoxi el polisiloxano genérico se puede reticular en las fibras. De este modo se consigue una permanencia mejorada, es decir, la sustancia ya no puede lavarse de las fibras, así como muy buen suavizado y un confort de uso particularmente agradable. Los polisiloxanos genéricos son apropiados para todas las fibras naturales y artificiales que pueden reaccionar con epóxidos, que también presentan por ejemplo restos OH o restos NH. Las cadenas laterales de los restos R₂ y R₃ proporcionan cierto impedimento estérico, que provoca que disminuya la viscosidad de los compuestos según la invención, de modo que mejora el manejo.

15 En la práctica se ha comprobado que los polisiloxanos genéricos presentan incompatibilidades frente a polianiones y coadyuvantes aniónicos. Los polianiones y coadyuvantes aniónicos de este tipo se encuentran, por ejemplo, en colorantes, blanqueadores ópticos. Cuando los polisiloxanos genéricos se aplican sobre un tejido o una fibra puede suceder que los polianiones y coadyuvantes aniónicos de este tipo se transfieran al líquido de procesado. En este caso se pueden formar complejos catión-anión, que precipitan y se depositan sobre el tejido o la fibra. Estos precipitados pueden ser sólidos u oleosos, incoloros o coloreados.

20 El objeto de la presente invención consiste en seguir desarrollando polisiloxanos genéricos hasta que mejore la compatibilidad con aniones, en particular polianiones y coadyuvantes aniónicos.

25 La solución consiste en polisiloxanos con las características de la reivindicación 1, así como coadyuvantes textiles con las características de la reivindicación 6. Así, según la invención se prevé que entre el eje Si-O del polisiloxano y al menos un resto epoxi se disponga un resto poliéter. Este resto poliéter funciona como espaciador hidrófilo entre el eje y el resto epoxi. Éste provoca que los complejos catión-anión formados dado el caso ya no precipiten, sino que se dispersan en el líquido de procesado. Además, sorprendentemente se ha mostrado que los materiales así dotados presentan un suavizado aún mejor que antes.

30 Finalmente una fibra o un tejido que está equipado o tratado con un coadyuvante textil de este tipo, también es objeto de la presente invención.

Las variantes ventajosas se deducen de las reivindicaciones subordinadas. En particular, los valores a, b, c se pueden encontrar respectivamente entre 0 y 15, 0 y 5 o 0 y 8.

35 La proporción de restos alquilo con 2 a 30 átomos de C puede ser, por ejemplo, superior a 10 mol, medido sobre el número total de restos.

40 Los polisiloxanos según la invención se emplean preferentemente en forma de emulsiones acuosas. Un procedimiento apropiado para la fabricación de emulsiones de polisiloxano orgánico de partícula fina se conoce, por ejemplo, a partir del documento U.S.-A-5,302,657. Allí se fabrica la emulsión en dos etapas con un emulsionante soluble en polisiloxano orgánico, obteniéndose en la primera etapa un concentrado, el cual se diluye con agua en la segunda etapa. Como emulsionante se puede emplear cualquier emulsionante utilizable en las emulsiones de polisiloxano organofuncionales.

45 Como emulsionantes no iónicos son apropiados en particular éteres alquilpoliglicólicos, preferentemente aquellos con 4 a 40 unidades de óxido de etileno y/o restos alquilo de 8 a 20 átomos de C; éteres alquilarilpoliglicólicos, preferentemente aquellos con 4 a 40 unidades de óxido de etileno y/o 8 a 20 átomos de C en los restos alquilo; copolímeros bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, preferentemente aquellos con 4 a 40 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno; ácidos grasos saturados e insaturado con 6 a 24 átomos de C; productos naturales y sus derivados como lecitina, lanolina, saponina, celulosa; éter alquílico de celulosa y carboxialquilocelulosas, cuyos grupos alquilo poseen respectivamente hasta 4 átomos de C; grupos polares, en particular polidiorganosiloxanos lineales que contienen grupos poliéter; aminas grasas alcoxiladas saturadas e insaturadas con 8 a 24 átomos de C.

Los emulsionantes catiónicos apropiados son, por ejemplo, sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias con 8 a 24 átomos de C, en particular con ácido acético, ácido clorhídrico y ácido fosfórico; sales de alquilbenzamonio cuaternarias, en particular aquellas cuyos grupos alquilo poseen 6 a 24 átomos de C, en particular los halogenuros, fosfatos y acetatos; sales de alquilpiridinio, alquilimidazolio y alquioxazolinio, en particular aquellas cuyas cadenas alquílicas poseen hasta 18 átomos de C, especialmente los halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos.

Otros emulsionantes apropiados se pueden seleccionar del grupo compuesto por ésteres poliglicólicos de ácido graso, glicéridos de ácido graso polietoxilados y ésteres de sorbitán, alquilpoliglicósidos, alquilolamidas de ácido graso, alquilétercarboxílicos, alcarilétercarboxílicos, sales de amonio cuaternario etoxiladas, óxidos de amina, betaínas, sulfobetainas y sulfosuccinatos.

La emulsión acuosa puede contener como componentes adicionales uno o varios ácidos y/o anhídridos orgánicos y/o inorgánicos. Son apropiados, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, aunque también ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, ácido aldónico como por ejemplo ácido glucónico, ácido ascórbico o ácidos urónicos como por ejemplo ácido glucurónico. Como ácidos polibásicos se pueden emplear, por ejemplo ácido oxálico, ácido cítrico o ácidos aldáricos como ácido glucárico o ácido múcico. Como ejemplo de anhídrido de un ácido orgánico se menciona anhídrido acético.

La emulsión acuosa también puede contener como componente adicional un hidrótopo, el cual por ejemplo se puede seleccionar del grupo de alcoholes polifuncionales. Así, se pueden emplear dialcoholes con 2 a 10, preferentemente 2 a 6, aunque en particular 2 a 4 átomos de carbono por molécula. También son muy apropiados sus mono- y diésteres, así como los mono- y diésteres de estos dialcoholes. Las sustancias que se utilizan de forma particularmente preferente son, por ejemplo, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol y butildiglicol.

Las preparaciones de los polisiloxanos según la invención se pueden combinar también con agentes de acabado convencionales para la obtención de otros efectos técnicos textiles. Aquí los componentes apropiados son compuestos de polietileno, productos de condensación de ácidos grasos, así como otros organosiloxanos.

Una composición preferida contiene 2 a 80% en peso de al menos un polisiloxano según la invención, 0 a 40% en peso de al menos un emulsionante, 0 a 5% en peso de al menos un ácido y/o un anhídrido de ácido orgánico y/o inorgánico, 0 a 40% en peso de al menos un agente de acabado habitual, 0 a 20% en peso de al menos un hidrótopo, así como 0 a 98% en peso de agua.

Los ejemplos de realización de la presente invención se describen detalladamente a continuación.

30 I. Fabricación de los polisiloxanos según la invención

Para la química de polisiloxanos, en particular para la hidrosililación, se hace referencia a Walter Noll, Chemie und Technologie del Silicone, Verlag Chemie Weinheim, 2ª Edición revisada de 1968, ISBN: 0125207506, así como a Bogdan Marciniac (ed.), Comprehensive Handbook of Hydrosilylation, páginas 11-18, Pergamon Press 1992. Para la cuaternización se hace referencia al documento EP 1 000 959 A1. Del documento DE 102 14 982 A1 se extraen otros detalles. Los compuestos según la invención se denominan a continuación compuestos quat.

a) Síntesis del éter alilpolieterglicídico

Alilpoliéteres comerciales (por ejemplo, que se pueden obtener del fabricante Clariant) con diferentes composiciones reaccionan de forma conocida con epiclorhidrina (véase para ello el documento DE 40 03 621 A1).

En un balón de cuatro bocas, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y refrigerante de reflujo, se dispone 1 mol de alilpoliéter y se calienta a 80°C. Tras añadir 0,2% en peso de cloruro de estaño (IV) se dosifican 1,5 mol de epiclorhidrina. Después se añade otras dos veces 0,2% en peso de cloruro de estaño (IV) a intervalos de 30 minutos. El tiempo de post-reacción a 80°C asciende a 2 horas. Tras el siguiente enfriado a temperatura ambiente se dosifican 1,2 mol de metilato sódico (referido a alilpoliéter) como solución al 30% en metanol y se agita dos horas más. Tras la neutralización con ácido clorhídrico diluido los componentes volátiles se separan al vacío a 100°C. Tras la filtración se mide el valor epóxico y se determina el rendimiento por comparación con el valor teórico.

En la Tabla 1 se resumen los alilpoliéteres empleados así como el rendimiento obtenido para los éteres alilpolieterglicídicos preparados a partir de los anteriores.

50

Tabla 1

Número	Alilpoliéter		Éteres alilpolieterglicídicos	
	EO/PO/BuO	Índice de yodo	Valor epoxídico [%]	Rendimiento [%]
1	8/0/0	60	3,4	97
2	8/0/0	60	3,4	96
3	6/4/0	50	2,6	90
4	6/4/0	50	2,6	91
5	15/5/0	25	1,6	87
6	15/5/0	25	1,6	89
7	0/0/8	40	2,4	86
8	0/0/8	40	2,4	86

b) Fabricación de siloxanos de éter polieterglicídico

El éter alilpolieterglicídico obtenido según a) reacciona de forma conocida con hidrógeno siloxanos (véase para ello el documento EP 1 448 648 A1).

5 En un balón de cuatro bocas, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y refrigerante de reflujo, se dispone 0,1 mol de hidrógeno siloxano bajo nitrógeno y se calienta a 60°C. Tras añadir 10 ppm de un catalizador de platino se dosifican lentamente 0,13 mol del compuesto alílico. Después se agita a 100°C hasta que el índice de hidrógeno del siloxano ya no se puede medir.

10 En las Tablas 2 y 3 se resumen los hidrógeno siloxanos empleados y los productos de reacción con los diferentes éteres alilpolieterglicídicos.

Tabla 2

Número	Hidrógeno siloxano			
	D	D'	M'	Índice de hidrógeno [%]
A	80	2	2	0,06
B	25	2	2	0,17

Tabla 3

Número Éter alilpolieterglicídico	Número Hidrógeno siloxano	Número Siloxano de polieterglicídico	Valor epoxídico
1	A	1A	0,86
2	B	2B	2,58
3	A	3A	0,76
4	B	4B	2,43
5	A	5A	0,41
6	B	6B	1,31
7	A	7A	0,72
8	B	8B	2,28

c) Fabricación de compuestos cuaternarios según la invención

5 En un balón de cuatro bocas, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y refrigerante de reflujo, se dispone el siloxano epoxifuncional y se calienta a 80°C. A esta temperatura se dosifica una mezcla de 0,1 mol de ácido acético y 0,1 mol de una amina terciaria, referido a 0,2 mol de grupos epoxi del siloxano. El tiempo de post-reacción asciende a 3 horas. Se obtiene el producto como un aceite amarillo, claro y viscoso.

II. Evaluación de la técnica de aplicación

Los polisiloxanos cuaternarios (compuestos quat) obtenidos según I.c) reaccionan en emulsiones según procedimientos conocidos (véase, para ello por ejemplo el documento US5302657).

10 En la Tabla 4 se resumen de nuevo los polisiloxanos cuaternarios empleados. El ejemplo comparativo se corresponde con el ejemplo nº 3 (80/2/2-quat) según el documento DE 102 14 982 A1.

Tabla 4

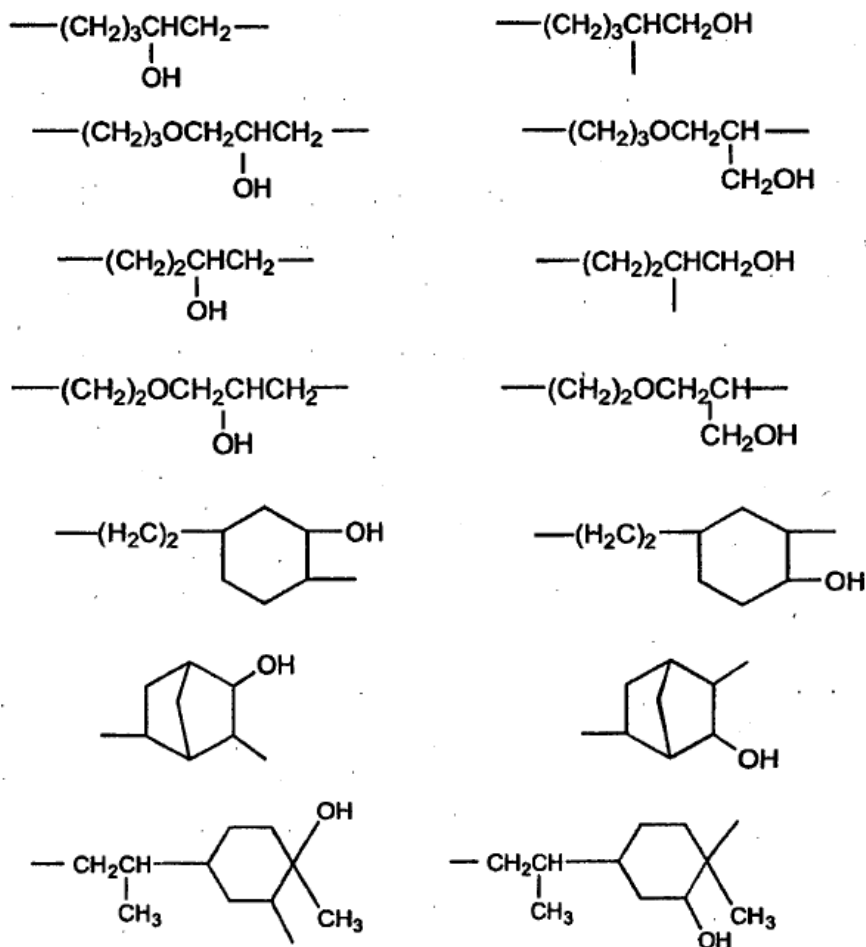
Ejemplo	Polisiloxano
C	Quat de 1A
D	Quat de 2B
E	Quat de 5A
F	Quat de 6B
G	Quat del ejemplo comparativo

15 La estabilidad de los aniones de los polisiloxanos cuaternarios se comprueba en vista de la compatibilidad con un blanqueador óptico de alta afinidad. Para ello se emplearon líquidos de procesado de las emulsiones según los ejemplos B a G con 100 g/L y se mezclaron con una solución de 30 g/L de un blanqueador óptico (por ejemplo, TUBOBLANC HV) en una relación 1:1. La mezcla se almacenó entonces durante 1 h a 40°C. La apariencia del líquido de procesado se evaluó en primer lugar a temperatura ambiente y después tras el almacenamiento a 40°C. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

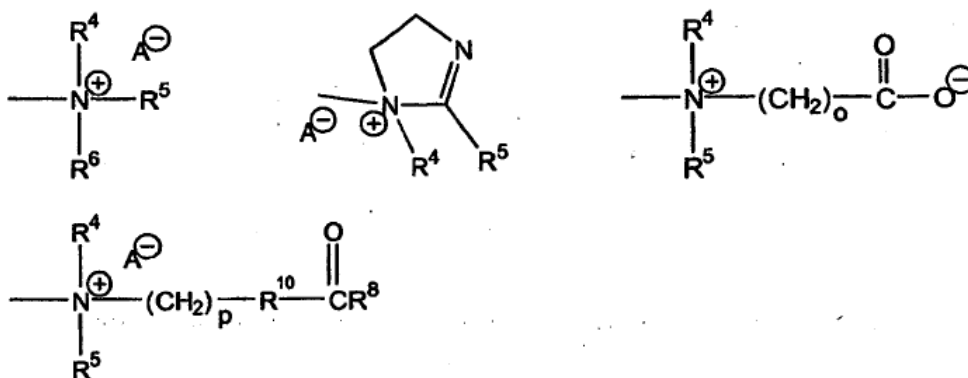
Tabla 5

Ejemplo	Temperatura ambiente	Tras 1 h a 40°C
C	claro	ligeramente opaco
D	claro	claro
E	claro	ligeramente opaco
F	claro	claro
G	claro	precipitaciones

20



seleccionándose Z del grupo que comprende



5 donde el átomo de N cuaternario del resto Z se une con el resto M a través del átomo de carbono adyacente al grupo C-OH en el resto M,

donde R⁴, R⁵, R⁶, pueden ser iguales o diferentes y pueden representar H, alquilo C₁ a C₂₂, alqueno C₁ a C₂₂, pudiendo presentar los restos alquilo o alqueno grupos hidroxilo,

10 donde R⁸, R⁹ pueden ser iguales o diferentes y tienen el mismo significado que R⁴, R⁵, R⁶ o son restos alquilo C₁ a C₁₀ sustituidos con flúor, cloro o bromo,

ES 2 430 325 T3

donde R^{10} un $-O-$ o un resto NR^{11} con $R^{11} = H$, alquilo C_1 a C_4 o hidroxialquilo C_1 a C_4 ,

siendo o un número entero de 1 a 4,

siendo $A(-)$ un anión orgánico o inorgánico, que resulta de un ácido HX habitual fisiológicamente compatible.

- 5 2. Polisiloxano según la reivindicación 1, caracterizado porque a representa un número entero entre 0 y 15, b representa un número entero entre 0 y 5 y c representa un número entero entre 0 y 8.
3. Polisiloxano según la reivindicación 1 o la 2, caracterizado porque la proporción de restos alquilo C_2 a C_{30} medida en el número total de restos es superior a 10% molar.
- 10 4. Polisiloxano según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R_2 representa un resto C_{10} a C_{20} alifático.
5. Polisiloxano según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el resto poliéter representa la fórmula general $(CH_2)_3O(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yQ$, en el que x e y pueden ser iguales o diferentes y x representa un número entero entre 1 y 25 y y representa un número entero entre 0 y 25 y Q representa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C.
- 15 6. Coadyuvante textil, caracterizado porque contiene al menos un polisiloxano según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5.
7. Coadyuvante textil según la reivindicación 6, caracterizado porque se encuentra en forma de una emulsión acuosa.
- 20 8. Coadyuvante textil según la reivindicación 7, caracterizado porque contiene al menos un emulsionante catiónico y/o no iónico.
9. Coadyuvante textil según una de las reivindicaciones de la 6 a la 8, caracterizado porque contiene uno o varios ácidos y/o anhídridos orgánicos y/o inorgánicos.
10. Coadyuvante textil según una de las reivindicaciones de la 6 a la 9, caracterizado porque contiene al menos un hidrótrofo.
- 25 11. Coadyuvante textil según una de las reivindicaciones de la 6 a la 10, caracterizado porque contiene 2 a 80% en peso de al menos un polisiloxano según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5, 0 a 40% en peso de al menos un emulsionante, 0 a 5% en peso de al menos un ácido y/o un anhídrido de ácido orgánico y/o inorgánico, 0 a 40% en peso de al menos un agente de acabado habitual, 0 a 20% en peso de al menos un hidrótrofo, así como 0 a 98% en peso de agua.
- 30 12. Fibra o tejido, caracterizados porque presenta al menos un polisiloxano según una de las reivindicaciones de la 1 a la 5 o se trata con un coadyuvante textil según una de las reivindicaciones de la 6 a la 11.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante quiere únicamente ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto un gran cuidado en su concepción, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEB declina toda responsabilidad a este respecto.

5 **Documentos de patente que se citan en la descripción**

- EP 1000959 A2 [0002]
- DE 10214982 A1 [0003] [0019] [0024]
- US 5302657 A [0010] [0023]
- EP 1000959 A1 [0019]
- DE 4003621 A1 [0020]
- EP 1448648 A1 [0021]

Literatura no-patente que se cita en la descripción

- **WALTER NOLL.** Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie Weinheim, 1968 [0019]
- **BOGDAN MARCINIEC.** Comprehensive Handbook of Hudrosylation. Pergamon Press, 1992, 11-18 [0019]