

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 446**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2008 E 08849468 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2209863**

54 Título: **Soles hidrocompatibles para el recubrimiento de distintos sustratos**

30 Prioridad:

15.11.2007 DE 102007054627

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

16.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRÜCKMANN, RALF;
KOCH, MATTHIAS;
LUTZ, HARALD y
WILL, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 548 446 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

Soles hidrocompatibles para el recubrimiento de distintos sustratos

Objeto de la presente invención es la preparación de soles inorgánicos/orgánicos estables al almacenamiento e hidrocompatibles, los cuales son adecuados para funcionalización de superficies de diferentes sustratos.

5 Entre otras cosas, en la tecnología textil el objetivo es a través del tratamiento posterior de materiales textiles por recubrimiento o acabado, mejorar de forma duradera las propiedades físicas y mecánicas; adicionalmente deberán conferir nuevas propiedades al material, como por ejemplo mejorar la suavidad al tacto, hidrofilia, hidrofobia, eficacia antimicrobiana, piroresistencia o protección contra radiaciones UV. Estas propiedades se logran mediante la aplicación de diversos agentes de acabado.

10 El recubrimiento o el acabado de un material textil, en especial para el sector de la confección, están sometidos a una presión constante, como por ejemplo movimiento, fricción o lavado, al que cada tejido de mayor uso está expuesto hasta cien veces. El lavado representa para el material textil y el recubrimiento aplicado una presión extremadamente grande. Un recubrimiento o un acabado permanentes frente al lavado no puede dañarse bien por hinchamiento de las fibras, por carga mecánica ni por tensioactivos o agentes alcalinos. Especialmente importante es la resistencia a los agentes alcalinos, que tiene que mostrar un acabado resistente al lavado, pues para obtener la mejor eliminación posible de la suciedad durante un lavado, es necesario un pH alto del agua de lavado. La suciedad y las fibras textiles están cargadas negativamente y con ello refuerzan las fuerzas de repulsión electrostáticas. Para aumentar la alcalinidad se añade sosa al detergente. Por ello los detergentes comerciales de gran potencia alcanzan un valor de pH de 10 a 11. Es bien conocido que bajo estas condiciones muchos recubrimientos son atacados químicamente y eliminados por lavado sucesivamente. Compuestos químicos especiales como por ejemplo en grupos éster o enlaces silicio-oxígeno, como aparecen en compuestos de silicona, pueden disociarse en medio alcalino. Un recubrimiento permanente deberá ser homogéneo y estar muy estrechamente imbricado para no ofrecer ningún punto de ataque al agua del lavado. Para garantizar esto el agente de recubrimiento tiene que disponer de un alto grado de puntos de interconexión. Por este motivo, para la preparación de tales preparaciones se requieren eductos que muestren un elevado número de grupos reactivos, que puedan interconectar entre sí o iniciar una reacción con el sustrato.

20 Como agente de recubrimiento altamente reactivo y reticulante para vidrios y plásticos poliméricos, se conocen en general los sistemas sol-gel sobre la base de materiales compuestos inorgánicos/orgánicos. Los soles usados con este fin son casi siempre sistemas a base de disolventes muy diluidos, con una concentración máxima de sólidos del 5 al 10 %. Debido a un almacenamiento prolongado, adición de agua, estrés térmico o concentración, los soles pierden mucha estabilidad y se transforman al estado de gel, en el que ya no son procesables.

30 Para la escala industrial en la tecnología textil, este tipo de sistemas hasta ahora no han tenido importancia. Esto hay que atribuirlo básicamente a que en la industria textil casi todos los procesos y máquinas están adaptados para la aplicación en baños acuosos y baños de aplicación.

35 Debido a la conocida baja hidrocompatibilidad o baja estabilidad del agua del sol conocida en la literatura, por lo general se prohíbe un uso en la industria de acabados textiles. Tampoco pueden usarse normalmente sistemas con fuerte contenido de alcohol o disolventes, pues el secado y fijación en casi todas las empresas de acabado textil se llevan a cabo en instalaciones que no están a prueba de explosiones, que todavía se calientan parcialmente por una llama abierta. Por este motivo, también es absolutamente necesario usar productos que posean un punto de inflamación no problemático.

40 Mediante la dilución del alcohol del sol de base acuosa en las concentraciones de la aplicación textil, las preparaciones muestran una fuerte tendencia a la hidrólisis y condensación. Las aguas se enturbian tras un corto espacio de tiempo y dado el caso se deposita un óxido metálico como sustancia sólida. Este tipo de sistemas inestables no son adecuados para el uso como producto de acabado para una aplicación sobre el textil. Para aumentar el punto de inflamación se intenta eliminar por ejemplo mediante destilación el alcohol liberado en la hidrólisis, se desestabiliza el sol y se forma un gel insoluble en agua, que dificulta significativamente o imposibilita un tratamiento posterior. Los soles concentrados para preparación de sistemas de recubrimiento para aplicación textil tienen que ser hidrocompatibles (esto quiere decir entre otros, miscibles con agua), no pueden mostrar ningún punto de inflamación bajo y tienen que ser estables durante todo el proceso de acabado en baños acuosos y baños de aplicación.

45 En el documento US 2004/0117915 A1 se describe un tratamiento de superficie multifuncional y a escala nanométrica para materiales textiles. En este caso se aplica una matriz de óxido metálico para mejora de las propiedades superficiales. Hay que señalar que tanto el material textil como la preparación de nanosol tienen que ser libres de agua durante la aplicación.

55 En el documento DE 19756906 A1 se reivindican materiales de recubrimiento para materiales textiles y polímeros. El agente de recubrimiento se produce a partir de tres componentes, a) un organosol que forma capa, b) un halogenuro de aluminio o circonio, así como un compuesto reticulante con al menos dos grupos hidroxilo, que son estables al almacenamiento, pero sólo pueden mezclarse antes del recubrimiento y como mezcla sólo presenta una estabilidad

limitada.

5 En el documento DE 19816136 A1 se describen cuerpos moldeados nanoestructurados y capas y su elaboración a través de precursores hidrosolubles estables. Estas suspensiones acuosas coloidales se recubren con componentes monoméricos u oligoméricos reactivos. Por consiguiente, estos soles acuosos como por ejemplo soles de bohemia, de TiO_2 , ZrO_2 o SiO_2 pueden transformarse de tal modo que tras la concentración y dado el caso dispersión del residuo líquido en agua, se obtienen soluciones claras que son estables durante un periodo prolongado, en el que es necesario la extracción del disolvente para la estabilización del sistema. En el caso de los componentes reactivos descritos, se trata de diferentes silanos con los que se transforma el sol. Los enlaces silicio-oxígeno formados, debido a la baja estabilidad frente a los álcalis no son suficientemente resistentes al lavado. Los sistemas elaborados de esta forma son aplicados con fines ópticos sobre vidrios, plásticos y metales.

10 En el documento DE 10063519 A1 se describen sistemas sol-gel con bajo contenido en disolventes, obtenibles a) mediante hidrólisis o concentración de un silano, un alcóxido o varios alcóxidos de diferentes grupos principales o secundarios de elementos y b) adición de agua hasta la fase de separación, así como c) la separación de la fase de condensado. La fase de condensado insoluble en agua sólo puede agregarse al agua con ayuda de un dispersante, la dispersión resultante es usada como aglutinante para distintos sustratos.

15 El documento EP 1 252 214 B1 se refiere a una composición organometálica, que abarca un complejo de al menos un ortoéster de un metal con la fórmula $\text{M}(\text{ROAcAc})_x(\text{OR}')_y$, en la que

- 20 (a) M se selecciona del grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;
 (b) ROAcAc es un éster de un alcohol ROH, en el que R comprende un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquil-arilo, C_{1-30} cíclico, de cadena ramificada o lineal (dado el caso sustituido), o una mezcla de ellos y
 (c) OR' es el resto de un alcohol R'OH, en el que R' comprende un grupo alquilo, alqueno, arilo o alquil-arilo de cadena ramificada o lineal, C_{7-30} cíclico, (dado el caso sustituido) o una mezcla de ellos, y
 (d) x e y están respectivamente en el intervalo entre 1 y 3 y $x + y = 4$;

no obstante, cuando M es circonio, R' no consiste en un grupo alcóxialquilo o alquilo C_{7-8} .

25 El documento WO 03/093383 A1 describe sustratos provistos de un recubrimiento inhibidor de biofilm, a partir de un condensado inorgánico modificado con grupos orgánicos, donde al menos una parte de los grupos orgánicos del condensado presenta átomos de flúor y en el recubrimiento están contenidos coloides de cobre o plata.

El documento DE 10 2006 024 727 A1 describe un concentrado diluible en agua de base sol para la preparación de materiales de recubrimiento, que contiene una mezcla de los siguientes componentes:

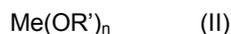
30 (A) del 0,5 al 25 % en peso de un organosol, obtenible mediante hidrólisis y condensación de uno o varios alcóxidos de la fórmula general I



en la que

35 R' es un grupo hidrocarburo dado el caso sustituido, con 1 a 8 átomos de carbono, los restos R iguales o diferentes cada uno, respectivamente, un grupo hidrocarburo dado el caso sustituido, con 1 a 22 átomos de carbono y x es 1, 2 o 3.

(B) del 4 al 55 % en peso de uno o varios alcóxidos de fórmula general II



en la que

40 Me es Ti, Zr, Hf, Al, n es la valencia del catión metálico y R' tiene el significado antes mencionado,
 (C) del 0,1 al 15 % en peso de uno o varios agentes complejantes para reducción de la velocidad de hidrólisis de los componentes (A) y (B) y
 (D) del 5 al 95 % en peso de un disolvente hidrocompatible o miscible con agua, con un punto de ebullición de al menos 150 °C,

45 en cada caso con respecto al 100 % en peso de los componentes (A), (B), (C) y (D).

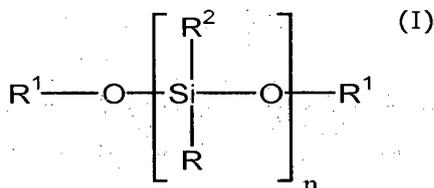
El documento US 6319980 da a conocer un procedimiento para la preparación de un sol hidrocompatible mediante la mezcla de un organopolisiloxano, un emulsionante y agua.

50 La presente invención se basa por ello en el objetivo de facilitar soles inorgánicos/orgánicos estables al almacenamiento, que pueden mezclarse con agua y dado el caso, un dispersante para materiales de recubrimiento, en particular para materiales textiles, en los que el sustrato después del recubrimiento - en su caso - sólo pierde insignificadamente su flexibilidad original.

El objetivo anteriormente mencionado se resuelve en una primera forma de realización mediante un procedimiento para preparación de soles estables al almacenamiento e hidrocompatibles, para funcionalización de superficies

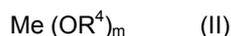
mediante mezcla de los siguientes componentes:

(A) del 0,5 al 40 % en peso de un organosol, obtenible mediante hidrólisis y condensación de uno o varios compuestos de silicio de fórmula general I



5 en la que
 R representa el mismo o diferentes grupos hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C, ligados al átomo de silicio a través de un átomo de carbono, dado el caso sustituidos con grupos funcionales, que dado el caso están interrumpidos por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR³, con R³ que es hidrógeno o un alquilo C₁ a C₁₄, los restos R¹ son iguales o diferentes entre sí y representan R⁴ o Si(R⁵)₃, en el que R⁴ es igual o diferente entre sí y representa dado el caso un grupo hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, dado el caso sustituido, dado el caso interrumpido por oxígeno, azufre, nitrógeno o por el grupo NR³ con el significado anteriormente mencionado y R⁵ es igual a R⁴ y/u O-R⁴, R² es igual o diferente, representa O-R¹ o R⁴, en el que R¹ y R⁴ tienen los significados anteriormente mencionados y n tiene un valor de 1 a 30,

15 (B) del 0 al 40 % en peso de uno o varios alcóxidos de fórmula general II



en la que
 en caso de n = 1, Me es Si y m es 4 y en caso de n > 1, Me es Si, Ti, Zr, Hf, Al y m es la valencia del catión metálico y R⁴ tiene el significado anteriormente mencionado,

20 (C) del 0 al 8 % en peso de uno o varios agentes complejantes para reducción de la velocidad de hidrólisis de los componentes (A) y (B) y

(D) del 12 al 99,5 % en peso de uno o varios disolventes hidrocompatibles o miscibles con agua, con un punto de ebullición de al menos 150 °C, preferentemente de al menos 160 °C, en cada caso con respecto al 100 % en peso de los componentes (A), (B), (C) y (D),

25 en el que a continuación de la reacción, dado el caso se elimina mediante destilación el alcohol formado en la hidrólisis, con un punto de ebullición de hasta 160 °C, a fin de ajustar un punto de inflamación del producto de la reacción de al menos 65 °C, en particular al menos 100 °C.

30 Estas composiciones se diferencian por ello de lo revelado en el documento DE 10 2006 024 727 A1, porque en el componente (B) se establecen dos alternativas (n = 1 o n > 1), en la que las alternativas resultantes en función de n son claramente distintas de las composiciones del documento DE 10 2006 024 727 A1 (esto es aplicable incluso para el caso del 0 % en peso de componente (B), pues en el documento DE 10 2006 024 727 A1 de la fórmula general II de la presente invención se establecen obligatoriamente los correspondientes alcóxidos, es decir, en una cantidad del 4 al 55 % en peso.

35 El organosol anteriormente mencionado puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación en sí conocida de monómeros o compuestos de silicio poliméricos, en particular sin ausencia de dispersantes. A título de ejemplo, es posible mezclar los correspondientes componentes con una solución ácida acuosa, de forma que se obtiene el correspondiente hidrolizado, particularmente claro.

40 Ejemplos de restos R en la fórmula anterior son restos lineales y/o ramificados alquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, arilalquenoilo, alquenoilarilo (preferentemente con 1 a 22 átomos de carbono y en particular de 1 a 16 átomos de carbono, incluyendo formas cíclicas), que pueden estar interrumpidos por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR'' (R'' = hidrógeno o alquilo C₁₋₁₄) y pueden llevar uno o varios sustituyentes del grupo de los halógenos, y de los grupos amino, amido, amonio, carboxi, mercapto, isocianato, hidroxilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, acriloxi, metacriloxi, epoxi o alquilo perfluorado dado el caso sustituidos.

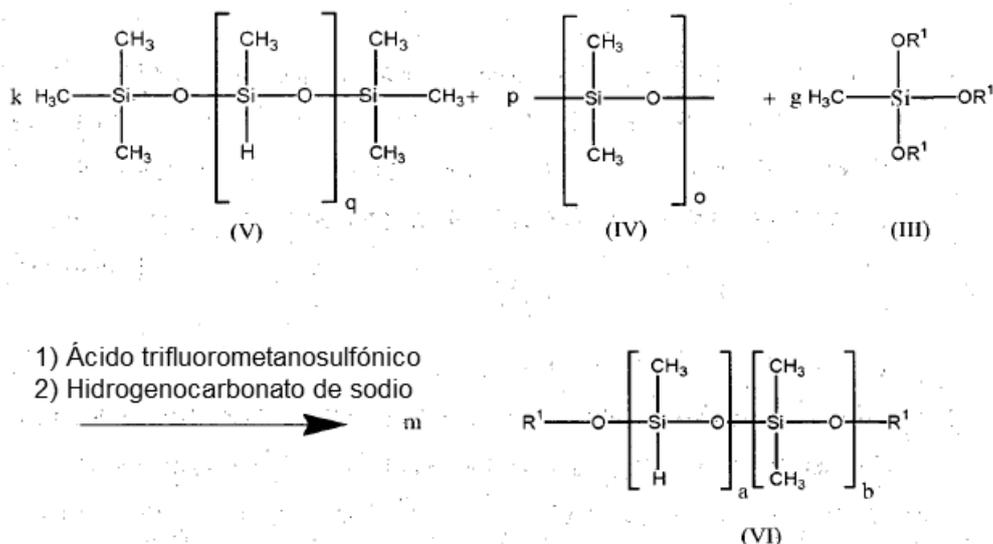
45 Particularmente preferente, entre los compuestos alcoxi de la fórmula general (I) anteriormente mencionados al menos se halla uno en el que al menos un resto R dispone de un agrupamiento, que puede iniciar una reacción de poliadición (incluida reacción de polimerización) o de reacción de policondensación.

En caso de este agrupamiento competente para reacción de poliadición o policondensación, es preferible un grupo epoxi o (preferentemente activado) de enlaces múltiples carbono-carbono (en particular dobles enlaces), en los que un grupo (met)acrilato es un ejemplo particularmente preferente de los agrupamientos últimamente mencionados.

El componente (A) con $n > 1$, es decir, siloxanos alcoxifuncionales, organomodificados de fórmula general (I), pueden producirse preferentemente mediante una síntesis bifásica, consistente en una reacción de equilibrio y una reacción de hidrosililación posterior:

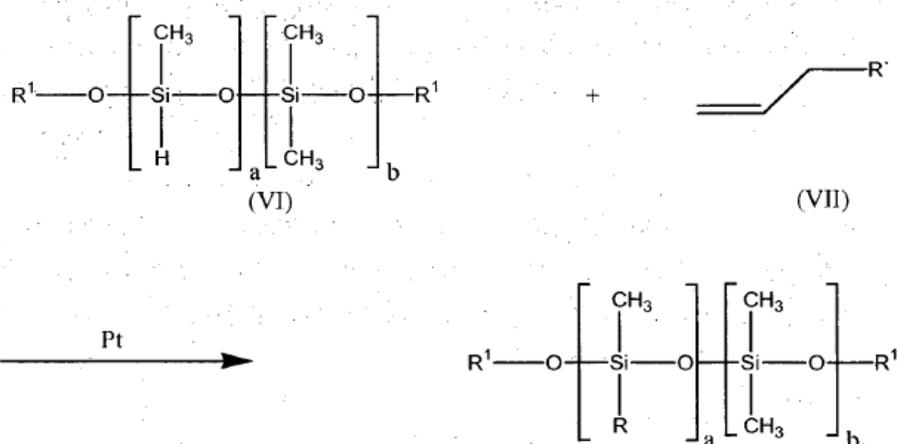
- 5 en una primera etapa, con ayuda de un catalizador se hacen reaccionar silanos alcoxifuncionales (III) con siloxanos cíclicos (IV) y metil hidrógeno siloxanos (V) hasta alcanzar un equilibrio (véase esquema de reacción 1). Esta reacción se conoce con la denominación de reacción de equilibrio y se describe por ejemplo detalladamente en W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone (Química y tecnología de las siliconas), 1968, pág. 188 y siguientes.

Esquema de reacción 1:



- 10 En una segunda etapa (véase esquema de reacción 2), la hidrosililación, el hidrógeno siloxano obtenido (VI), como se describe en el documento EP 1 448 648 B1 reacciona con los compuestos de alilo (VII) deseados.

Esquema de reacción 2



- 15 Sobre la química de los polisiloxanos, en particular la hidrosililación, remitirse a Walter Noll, Chemie und Technologie der Silicone (Química y tecnología de las siliconas), editorial Weinheim, 2ª nueva edición revisada 1968, ISBN: 0125207506, así como a Bogdan Marciniak (editor), Comprehensive Handbook of Hydrosilylation (Manual completo de hidrosililación), S. 11-18, Pergamon Press 1992.

El polisiloxano obtenido tras la fase de hidrosililación contiene en muchos casos como impureza cantidades excedentes de compuesto alilo que no han reaccionado (VII). No obstante, éstos no impiden la aplicación posterior de los polisiloxanos en la presente invención. Los polisiloxanos producidos según el procedimiento anteriormente

mencionado muestran en general a 20 °C una viscosidad de 15 mPas hasta 1000 mPas, preferentemente son 70 a 700 mPas.

Si en el curso de la reacción se mezcla además al menos un alcóxido de fórmula general (II) con el hidrolizado, se inicia ya una primera reacción.

- 5 Los alcóxidos usados de acuerdo con la invención (componente B) de la fórmula general (II) son muy reactivos, de forma que en ausencia del agente complejante (C) los componentes (A) y (B) se hidrolizarían muy rápidamente en contacto con agua.

10 No obstante, de acuerdo con la invención no es indispensable usar los alcóxidos reactivos directamente en forma complejada. Más bien es posible añadir el o los agentes complejantes inmediatamente después del inicio de la reacción de los componentes (A) y (B).

Ejemplos concretos de este tipo de compuestos son el aluminio-sec-butilato, tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), tetra-isopropoxisilano, isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, isopropóxido de circonio, propóxido de circonio, butóxido de circonio, metóxido de circonio.

15 En particular en caso de alcóxidos reactivos (por ejemplo de Al, Ti, Zr, etc.), se puede recomendar sin embargo usar éstos directamente en forma complejante, en el que ejemplos de agentes complejantes adecuados son por ejemplo ácidos carboxílicos tanto saturados como insaturados y compuestos β-dicarbonílicos, como por ejemplo ácido acético, ácido láctico, ácido metacrílico, acetilacetona y acetoacetato de etilo. Asimismo adecuados son etanolamina así como alquifosfato, como por ejemplo tri-, di-etanolamina y butilfosfato.

20 Ejemplos concretos de este tipo de alcóxidos complejantes son acetilacetato de titanio, bisetilacetato de titanio, titanato de trietanolamina, circonato de trietanolamina o dietilcitrate de circonio.

El agente complejante (C), en particular un compuesto quelato, provoca tal complejación del catión metálico, que se reduce la velocidad de hidrólisis de los componentes (A) y (B).

Como otros componentes, la mezcla diluible en agua de acuerdo con la invención, comprende un disolvente hidromiscible o miscible en agua con un punto de ebullición de al menos 160 °C.

- 25 A título de ejemplo, se puede usar dietilenglicol o trietilenglicol. Además se consideran como componentes (D) por ejemplo butildiglicol, propilenglicol, butilenglicol, polietilenglicol.

30 El objetivo del disolvente de elevado punto de ebullición consiste en particular en que, en sustitución por el alcohol de bajo peso molecular liberado en la hidrólisis, se puede lograr una estabilidad mejorada de la mezcla en el sentido de la invención. En una forma de realización preferente de la presente invención, la mezcla se caracteriza porque los componentes (A) y (B) están presentes juntos en una concentración de al menos el 15 % en peso, con respecto al 100 % en peso de los componentes (A), (B), (C) y (D). Si la cantidad total de los componentes (A) y (B) en las mezclas de acuerdo con la invención es muy pequeña, sólo con grandes dificultades se pueden fabricar recubrimientos opacos en los más diversos sustratos. El componente (B) sirve como agente reticulante para los compuestos alcoxi de los componentes (A). Con el contenido en componente (B) se controla el grado de reticulación del recubrimiento resultante, es decir, para recubrimientos suavizantes el grado de reticulación no puede ser muy elevado, pues con un grado de reticulación ascendente aumenta la rigidez. En consecuencia, de acuerdo con la presente invención es particularmente preferente, si la relación en peso de componente (A) con el componente (B) se sitúa en un intervalo de 0,25 a 1 hasta 1 a 100, en particular 50 a 1 hasta 1 a 100.

40 Particularmente preferente en el sentido del planteamiento del problema anteriormente mencionado es una mezcla cuando los componentes (A) y (B) están presentes juntos en una concentración de al menos el 25 % en peso con respecto al 100 % en peso de los componentes (A), (B), (C) y (D) y la relación de peso del componente (A) con el componente (B) se sitúa en el intervalo de 0,5 a 1 hasta 1 a 25, **en particular 25 a 1 hasta 1 a 25**.

45 En los compuestos anteriormente mencionados de la fórmula I, los enlaces Si-O a lo largo de la cadena de silicona Si-O son particularmente estables a la hidrólisis. Sin embargo, para una condensación bien con otras cadenas de silicona o bien con alcóxidos de la fórmula II, al menos debe contener otro grupo alcóxido competente para hidrólisis. En el sentido de la presente invención es de preferencia pues, que el componente (A) lleve al menos un grupo alcoxi competente para la hidrólisis.

50 En otra forma de realización preferente de la presente invención, la mezcla se caracteriza porque el componente (A) es un organosol, obtenido mediante hidrólisis y condensación de compuestos de silicio de fórmula general I, dado el caso disueltos en disolventes orgánicos, en los que R representa a los mismos o diferentes grupos hidrocarburo, unidos al átomo de silicio a través de un átomo de carbono, dado el caso ramificados, con 1 a 22 átomos de C, dado el caso interrumpidos por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR³, en el que R³ es hidrógeno o alquilo de C₁ a C₆, y uno o varios sustituyentes del grupo de los halógenos, que dado el caso pueden llevar grupos amino, amido, amonio, carboxi, mercapto, isocianato, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, epoxi, poliéter o alquilo perfluorado, obtenible
55 con un ácido inorgánico u orgánico diluido.

La proporción del componente (B) en la mezcla total asciende preferentemente a del 0,5 al 40 % en peso.

El componente [B] usado de acuerdo con la invención puede usarse en forma pura o también en forma de un alcóxido diluido en un disolvente.

5 En este sentido es particularmente preferente, cuando el componente (B) comprende hasta el 50 % en peso de disolvente orgánico, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol.

En general es particularmente preferente de acuerdo con la siguiente invención, si el componente (C) comprende compuestos carbonílicos, poli-, etilen-, propilen-, butilenglicoles, poli-, tri-, diaminas y/o etanolamina, así como alquilfosfato.

10 Muy especialmente preferente en este sentido es el compuesto carbonílico elegido de entre compuestos 1,3 dicarbonílicos.

El componente (D) comprende preferentemente un disolvente soluble en agua en una cantidad del 20 al 85 % en peso. El componente (D) comprende preferentemente uno o varios disolventes próticos. Es particularmente preferente si el componente (D) consiste en disolventes solubles en agua y/o disolventes próticos.

15 Para una aplicación sin problemas en empresas textiles, a fin de aumentar el punto de inflamación de la mezcla de acuerdo con la invención, particularmente a temperaturas por encima de 65 °C, en particular por encima de 100 °C, se pueden eliminar por destilación los alcoholes de bajo punto de ebullición formados en la hidrólisis, sin perjuicio de las propiedades del producto. La eliminación del sistema de reacción de los componentes de bajo punto de ebullición se produce preferentemente a temperatura elevada o presión reducida, en la que la temperatura se sitúa entre 50 °C y 200 °C, preferentemente entre 80 °C y 170 °C y particularmente preferente entre 130 °C y 150 °C.
20 Normalmente se aplica una presión entre 20 y 900 mbar, preferentemente entre 50 y 250 mbar.

Como valor límite del punto de inflamación de la mezcla se selecciona una temperatura que no exige el símbolo R10 (inflamable) según normativa de mercancías peligrosas (ADR: Acuerdo Europeo sobre transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera) ni la normativa de sustancias peligrosas (ley de comunicación, directiva 67/548 CEE). Los productos con un punto de inflamación > 65 °C no tienen que etiquetarse según ley de comunicación ni según ley de transporte, por consiguiente se valora como no problemático el uso en instalaciones no protegidas contra explosión.
25

Para la preparación de un agente de recubrimiento transparente y estable al almacenamiento a partir de soles hidrocompatibles anteriormente mencionados, éstos se diluyen con agua en una relación de peso de 100 a 1 hasta 1 a 500. Un agente de recubrimiento así resultante muestra preferentemente un punto de inflamación de al menos 100 °C.
30

Otra forma de realización de la presente invención consiste en el uso de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de fibras y materiales textiles orgánicos e inorgánicos de baños acuosos y baños de aplicación mediante pulverización, colada, inundación, inmersión, centrifugación, foulardado, laminación o impresión.

35 En este caso, la mezcla o agente de recubrimiento de acuerdo con la invención no contiene sólo el principio activo propiamente dicho disuelto o disperso. También es posible que componentes de la mezcla desempeñen una función de principio activo, por tanto un principio activo que no necesita aún añadirse separadamente (contiene el componente (A), por ejemplo una funcionalidad de amonio, presenta así un efecto antibacteriano; si se usan alcóxidos de titanio en el componente (B), el recubrimiento resultante presenta propiedades absorbentes de radiaciones UV). En particular se usan las mezclas de acuerdo con la invención y/o los materiales de recubrimiento
40 en combinación con productos de acabado y/o con suspensiones o dispersiones de partículas orgánicas e inorgánicas y/o soles para preparación de funcionalidades, usadas en particular preferentemente en combinación con materiales de acabado hidrófilos, hidrófobos, con protección contra radiaciones UV, protección contra inflamación y/o materiales de acabado antimicrobianos.

45 Además, con ayuda de la presente invención también es posible usar fibras y materiales textiles orgánicos e inorgánicos en combinación con suspensiones o dispersiones de partículas orgánicas y/o inorgánicas y/o soles.

Para la condensación de los componentes (A) y (B) es necesario exponer a una temperatura elevada el sustrato provisto de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. Por una parte, la temperatura elevada sirve para completar la hidrólisis y la reacción de condensación y además también para eliminar de forma más o menos completa el disolvente. Por consiguiente, es particularmente preferente de acuerdo con la presente invención, secar
50 los materiales textiles a una temperatura en el intervalo entre 60 °C y 250 °C durante un periodo de 10 segundos hasta 10 horas.

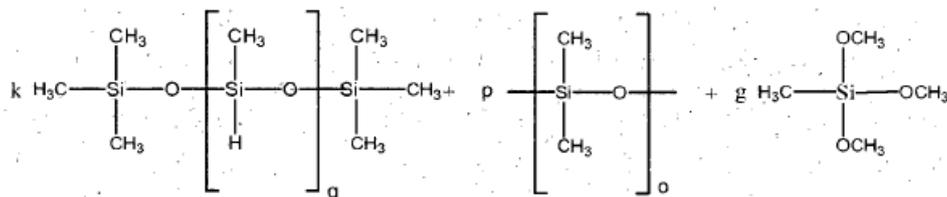
55 Junto con los materiales textiles, de acuerdo con la presente invención también es posible en la misma forma proveer otros sustratos con los materiales de recubrimiento de acuerdo con la invención. Por ello particularmente preferente de acuerdo con la presente invención es el recubrimiento de sustratos de madera, papel, cuero, vidrio, metal y/o plásticos poliméricos.

Otra forma de realización de la presente invención comprende también naturalmente un material textil sobre el que se aplica y a continuación se seca el agente de recubrimiento anteriormente descrito.

Ejemplos de realización

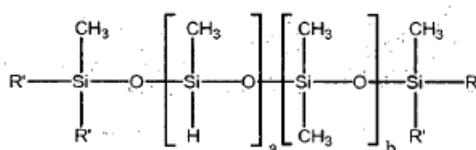
1. Ejemplo para la preparación de un hidrosiloxano alcoxifuncional

5 En un matraz de cuatro bocas, provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo se somete a nitrógeno 0,5 moles de metiltrimetoxisilano, 1 mol de octametilciclotetrasiloxano y 0,018 moles de metilhidrogenosiloxano (Wacker BS 94) y se calienta a 85 °C bajo agitación. Después de la adición del 0,1 % de ácido trifluorometanosulfónico, se agita a temperatura durante 5 horas. A continuación se neutraliza el ácido con bicarbonato de sodio y se separan las sales insolubles mediante filtración. Se obtiene un líquido de baja viscosidad con un contenido de hidrógeno definido.



1) Ácido trifluorometanosulfónico
2) Hidrogenocarbonato de sodio

Mit R' = OCH₃ y/o CH₃



2. Preparación del alcoxisiloxano organomodificado

15 En un matraz de cuatro bocas, provisto de agitador, embudo de goteo, termómetro y refrigerador de reflujo, se someten a nitrógeno 0,13 moles del compuesto alílico (Tabla 1) y se calienta a 60 °C. Después de la adición de 10 ppm de un catalizador de platino se añaden lentamente 0,1 moles de hidrosiloxano del ejemplo 1. A continuación se agita a 100 °C hasta que el contenido de hidrógeno del siloxano es < 30 ppm. Se entiende por contenido de hidrógeno el contenido en átomos de hidrógeno unidos a Si.

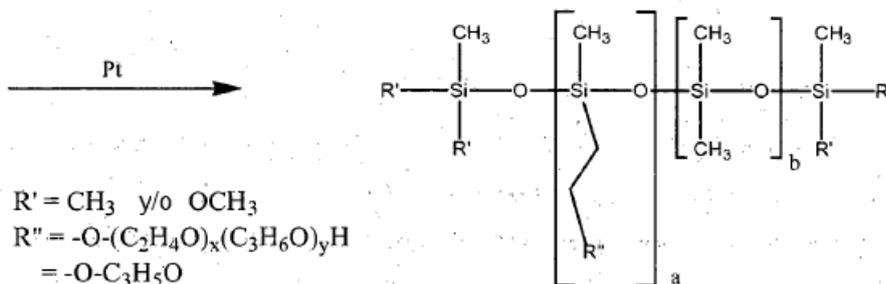
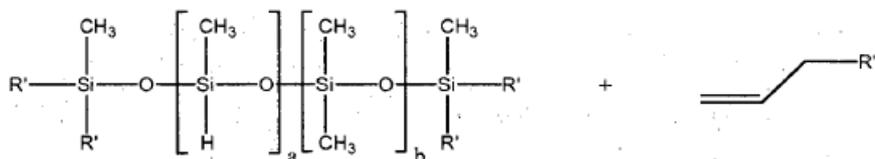


Tabla 1:

Alcoxisiloxano organomodificado	Compuesto alílico	Viscosidad	Contenido de hidrógeno	Aspecto
RF 369	Alil glicidil éter (Raschig AG)	100 mPas	13 ppm	Claro, amarillento
RF 370	Poliglicol A31/100 (Clariant)	550 mPas	27 ppm	Ligeramente turbio, amarillento

Hidrolizado 1:

5 Se añaden 234,34 g (1 mol) de 3-glicidil-oxipropil-trimetoxi-silano bajo agitación a 15,3 g de una solución de HCl acuosa 0,1 n (0,85 moles H₂O). La mezcla que se aclara rápidamente se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado incoloro y claro.

Hidrolizado 2:

10 Se añaden 248,35 g (1 mol) de 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato bajo agitación a 15,3 g de solución de HCl acuosa 0,1 n (0,85 mol H₂O). La mezcla que se aclara rápidamente se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado incoloro y claro.

Hidrolizado 3:

Se añaden 206 g (1 mol) de aminoetilaminopropil metil dimetoxisilano bajo agitación a 16,2 g de solución de HCl acuosa 0,1 n (0,9 mol H₂O). La mezcla que se aclara rápidamente se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado incoloro y claro.

15 Hidrolizado 4:

Se mezclan 180,56 g del alcoxisiloxano organomodificado RF 369 en 144 g de butildiglicol y se añaden a 2,28 g de solución acuosa de HCl 0,1 n. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado ligeramente turbio.

Hidrolizado 5:

20 Se mezclan 94,94 g del alcoxisiloxano RF 370 organomodificado con 70 g de dietilenglicol y se añaden 1,08 g de solución acuosa de HCl 0,1 n. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado incoloro y claro.

Hidrolizado 6:

25 Se mezclan 276,5 g (1 mol) de octiltrietsilano bajo agitación con 16,2 g de solución acuosa de HCl 0,1 n (0,9 mol H₂O). La mezcla que se aclara rápidamente se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un hidrolizado ligeramente turbio.

Procedimiento de preparación 1:

30 Para la preparación de un sol de acuerdo con la invención, se coloca en un vaso de precipitados a temperatura ambiente el componente A) y se añade bajo agitación el componente B). A continuación se agita la mezcla durante 30 minutos. Acto seguido se añade lentamente el componente C). Después de otros 30 minutos de agitación, se destila la mezcla con ayuda de un evaporador rotatorio a 150 °C y 20 kPa (200 mbar) hasta alcanzar un punto de inflamación > 65 °C. La solución resultante se enfría lentamente a temperatura ambiente. En la tabla 2 se expone el porcentaje proporcional en peso de los componentes correspondientes, así como las propiedades del producto.

Procedimiento de preparación 2:

35 Para la preparación de un sol de acuerdo con la invención, se coloca en un matraz de tres bocas a temperatura ambiente el componente A) y se añade bajo agitación el componente B). A continuación se añade lentamente dado el caso el componente C). Se agita la mezcla a continuación durante 60 minutos. Acto seguido se añade dado el caso el componente D). La mezcla clara se agita durante 5 horas a 80 °C bajo reflujo. A continuación se destila la mezcla mediante un evaporador rotatorio a 150 °C y 20 kPa (200 mbar) hasta alcanzar un punto de inflamación > 65 °C. La solución resultante se enfría lentamente a temperatura ambiente. En la tabla 2 se expone el porcentaje proporcional en peso de los componentes correspondientes, así como las propiedades del producto.

40

Procedimiento de preparación 3:

- 5 Para la preparación de un sol de acuerdo con la invención, se coloca en un matraz de tres bocas a temperatura ambiente con refrigerador de reflujo el componente D) y dado el caso bajo agitación el componente C). A continuación, la mezcla se agita durante 30 minutos. Acto seguido se añaden lentamente los componentes B) y A). Se observa una leve tonalidad térmica. La mezcla se agita durante 5 horas a 80 °C bajo reflujo. A continuación se destila la mezcla mediante un evaporador rotatorio a 150 °C y 20 kPa (200 mbar) hasta alcanzar un punto de inflamación > 65 °C. La solución resultante se enfría lentamente a temperatura ambiente. En la tabla 2 se expone el porcentaje proporcional en peso de los componentes correspondientes, así como las propiedades del producto.

Tabla 2

Sol N°	% en peso hidrolizado 1	% en peso hidrolizado 2	% en peso hidrolizado 3	% en peso hidrolizado 4	% en peso hidrolizado 5	% en peso hidrolizado 6	% en peso de tetrapropilato de circonio 70% en n-propanol	% en peso titanato tetrasopropilo	% en peso tetra-etoxi-silano	% en peso acetilacelona	% en peso acetico glacial	% en peso dietilenglicol	% en peso trietilenglicol	Óptica Sol.	Punto de inflamación °C	Procedimiento de producción
Sol 1	5,3								22,4			72,3		Incoloro, claro	85,3	1
Sol 2	5,37					8,0			18,36			68,27		Incoloro, claro	92,5	2
Sol 3	2,79	8,77							18,13		2,77	67,54		Incoloro, claro	87,1	1
Sol 4			9,72						20,5		5,5	65,05		Amarillo, claro	84,3	3
Sol 5				47,56					18,0			34,44		Incoloro, claro	96,1	2
Sol 6				37,7			24,78			2,67		34,85		Rojo anaranjado claro	98,1	2
Sol 7			3,3		33,4		24,78			2,67	2,14	33,45		Rojo, claro	89,6	1
Sol 8				30,5				20,0		4,65		44,85		Rojo anaranjado, claro	97,7	3

ES 2 548 446 T3

Determinación del punto de inflamación:

El punto de inflamación se determina conforme a la norma DIN EN 22719.

Revisiones técnicas:

1) Preparación de un baño de recubrimiento

- 5 En un vaso de precipitados se ajustan 200 g de agua desmineralizada junto con ácido acético a un valor de pH de 5,5 y se mezclan lentamente con un sol bajo agitación según tabla 3. Los baños de recubrimiento B0 hasta B8 son incoloros a amarillentos.

Tabla 3:

Muestra textil	Baño de recubrimiento	Sol N°	Cantidad a emplear de sol en g
T0	B0	-	0,0
T1	B1	Sol 1	6,0
T2	B2	Sol 2	6,0
T3	B3	Sol 3	6,0
T4	B4	Sol 4	6,0
T5	B5	Sol 5	4,5
T6	B6	Sol 6	4,5
T7	B7	Sol 7	4,5
T8	B8	Sol 8	4,5

- 10 2) Acabado textil:

2.1) Una muestra de 20x30 cm de tamaño de un tejido mezcla algodón-poliéster (35 %/65 %) con un peso del tejido de 210 g/m² se dotó de un baño de recubrimiento según tabla 3 mediante foulard, se exprimió con un 60 % de impregnación del baño y se secó durante 2 minutos a 120 °C y a continuación se condensó a 150 °C. Las muestras textiles obtenidas (T0 hasta T8) se sometieron a los siguientes exámenes:

- 15 a) Examen de la capacidad de costura

La medición de la fuerza de penetración de la aguja es un procedimiento desarrollado por ITV-Denkendorf. Un sensor de placa de puntada bajo la placa de puntada de la aguja de una máquina de coser registra aquí la intensidad de penetración.

- 20 Los denominados daños por explosión son un problema en la confección. Durante la inserción de la aguja las fibras tienen que estar en condiciones de deslizarse muy rápidamente entre ellas. Si la fricción fibra-fibra es muy grande, los hilos no pueden evitar la aguja y por consiguiente se desgarran. Cuando se aplican avivajes para alisado de fibras, como por ejemplo compuestos suavizantes de siliconas, se reducen las fuerzas de fricción entre las fibras y disminuye la intensidad de penetración de la aguja.

Instrumental usado:

- 25
- Instrumento de medición para comprobación de la intensidad de la punzada del ITV-Denkendorf.
 - Agujas de costura, tipo NM 80/12 de Fa. Schmetz

Preparación:

Las muestras se climatizaron en condiciones normales.

Medición:

- 30 Las muestras se cosieron en dos capas en dirección de la cadena como en una máquina de coser habitual. El propio aparato limitó el número a 50 puntadas con una velocidad de 1000 puntadas por minuto. La prueba se repitió 3 veces. En la tabla 4 se expone la media resultante:

Tabla 4:

Muestra		T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Valor medio	[cN]	897	1095	920	943	670	326	434	415	405

b) Suavidad

Se compararon las muestras provistas de los baños B0 a B8 con relación a su suavidad.

- 5 La tabla 5 muestra la valoración de la evaluación del asimiento, para lo cual se reunió un equipo experimentado que valoró la muestra anonimizada con ayuda de una prueba de mano. Las muestras se valoraron antes y después del lavado, realizándose la siguiente valoración:

- 10
- +++ = tacto muy suave
 - ++ = tacto suave
 - + = leves efectos de suavidad
 - O = sin efectos de suavidad
 - = endurecido al tacto

Tabla 5:

Muestra	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Suavidad	O	-	-	-	O	++	+	++	+

- 15 2.2) Cada una de las muestras de 20x30 cm de tamaño de un popelín de algodón blanco (100 g/m²) se equipó como se describe en 2.1. con baños de recubrimiento (B9 hasta B17) según tabla 6, con una absorción del baño del 75 %. Las muestras textiles T9 hasta T17 obtenidas se revisaron de la siguiente forma:

Tabla 6:

Muestra textil	Baño de recubrimiento	Sol. N°	Cantidad de Sol en g a emplear
T9	B0	-	0,0
T10	B10	Sol 1	15,0
T11	B11	Sol 2	15,0
T12	B12	Sol 3	15,0
T13	B13	Sol 4	10,0
T14	B14	Sol 5	10,0
T15	B15	Sol 6	10,0
T16	B16	Sol 7	10,0
T17	B17	Sol 8	10,0

20 a) Influencia sobre el color

En la tabla 7 se detalla el grado de blancura según Berger. La medición se realizó tras la fijación a 150 °C. Como muestra de comparación sirve un tejido no tratado (T9). La influencia sobre el color se determinó con el colorímetro SF600 Plus-CT de la empresa Datacolor International. Con unidades Berger descendentes aumenta la influencia del color por el equipamiento.

25

Tabla 7:

Muestra	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17
Grado de blancura según Berger	86	85	84	85	78	84	75	72	70

b) Prueba de resistencia a la abrasión

5 Se examinó la resistencia a la abrasión conforme a DIN EN ISO 12947-2 en el aparato de ensayo de abrasión Martindale hasta la destrucción de la muestra.

Aparatos usados:

- Cortador de pruebas d = 38 mm
- Aparato de ensayo de abrasión Martindale (6 puntos de medida) de la empresa James H. Heal & Co. Ltd
- Peso: 9 kPa

10 Preparación:

Climatización de las muestras y corte mediante cortador de muestras.

Medición:

15 Las muestras se fijaron con trozos de espuma de poliuretano del mismo tamaño como base, en el que se fija el soporte designado para ello, sobre el que se coloca el tejido de abrasión, cargado con pesos. Después de encender el aparato se produce la abrasión hasta la destrucción de la muestra. Análogamente al DIN para cada medición se trabaja con un nuevo tejido de abrasión y una nueva espuma de poliuretano. Las pruebas tienen lugar bajo condiciones atmosféricas normales. La tabla 8 muestra el número de ciclos de abrasión hasta la destrucción del tejido.

Tabla 8:

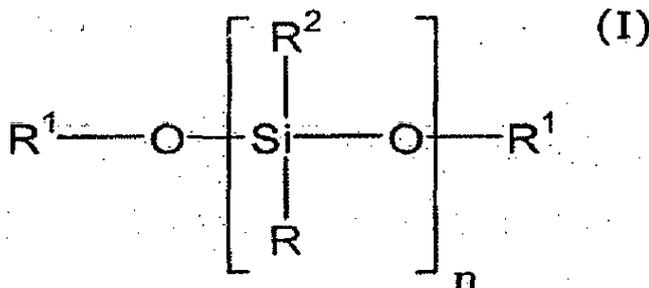
Muestra	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17
Resultado en ciclos	9000	31000	28000	26500	15000	18000	20500	17500	23000

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de soles estables al almacenamiento, hidrocompatibles para la funcionalización de superficies mediante mezcla de los siguientes componentes:

- 5 (A) del 0,5 al 40 % en peso de un organosol, obtenible mediante hidrólisis y condensación de uno o varios compuestos de silicio de fórmula general I

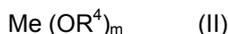


10 en la que R representa el mismo o diferentes grupos hidrocarburo con 1 a 22 átomos de C, ligado al átomo de silicio a través de un átomo de carbono, dado el caso sustituido con grupos funcionales, que dado el caso están interrumpidos por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR³, con R³ que es hidrógeno o alquilo C₁ a C₁₄, los restos R¹ son iguales o diferentes entre sí y significan R⁴ o Si(R⁵)₃, en donde R⁴ es igual o diferente entre sí y constituye en cada caso un grupo hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, dado el caso sustituido, dado el caso interrumpido por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR³ con el significado anteriormente mencionado y R⁵ es igual a R⁴ y/o O-R⁴,

15 R² es igual o diferente entre sí y representa O-R¹ o R⁴, en donde R¹ y R⁴ tienen los significados anteriormente mencionados y

n tiene un valor de 1 a 30,

(B) del 0 al 40 % en peso de uno o varios alcóxidos de fórmula general II



en donde

20 en caso de n = 1, Me representa Si y m es 4 y en caso de n > 1, Me representa Si, Ti, Zr, Hf, Al y m representa la valencia del catión metálico y R⁴ tiene el significado anteriormente mencionado,

(C) del 0 al 8 % en peso de uno o varios agentes complejantes para la reducción de la velocidad de hidrólisis de los componentes (A) y (B) y

25 (D) del 12 al 99,5 % en peso de uno o varios disolventes hidrocompatibles o miscibles con agua, con un punto de ebullición de al menos 150 °C, y

en cada caso con respecto al 100 % en peso de los componentes (A), (B), (C) y (D).

2. Procedimiento de acuerdo con la **reivindicación 1, caracterizado porque** el componente (A) es un organosol, que puede obtenerse mediante hidrólisis y condensación de compuestos de silicio de fórmula general I, dado el caso disueltos en disolventes orgánicos, en la que R representa a los mismos o diferentes grupos hidrocarburo, unidos al átomo de Si mediante un átomo de carbono, dado el caso ramificados, con 1 a 22 átomos de C, que dado el caso están interrumpidos por oxígeno, azufre, nitrógeno o el grupo NR³, con R³ igual a hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, y uno o varios sustituyentes del grupo de los halógenos y que dado el caso pueden llevar grupos amino, amido, amonio, carboxi, mercapto, isocianato, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi, epoxi, poliéter o alquilo perfluorado, con un ácido inorgánico u orgánico diluido.

35 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (A) con n > 1 se produce mediante reacción de equilibrado y posterior reacción de hidrosililación.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se usa del 0,5 al 40 % en peso de componente (B), **que dado el caso comprende hasta el 50 % en peso de disolvente orgánico.**

40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se usa un componente (C), que comprende compuestos carbonílicos, poli-, etilen-, propilen-, butilenglicoles, poli-, tri-, diaminas y/o etanolaminas, así como alquilfosfatos.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se usa al menos el 0,2 % en peso de componente (C).

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a **6**, **caracterizado porque** el componente (D) comprende un disolvente hidrosoluble en una cantidad del 20 al 85 % en peso.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a **7**, **caracterizado porque** los alcoholes con un punto de ebullición de como máximo 160 °C se eliminan por destilación, para ajustar el punto de inflamación y dado el caso se añaden agua y un dispersante.
9. Agente de recubrimiento transparente y estable al almacenamiento, que contiene un sol hidrocompatible, obtenible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a **8** y agua en una relación en peso desde 100 a 1 hasta 1 a 500.
10. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación **9** con un punto de inflamación de al menos 65 °C.
- 10 11. Uso del agente de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones **9** o **10** para el tratamiento de fibras y materiales textiles orgánicos e inorgánicos de baños acuosos y baños de aplicación mediante pulverización, colada, inundación, inmersión, centrifugación, foulardado, laminación o impresión o **para el tratamiento de fibras y materiales textiles orgánicos e inorgánicos en combinación con suspensiones o dispersiones de partículas y/o soles orgánicos y/o inorgánicos.**
- 15 12. Uso de acuerdo con la reivindicación **11** en combinación con materiales de acabado y/o con suspensiones o dispersiones de partículas y/o soles orgánicos y/o inorgánicos para la generación de funcionalidades, en particular en combinación con materiales de acabado hidrófilos, hidrófobos, de protección contra UV, ignífugos y/o antimicrobianos.
- 20 13. Uso de acuerdo con las **reivindicaciones 11 o 12**, en el que los materiales textiles tratados se secan a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 250 °C en el curso de 10 segundos hasta 10 horas.
14. Uso del agente de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones **9** o **10** para el tratamiento de sustratos de materiales textiles, madera, papel, cuero, vidrio, metales y/o plásticos poliméricos.
15. Material textil que comprende un agente de recubrimiento secado tras la aplicación sobre la superficie del material de acuerdo con las reivindicaciones **9** o **10**.