(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 668 315**

(51) Int. Cl.:

D06M 13/513 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2014** **PCT/EP2014/054552**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14139931**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2014** **E 14708574 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2971326**

(54) Título: **Método y composición para obtener textiles que presentan repelencia al agua y repelencia a la suciedad soluble en agua**

(30) Prioridad:

13.03.2013 SE 1350303

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2018

(73) Titular/es:

ORGANOCLICK AB
Linjalvägen 9
187 66 TÄBY, SE

(72) Inventor/es:

AYDIN, JUHANES

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 668 315 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

Método y composición para obtener textiles que presentan repelencia al agua y repelencia a la suciedad soluble en agua

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método y una composición química con base acuosa para obtener textiles extremadamente hidrófugos con buen lavado y/o durabilidad a la intemperie.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un método para el tratamiento de textiles con una emulsión acuosa de silano y un método para su preparación.

Industrialmente, la emulsión acuosa de silano según la invención se aplica al tejido o textiles produciendo un tejido hidrófugo muy duradero.

La emulsión aplicada según la invención comprende un alcoxisilano, un ácido y un sistema emulsionante de al menos un emulsionante y agua. La emulsión según la invención es estable a lo largo del tiempo sin separación en dos fases. Esta invención ofrece un método alternativo para usar compuestos con base de flúor para el tratamiento de textiles para obtener repelencia al agua, proporcionando una composición de silano con base acuosa y un procedimiento de aplicación específico. La composición de la invención es el resultado de la selección de un agente hidrofobizante (silano), un catalizador (con base ácida), emulsionante(s) y agua como disolvente. Se muestra que la composición puede aplicarse en tiempos de procedimiento industrialmente relevantes haciendo que los textiles sean muy duraderos e hidrófugos.

La presente invención se refiere a un método de aplicación para mejorar la repelencia al agua de un textil y/o mejorar la capacidad de un textil para repeler la suciedad soluble en agua, que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición líquida emulsionada sobre un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o más de 12 pero igual a o menos de 18 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante, tensioactivo, espesante y/o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua

e impurezas inevitables;

b) opcionalmente ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

c) secar el textil tratado hasta que esté seco;

d) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC;

e) eliminar el residuo de formulación sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y volver a secar el textil tratado.

Según un método alternativo, se añaden aminosiliconas para proporcionar suavidad y durabilidad, con lo que las etapas son las siguientes:

a) aplicar una composición líquida emulsionada a un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o por ejemplo 12-30 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante o espesante o tensioactivo o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua,

e impurezas inevitables;

b) opcionalmente añadir a la composición aminosiliconas para proporcionar suavidad y mejora de la durabilidad de la repelencia al agua,

c) opcionalmente ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

d) secar el textil tratado hasta que esté seco;

e) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC;

f) eliminar el residuo de formulación sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y a continuación volver a secar.

El presente método de aplicación según la invención puede comprender cualquiera de las siguientes determinaciones o características en cualquier combinación.

Un método de aplicación según la invención en el que dicha composición líquida emulsionada tiene un pH de menos de 4,5 o entre 1,8-4,3 o entre 1,9-4,2.

Un método de aplicación según la invención en el que dicha forma de aplicar dicha composición líquida emulsionada se elige entre remojo, impregnación, fulardado, inmersión, pulverización, aplicación con brocha, revestimiento, laminado, aplicación de espuma, impregnación, procedimiento de impregnación por vacío y presión o por cualquier otro método para aplicar dicha composición líquida.

Un método de aplicación según la invención en el que el ajuste de la cantidad de composición aplicada sobre el textil se hace usando una máquina de impregnación industrial/fular para aplicar la emulsión al sustrato y controlar la retención de humedad ajustando la presión de laminado o por ajuste de la carga neumática de los rodillos y en la que la retención de humedad es de 30-100%. En porcentaje p/p con respecto al textil sin tratar.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho alquilalcoxisilano en dicha composición líquida emulsionada se añade en una concentración de 2-10% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho catalizador ácido en dicha composición líquida emulsionada está en una concentración de < 8% p/p o entre 0,01-7% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho emulsionante o una combinación de dichos emulsionantes en dicha composición líquida emulsionada está en una concentración de < 2% p/p o entre 0,9-1,1% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho contenido de agua en dicha composición líquida emulsionada es de 80-97,5% p/p o 87-94% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho contenido de agua en dicha composición líquida emulsionada es inferior a 80% p/p o entre 20-80% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada y en el que se puede añadir una cantidad adicional de agua antes de usar dicho método de aplicación.

Un método de aplicación según la invención en el que en dicho alquilalcoxisilano, los grupos alcoxi se eligen entre acetoxi, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi o terc-butoxi.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho alquilalcoxisilano en dicha composición líquida emulsionada se elige entre el grupo que tiene una cadena alquilo con un número de átomos de carbono superior a 12, pero igual o menor a 18 átomos de carbono.

Un método de aplicación según la invención en el que el alquilalcoxisilano se elige entre de n-, iso-hexadeciltrimetoxisilano o sus mezclas y/u octadeciltrimetoxisilanos.

Un método de aplicación según la invención en el que el grupo alquilo de dicho alquilalcoxisilano es una cadena carbonada lineal, ramificada o cíclica o una cadena carbonada insaturada y saturada.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho alquilalcoxisilano se elige entre hexadeciltrimetoxisilano con configuración n- o iso-, hexadeciltrietoxisilano o n-octadeciltrimetoxisilanos o sus mezclas.

Un método de aplicación según la invención en el que dicha composición líquida emulsionada tiene un pKa de menos de 3,9 o entre 1,9-3,9.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho catalizador ácido soluble en agua en dicha composición

líquida emulsionada tiene un pKa de 6 o menos o un pKa de 14-4.

Un método de aplicación según la invención en el que dicho emulsionante en dicha composición líquida emulsionada es un emulsionante no iónico, catiónico o aniónico.

Un método de aplicación según la invención en el que el catalizador ácido es un ácido de Lewis o de Brønsted.

Un método de aplicación según la invención en el que el catalizador ácido es un ácido orgánico o inorgánico.

Un método de aplicación según la invención en el que el catalizador ácido se elige entre cualquiera entre ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido camforsulfónico, ácido málico, ácido maleico, ácido glioxílico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido pirúvico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, ácido láctico, ácido dihidroxifumárico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido glicólico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido oxálico.

Un método de aplicación para hacer que un textil sea hidrófugo duradero y/o repelente a la suciedad soluble en agua según la invención en el que el secado del textil tratado se realiza a una temperatura de entre 15-180ºC o entre 15-170ºC hasta secado.

Un método de aplicación para hacer que un textil sea hidrófugo duradero y/o repelente a la suciedad soluble en agua según la invención en el que el curado del textil tratado se realiza a una temperatura de entre 100-180ºC o entre 150-180ºC. Durante igual o menos de 5 minutos, por ejemplo de 0-5 minutos.

Adicionalmente la invención se refiere a:

Un textil que es hidrófugo duradero y repelente a la suciedad soluble en agua tratado usando el método de aplicación según la invención.

Un textil según la invención en el que el textil tiene un resultado de ensayo de rociado ISO 4920 de ISO 3 o superior después de cinco o más lavados de dicho textil.

Uso de la composición líquida emulsionada según la invención según el método de aplicación según la invención para producir un textil con resistencia al agua duradera.

Uso de una composición líquida emulsionada según la invención según el método de aplicación según la invención para producir un textil repelente a la suciedad duradero frente a suciedad soluble en agua, por ejemplo vino, kétchup, café o tierra.

A lo largo de la memoria descriptiva, la palabra composición se ha utilizado para identificar una formulación para usarla en un método para obtener textiles que son hidrófugos y/o repelentes a la suciedad soluble en agua.

Antecedentes de la invención

Los acabados hidrófugos duraderos son revestimientos hidrófobos que se aplican a los textiles para hacerlos resistentes al agua. Sin embargo, a pesar de su nombre, los acabados hidrófugos más duraderos comerciales tienden a desaparecer a lo largo del tiempo y presentan una durabilidad muy baja en condiciones severas (p. ej., un procedimiento de lavado textil o en un medio ácido). Se han desarrollado varias invenciones con el fin de obtener textiles con propiedades hidrófugas. Sin embargo, los métodos conocidos producen textiles con baja resistencia al desgaste y durabilidad con los lavados y en cierta manera son difíciles de aplicar sobre el material. La razón para la inaceptable resistencia al lavado de los sistemas mencionados es la débil unión del agente hidrofobizante con las fibras textiles. Por lo tanto, para obtener repelencia al agua duradera en textiles, es fundamental que el revestimiento hidrófugo forme enlaces covalentes fuertes con las fibras, con el requisito adicional para ellos de que soporten las condiciones severas en, por ejemplo, las lavadoras domésticas o exteriores. Aunque sea obvio, la producción de estos enlaces no es un problema sencillo, ya que hay pocas, si es que hay alguna, composiciones hidrofobizantes (para el tratamiento p. ej. de tejidos celulósicos) que satisfagan los requisitos combinados de formación de enlaces covalentes que soporten condiciones de alcalinidad elevada (pH > 10) a altas temperaturas (≥ 40ºC), tiempos de aplicación de la formulación adecuados para la industria, coste aceptable y procedimiento de aplicación no peligroso; por no mencionar un impacto nulo o pequeño sobre el medioambiente.

Durante décadas, la aplicación de compuestos de flúor ha sido la vía de elección en la elaboración de p. ej. tela hidrófuga. El éxito de los fluorocarbonos se debe a su extrema hidrofobicidad y oleofobicidad, su tensión superficial extremadamente baja y su tendencia a permanecer sobre el textil. Pero a pesar de su efectividad probada, la aplicación de “fluorocarbonos” es sumamente polémica debido a su negativo impacto sobre el medioambiente y a estudios con animales que demuestran que los fluorocarbonos acumulados (en el cuerpo) pueden ser extremadamente peligrosos.

El potencial de los organosilanos (no fluorados), que son derivados de los silanos que contienen al menos un enlace carbono-silicio, para proporcionar repelencia al agua a las superficies se conoce desde hace algún tiempo. En particular, los denominados halogenuros de alcoxisilanos y silicio (que tienen al menos un resto hidrófobo y uno a

tres grupos hidrolizables alcoxi y halogenuro respectivamente) se han considerado durante mucho tiempo como candidatos potenciales para proporcionar repelencia al agua a las superficies que tienen grupos hidroxilo (p. ej. materiales que contienen celulosa). Este enfoque se basa en el conocimiento de que en presencia de agua los grupos reactivos (alcoxi/halogenuro) de los organosilanos se hidrolizan para formar grupos hidroxilo (OH). Estos grupos (en teoría) favorecen la adsorción de los silanos en la superficie que tiene grupos OH mediante un mecanismo de enlace de hidrógeno. Los silanos pueden unirse subsiguientemente de forma covalente a la superficie mediante un proceso de calentamiento que lleva a la liberación de agua.

Sin embargo, los organosilanos monoméricos hidrolizados son muy reactivos y se sabe que experimentan reacciones de condensación (en disolución), lo que lleva a la formación de estructuras poliméricas (y geles durante tiempos prolongados). Además, la elevada reactividad de los silanos mencionados (especialmente los halogenuros de silicio) hace necesaria que se tomen medidas extremadamente complejas (para asegurar condiciones sin agua "secas") para mantener los silanos en su forma reactiva, algo que hasta ahora ha sido considerado como demasiado complicado y no económico. Consecuentemente, hay muy pocas patentes disponibles que traten de la hidrofobización del textil con organosilanos (no fluorados). Incluso menos patentes destacan la lavabilidad/durabilidad resultante. De lo expuesto anteriormente, es evidente que los acabados hidrófugos duraderos no fluorados deben estar/permanecer firmemente unidos al sustrato, especialmente en condiciones de lavado "normales", antes de que puedan ser considerados como alternativas posibles para los "equivalentes fluorados". Es evidente además que el empleo de organosilanos no es una tarea fácil debido a su elevada reactividad, que hasta donde los inventores conocen hasta ahora, ha hecho que su aplicación sea inviable. Lo que tampoco es atractivo desde un punto de vista económico, medioambiental y práctico es el uso de disolventes orgánicos, tales como alcoholes, en la aplicación de organosilanos o fluorocarbonos. Además, la aplicación de organosilanos debe ser asequible, industrialmente factible y ser más respetuosa con el medioambiente que los procedimientos de "revestimiento con flúor" existentes. Adicionalmente, los disolventes peligrosos deben ser evitados y en su lugar se debe fomentar el uso de agua. El objetivo general al preparar una composición con base acuosa para hacer que un textil sea hidrófugo, es concebir un sistema en el que la reactividad del organosilano se mantenga durante un largo periodo de tiempo, haciendo que el uso y almacenamiento de dicha composición sea viable desde un punto de vista práctico, económico y medioambiental.

También es importante que el procedimiento sea más respetuoso con el medioambiente que los procedimientos con silano actuales que comprenden el uso de diferentes disolventes. También hay una necesidad de un revestimiento duradero que permanezca sobre el tejido después del lavado. Actualmente no hay ningún procedimiento de hidrofobización que satisfaga todos (o al menos la mayoría) de los requisitos indicados. Esta ha sido la motivación del trabajo que condujo a esta invención. En la parte siguiente de esta memoria, se presentará una composición de organosilano nueva junto con su procedimiento de aplicación que se cree que satisface los requisitos indicados.

Técnica anterior

En la solicitud de patente PCT/EP2011/050066, el inventor describe un método en el que se usan organosilanos para elaborar fibras celulósicas hidrófobas. En este procedimiento se pueden usar alcoholes o disolventes orgánicos. También se emplea un ácido fuerte de $pK_a < 1,0$ como catalizador que debe eliminarse después de que el material haya sido tratado con el fin de que la repelencia al agua sea buena. El uso de disolventes orgánicos y alcoholes junto con el uso de ácidos muy fuertes son inviables desde un punto de vista industrial tanto en términos de corrosión, aspectos de salud, inflamabilidad y riesgo de explosión y también en lo que respecta al efecto negativo producido por el ácido fuerte sobre las propiedades estéticas y mecánicas del material tratado. Adicionalmente, el ácido debe ser aclarado con el fin de que el efecto hidrófugo tenga lugar, lo no siempre es realizable dependiendo del material que haya sido tratado.

En la solicitud de patente US2009/206296, las composiciones de silano descritas comprenden un disolvente que se usa con el fin de disolver los componentes de la composición. Como se ha indicado anteriormente, el uso de disolventes orgánicos o alcoholes es inviable debido a la inflamabilidad, toxicidad, etc. desde un punto de vista industrial y de la salud. Adicionalmente, los bajos resultados de los ensayos de rociado junto con la falta de lavabilidad limitan su utilidad en la producción de textiles hidrófugos duraderos. El documento US2009/074971 describe una composición de organosilano antimicrobiana que se puede mezclar con una composición resistente al agua, pero no divulga el uso directo de organosilanos en una composición o método para tratar un textil con el fin de hacerle hidrófugo o repelente de la suciedad. El documento US500861 describe emulsiones de aminopolisiloxanos e hidrocarbilsilanos monovalentes con grupos funcionales hidrolizables para el tratamiento de fibras y tejidos. El documento US4648904 describe composiciones de alquilalcoxisilano útiles para elaborar superficies de mampostería hidrófugas, pero no orienta sobre el tratamiento de textiles o de otro material orgánico.

Otros documentos que muestran ejemplos de composiciones de silano y sus usos son: US5552476, JP2007100276, FR273505, US2007237901 y US4990377.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra los criterios para diferentes escalas usando el ensayo de rociado ISO 4920.

La figura 2 muestra un ejemplo según la invención mostrando las puntuaciones del ensayo de rociado ISO 4920 y se relaciona con el número de lavados.

Objetivos de la invención

Es un objetivo de la invención proporcionar un método respetuoso con el medioambiente y aplicable industrialmente para tratar un textil con el fin de obtener repelencia al agua duradera y/o repelencia a la suciedad soluble en agua.

Un objetivo adicional de la presente invención es un método de aplicación que comprende una composición con base de silano-agua, estable durante un largo periodo de tiempo, por medio de un sistema emulsionante adecuado, que contiene un catalizador que tiene un pKa que no interfiere de forma demasiado importante con la repelencia al agua ni con las propiedades estéticas y mecánicas del sustrato que ha sido tratado, que contiene un sistema emulsionante que emulsiona el organosilano de forma eficaz en agua sin interferir con la estabilidad de la composición de forma negativa o sin interferir con las propiedades estéticas o mecánicas ni reducir la reactividad del silano a lo largo del tiempo.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un método de este tipo que sea atractivo desde un punto de vista económico y medioambiental.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar medios para usar industrialmente el método y la formulación química en métodos actuales de producción de textiles.

Estos y otros objetivos, características y ventajas de la invención descrita en la presente memoria serán más evidentes a partir de su descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

Según la invención se describe un método para mejorar la repelencia al agua de textiles que comprende humedecer el materia en una composición líquida que comprende o consiste en un organosilano como agente hidrofobizante, un ácido que actúa como catalizador, un tensioactivo que actúa como emulsionante y agua como disolvente, secar y curar el material con base de fibra a una elevada temperatura y durante un tiempo suficiente para obtener la mejora deseada. Según la invención el uso del término textiles según la presente invención puede incluir textiles, telas o tejidos y pueden ser, según la presente invención, textiles naturales y/o sintéticos y/o textiles tejidos y/o no tejidos y sus mezclas. Los textiles pueden consistir en una red de fibras naturales y/o artificiales a menudo denominada hebra o hilo. El hilo se produce hilando fibras crudas de lana, lino, algodón u otro material para producir hebras largas. Los textiles se producen por trenzado, punto, ganchillo, anudado o presionado de las fibras juntas (fieltro).

Las palabras tejido y tela se pueden usar por ejemplo en el comercio textil en conjunto (tal como sastrería o confección) como sinónimo de textil. El textil se puede referir a cualquier material elaborado de fibras entrelazadas o textiles no tejidos. El tejido se refiere a cualquier material elaborado por trenzado, punto, extensión, ganchillo o unión que puede ser usado en la producción de otros productos (ropa, etc.). Tela puede ser usado como sinónimo de tejido, pero a menudo se refiere a una pieza terminada de tejido usada para un objetivo específico (p. ej., mantelería). El término textiles según la presente invención puede incluir todos los tipos diferentes de textiles descritos anteriormente. Los textiles según la invención puede elaborarse a partir de muchos tipos diferentes de materiales y fibras, por ejemplo animales (lana, seda, mohair, cachemira, pigora, camello, alpaca, llama, vicuña, guanaco, angora o quiviut, etc.), plantas (ramio, ortiga, algodoncillo, algodón, lino, yute o cáñamo), madera, p. ej. viscosa, etc.) , mineral (asbestos, fibra de vidrio, etc.) y sintéticos (nilón, elastano, poliéster, acrílico, poliamida, polipropileno, poliuretano y sus derivados, etc.) y con base de azúcar (fibra de maíz, fibra de coco, yuca, sisal o fibra de bambú (rayón), etc.) o fibras con base de proteínas de plantas (base de cacahuete y soja, base de quitina, base de caseína láctea, base de queratina o base de ácido poliláctico). El textil adecuado para el tratamiento según la presente invención es preferiblemente un textil lavable.

El método de aplicación de la disolución emulsionada o composición al textil según la invención puede ser empapando o sumergiendo o pulverizando o aplicando de otro modo la composición sobre el textil, por ejemplo usando un fular o un bastidor de tensado u otra máquina o por ejemplo manualmente.

La expresión impurezas inevitables según esta invención puede incluir por ejemplo pequeñas cantidades de productos químicos que son inevitables debido a que están presentes en pequeñas cantidades en los ingredientes añadidos.

El textil tratado usando el método de aplicación según la presente invención tiene una repelencia al agua duradera excelente, incluso después de lavar la prenda (con o sin detergente). La repelencia al agua después de tres lavados es superior a 3 según el ensayo de rociado ISO 4920 en el que el tejido se somete a una cantidad normalizada de agua que se pulveriza sobre el tejido imitando un aguacero.

El textil tratado también muestra una repelencia a la suciedad excelente, especialmente repelencia a la suciedad soluble en agua/hidrófila, por ejemplo, pero sin limitarse a ellas, a manchas de tierra o manchas de kétchup, café o vino o manchas solubles en agua.

La presente invención también incluye el uso de la disolución emulsionada para proporcionar un textil hidrófugo y/o repelente a la suciedad duradero.

La expresión proporcionar un textil resistente al agua o hidrófugo y/o repelente de la suciedad duradero en la presente aplicación significa que el textil es resistente al agua o hidrófugo y/o repelente de la suciedad también después de haber sido lavado 5 veces o más. Una cantidad suficiente de silano está unida covalentemente al textil revestido lo que significa que soporta las condiciones normales de lavado sin perder su repelencia al agua después de lavado.

La composición líquida emulsionada

La expresión disolución emulsionada o composición líquida emulsionada se usa para referirse a la disolución que se usa para tratar el textil con el fin de hacer que el textil sea resistente al agua y/o repelente de la suciedad duradero. Dicha composición líquida emulsionada según la invención comprende o consiste en un alquilalcoxisilano como agente hidrofobizante, un ácido que actúa como catalizador, un emulsionante y agua como disolvente. La composición líquida emulsionada según la invención comprende alquilalcoxisilanos que mantienen su reactividad también durante el almacenamiento de la composición líquida emulsionada formada según la invención. En un modo de realización, la composición líquida emulsionada según la invención puede almacenarse durante al menos 6 meses a temperatura ambiente sin que los alquilalcoxisilanos comprendidos pierdan su reactividad.

La composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o 12-30 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante/tensioactivo/espesante/estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua,

e impurezas inevitables.

Los ingredientes de la composición líquida según la invención pueden tener cualquier característica según las diferentes alternativas descritas a continuación:

Agente hidrofobizante:

El agente hidrofobizante usado con la invención se elige entre el grupo de alquilalcoxisilanos y puede tener cualquier característica según las diferentes alternativas descritas a continuación.

En un modo de realización, el grupo alcoxi del alquilalcoxisilano de la composición líquida según la invención se elige entre los grupos alcoxi que comprenden 1-4 átomos de carbono o que comprenden por ejemplo 2-3 átomos de carbono, o por ejemplo se eligen entre los grupos acetoxi, metoxi, etoxi, propoxi (por ejemplo n-propoxi, isopropoxi) o butoxi (por ejemplo n-butoxi, isobutoxi o terc-butoxi). En un modo de realización, el alquilalcoxisilano de elección en la composición preferida se elige entre el tipo de alquiltrialcoxisilanos, por ejemplo n-, iso o sus mezclas, de hexadeciltrimetoxisilano y octadeciltrimetoxisilano (ejemplos de hexadeciltrimetoxisilanos adecuados pueden ser uno que comprende cadenas carbonadas lineales o se denomina n-hexadeciltrimetoxisilano o un silano ramificado iso-hexadeciltrimetoxisilano, alternativamente una mezcla de silano ramificado y lineal es útil; hexadeciltrimetoxisilano, mezcla de isómeros). En otros modos de realización, el alquilalcoxisilano según la invención es un organosilano que comprende además un grupo alquilo con amonio cuaternario, tal como el cloruro de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, cloruro de dimetilhexadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio o compuestos relacionados que se diferencian en el anión. Por ejemplo, el cloruro puede ser intercambiado con bromuro, yoduro, acetato o similar. El dimetilo también puede ser remplazado por otro grupo alquilo tal como etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o fenilo.

En un modo de realización, la composición emulsionada comprende un alquilalcoxisilano con una cadena alquilo con un número de átomos de carbono superior a 10 pero igual o menor a 30 átomos de carbono. Dicha cadena alquilo del alquilalcoxisilano es, por ejemplo, una cadena carbonada lineal y saturada para permitir un mejor empaquetamiento de las cadenas en la interfaz del material celulósico, pero cadenas ramificadas, cíclicas y/o no saturadas también son concebibles según la invención. Según otros modos de realización, la composición emulsionada comprende un alquilalcoxisilano con una cadena alquilo con un número de átomos de carbono mayor que 10 pero igual o menor que 30, o por ejemplo con un número de átomos de carbono mayor que 12 pero menor que 30 o por ejemplo con una cadena alquilo con un número de átomos de carbono mayor que 16 y menor que 18.

En otro modo de realización, la composición emulsionada comprende un organosilano con una cadena alquilo que es lineal o cíclica con un número de átomos de carbono mayor que 10 pero igual o menor que 30, o por ejemplo con un número de átomos de carbono mayor que 12 y menor que 30 o por ejemplo con una cadena alquilo con un número de átomos de carbono mayor que 16 y menor que 18.

En un modo de realización del alquilalcoxisilano, dicho alquilo es un alquilo de C_{10}-C_{30} o alquilo de C_{12} a C_{18}, lineal o ramificado, saturado o insaturado, y el grupo alcoxi es un grupo acetoxi, metoxi, etoxi, propoxi (por ejemplo n-propoxi o isopropoxi) o butoxi (por ejemplo n-butoxi, isobutoxi o terc-butoxi).

Dicha cadena alquilo en el alquilalcoxisilano es preferiblemente lineal y saturada para permitir un mejor empaquetamiento de las cadenas en la interfaz del material celulósico, pero cadenas ramificadas, cíclicas y/o no saturadas también son concebibles. Más preferido es un alquiltrialcoxisilano en el que dicho alquilo es un alquilo de C_{12}-C_{18} lineal o ramificado. Lo más preferido es un alquiltrialcoxisilano en el que dicho alquilo es un alquilo de C_{16}-C_{18} lineal o ramificado, por ejemplo hexadeciltrimetoxisilano y/o octadeciltrimetoxisilano.

En un modo de realización preferido, la concentración del alquilalcoxisilano en la composición debe estar en el intervalo de 1-15% p/p o entre 2-10% p/p o entre 2-8% p/p o entre 4-8% p/p, por ejemplo 5-7,5% p/p en comparación con la cantidad total de composición, con el fin de proporcionar una excelente hidrofobicidad y estabilidad de la composición (durante el procedimiento de modificación de la fibra).

Catalizador ácido

El catalizador ácido comprendido en la composición emulsionada se elige entre un ácido de Brønsted o un ácido de Lewis. En un modo de realización, el catalizador ácido comprendido en la composición emulsionada según la invención se elige entre el tipo de ácidos que son fácilmente solubles en el agua disolvente, con los requisitos adicionales de pKa < 4, y siendo activo en el sistema durante el procedimiento de aplicación. Adicionalmente, el ácido elegido no debe interferir con el efecto de repelencia al agua del material después del tratamiento. En otro modo de realización, el pKa del catalizador ácido está entre 1,5-4,0 o entre 1,9-3,9. Un pKa del catalizado ácido por debajo de 1,9 puede llevar a la decoloración del textil pero todavía tiene un buen efecto de repelencia al agua y repelencia a la suciedad. El catalizador de elección en la formulación se elige entre el grupo de ácidos que son fácilmente solubles en agua. El catalizador debe tener un pKa < 4 y debe permanecer activo en el sistema durante el procedimiento de aplicación. En un modo de realización de la invención el ácido se elige entre un ácido orgánico. Los ejemplos de catalizadores ácidos que son útiles para estar comprendidos en la composición emulsionante son el ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido camforsulfónico, ácido málico, ácido maleico, ácido glioxílico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido pirúvico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, ácido láctico, ácido dihidroxifumárico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido glicólico y ácido oxálico. En un modo de realización de la invención, el ácido se elige entre un ácido orgánico que no sea tóxico. En un modo de realización preferido, la cantidad de catalizador es igual o inferior a 8% (p/p). En el modo de realización más preferido se usan catalizadores con pKa menor que 4 o pKa entre 1,9-3,9; la cantidad de catalizador ácido en la composición es entonces menor que 7% p/p o entre 1-7% p/p con respecto a la composición líquida emulsionada.

Emulsionante

El término emulsionante según la presente invención puede referirse también a un tensioactivo, un espesante o un estabilizante. Un emulsionante puede ser iónico o no iónico. El emulsionante se añade a la composición líquida emulsionada con el fin de emulsionar la composición líquida. El emulsionante se puede elegir para que no decolore el material textil elegido y/o no afecte la resistencia del textil. El emulsionante se puede elegir entre el tipo de tensioactivos que son emulsionantes no iónicos que tienen valores de BLH entre 7-41 y que tienen la capacidad de emulsionar el agente hidrofobizante y el catalizador ácido en agua. En un modo de realización según la invención el emulsionante es un tensioactivo con un valor de BLH entre 10-18 que puede ser usado junto con tensioactivos con valores de BLH entre 35-41. En un modo de realización, el emulsionante no afecta la reactividad del catalizador y el agente hidrofobizante. Según el modo de realización más preferido de la invención, se usan tensioactivos con BLH de 11-17 y/o 39-41.

En un modo de realización el emulsionante es un tensioactivo que tiene un valor de BLH de 1-41 elegido entre cualquiera o una combinación de cualquiera de: ácidos carboxílicos que tienen 9-20 átomos de carbono; ácidos benceno/aromático sulfónicos sustituidos alifáticamente que tienen al menos 6 átomos de carbono en los sustituyentes alifáticos; ácidos sulfónicos alifáticos que tienen al menos 6 átomos de carbono en los sustituyentes alifáticos; ácidos difenilétersulfónicos alifáticamente sustituidos que tienen al menos 6 átomos de carbono en los sustituyentes alifáticos; hidrógenosulfatos de alquilo que tienen al menos 6 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo; alquil- y alquilaril éter sulfatos que tienen al menos 6 átomos de carbono en el radical hidrófobo y 1 a 40 unidades de óxido de etileno (OE) y/o de óxido de propileno (OP); tauridas; ésteres y monoésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monohídricos o alquilfenoles que tienen 4 a 15 átomos de carbono, opcionalmente etoxilados con de 1 a 40 unidades de OE; y también sales de metales alcalinos y amonio de los ácidos mencionados; éster fosfórico parcial y sus sales de metal alcalino y amonio, particularmente fosfatos de alquilo y alquilarilo que tienen de 8 a 20 átomos de carbono en el radical orgánico; alquil éter y alquilaril éter fosfatos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y en el radical alquilarilo respectivamente y de 1 a 40 unidades de OE; sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias que tienen 8 a 24 átomos de carbono con ácido acético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos fosfóricos; sales de alquil- y alquilbencenoamonio cuaternarias, más particularmente aquellas cuya cadena alquilo tiene hasta 18 átomos de carbono, específicamente los halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos; alquil poliglicol éteres, preferiblemente aquellos que tienen de 3 a 40 unidades de OE y radicales alquilo de 8 a 20 átomos de carbono; alquilaril poliglicol éteres, preferiblemente aquellos

que tienen de 5 a 40 unidades de OE y de 8 a 20 átomos de carbono en los radicales alquilo y arilo; copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno (OE-OP), preferiblemente aquellos que tienen de 8 a 40 unidades de OE y/o OP; productos de adición de alquilaminas que tienen radicales alquilo de 8 a 22 átomos de carbono con óxido de etileno u óxido de propileno; alquilpoliglicósidos; sustancias naturales y sus derivados, tales como lecitina, lanolina, saponinas, celulosa; alquil éteres de celulosa y carboxialquilcelulosas; órgano(poli)siloxanos lineales que contienen grupos polares que contienen más particularmente los elementos O, N, C, S y P, más particularmente los que tienen grupos alcoxi que tienen hasta 24 átomos de carbono y/o hasta 40 grupos OE y/o OP; aminoácidos sustituidos con sustituyentes de cadena larga, tales como N-alquildi(aminoetil)glicina o sal del ácido N-alquil-2-aminopropiónico; betaínas, tal como las sales de N-(3-acilaminopropil)-N,N-dimetilamino que tienen un radical acilo de C8-C18 y betaínas de alquilimidazolio.

Como se sabe en la técnica, además de los compuestos anteriores, los ejemplos de estabilizantes también pueden incluir: cloruro de hidrógeno (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH). También pueden usarse tensioactivos no rehumectantes, térmicamente degradables o volátiles, en el baño de acabado repelente para maximizar las propiedades finales del sustrato tratado.

Agua

El agua está presente en la composición líquida emulsionada como disolvente, por ejemplo en cantidades de 80-97%.

En un modo de realización, el líquido emulsionado usado con la invención es un líquido concentrado que comprende cantidades de agua inferiores a, por ejemplo, 80% y se diluye para comprender 80-97% p/p de agua antes de usarlo.

Aminosiliconas

Para los objetivos de la presente invención, el término “aminosilicona” significa cualquier silicona que comprende al menos una función amina primaria, secundaria o terciaria o un grupo amonio cuaternario.

Las aminosiliconas que se pueden usar opcionalmente en la composición con repelencia al agua duradera según la presente invención para obtener suavidad y mejora de la durabilidad de la repelencia al agua se eligen entre:

a) Compuestos que corresponden a la fórmula (I) siguiente:

(R1)a(T)3.aSi[OSi(T)2]n[Osi(T)b(R1)2.b]mOSi(T)3.a(R1)a (I)

en la que :

- T es un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo, hidroxilo (-OH) o alquilo de C1-C8, y preferiblemente metilo, o un alcoxi de C1-C8, preferiblemente metoxi,
- a representa el número 0 o un número entero de 1 a 3, y preferiblemente 0,
- b representa 0 ó 1, y en particular 1,
- m y n son números tales que la suma (n+m) puede variar específicamente de 1 a 2.000 y en particular de 50 a 150, siendo posible para n representar un número de 0 a 1.999 y en particular de 49 a 149, y para m representar un número de 1 a 2.000 y en particular de 1 a 10,
- R_1 es un grupo monovalente de fórmula –CqH2qL en la que q es un número de 2 a 8 y L es un grupo amino opcionalmente cuaternizado elegido entre los siguientes grupos:

  $-N(R_2)-CH_2-CH_2-N(R_2)_2$,

  $-N(R_2)_2$,

  $-N+(R_2)_3Q-$,

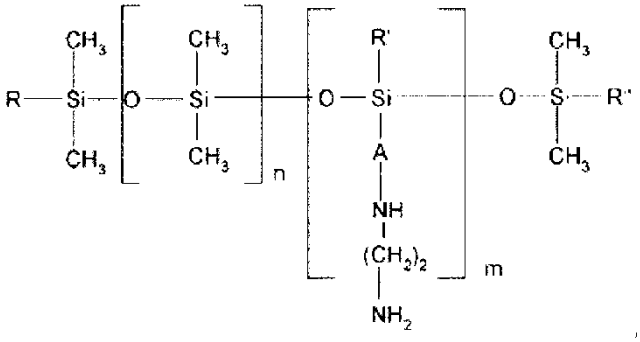
  $-N+(R_2)(H)_2Q-$,

  $-N+(R_2)_2HQ\backslash$,

  $-N(R_2)-CH_2-CH_2-N+(R_2)(H)_2Q\backslash$

  donde R_2 puede representar un átomo de hidrógeno, un fenilo, un bencilo o un grupo de base hidrocarbonada monovalente saturado, por ejemplo un grupo alquilo de C_1-C_{20} y Q” representa un ion halogenuro, por ejemplo fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

En particular, las aminosiliconas que corresponden con la definición de la fórmula (I) se eligen entre los compuestos que corresponden a la fórmula (II) siguiente:



(II)

en la que R, R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de C_1-C_4, preferiblemente CH_3; un grupo alcoxi de C_1-C_4, preferiblemente metoxi; o –OH; A representa un grupo alquileno de C_3-C_8 y preferiblemente de C_3-C_6, lineal o ramificado; m y n son números enteros dependientes del peso molecular y cuya suma es entre 1 y 2.000.

Según una primera posibilidad, R, R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo o hidroxilo de C_1-C_4, A representa un grupo alquileno de C_3 y m y n son tales que la masa molecular media en peso del compuesto está entre 5.000 y 500.000 aproximadamente. Los compuestos de este tipo se denominan en el diccionario de la CTFA "aminodimeticonas".

Según una segunda posibilidad, R, R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alcoxi o hidroxilo de C_1-C_4, al menos uno de los grupos R o R'' es un grupo alcoxi y A representa un grupo alquileno de C_3. La relación molar hidroxi/alcoxi está preferiblemente entre 0,2/1 y 0,4/1 y ventajosamente es igual a 0,3/1. Además, m y n son tales que la masa molecular media en peso del compuesto está entre 2.000 y 10^6. Más particularmente, n está entre 0 y 999 y m está entre 1 y 1.000, estando la suma de n y m entre 1 y 1.000.

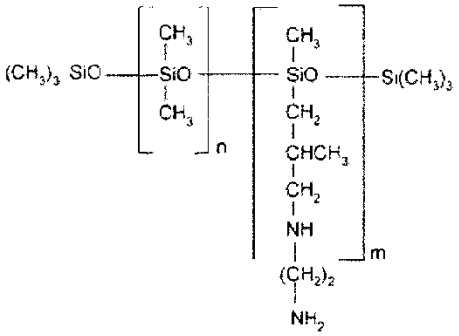
En esta categoría de compuestos se puede hacer mención, entre otros, al producto Belsil® ADM 652 vendido por la compañía Wacker.

Según una tercera posibilidad, R y R'', que son diferentes, representan cada uno un grupo alcoxi o hidroxilo de C_1-C_4, siendo al menos uno de los grupos R o R'' un grupo alcoxi, representando R' un grupo metilo y representando A un grupo alquileno de C_3. La relación molar hidroxi/alcoxi está preferiblemente entre 1/0,8 y 1/1,1 y ventajosamente es igual a 1/0,95. Además, m y n son tales que la masa molecular media en peso del compuesto está entre 2.000 y 200.000. Más particularmente, n está entre 0 y 999 y m está entre 1 y 1.000, estando la suma de n y m entre 1 y 1.000.

Más particularmente, se puede mencionar el producto Fluid WR® 1300 comercializado por la compañía Wacker.

Nótese que la masa molecular de estas siliconas se determina por cromatografía de permeación en gel (temperatura ambiente, patrón de poliestireno; columnas μ styragem; eluyente THF; caudal de 1 mm/minuto; se inyectan 200 μL de una disolución que contiene 0,5% en peso de silicona en THF y se realiza la detección por refractometría y UV-metría).

Un producto correspondiente a la definición de la fórmula (I) es en particular el polímero denominado en el diccionario de la CTFA como "trimetilsililamodimeticona" que corresponde a la fórmula (III) siguiente:

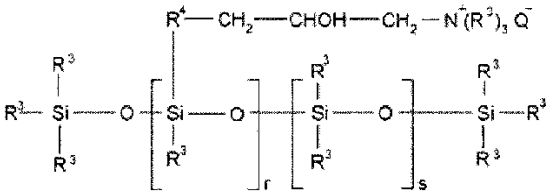


(III)

en la que n y m tienen los significados dados anteriormente según la fórmula (I).

Dichos compuestos se describen por ejemplo en la patente EP 95238. Un compuesto de fórmula (III) se comercializa, por ejemplo con la denominación Q2-8220 por la compañía OSI.

(b) Los compuestos que se corresponden a la fórmula (IV) siguiente:



(IV)

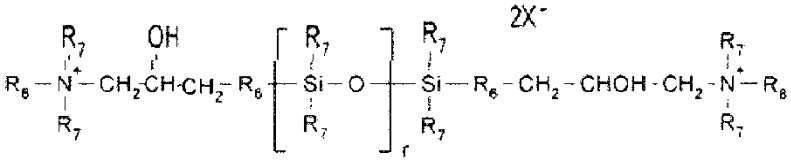
en la que:

- R^3 representa un radical con base hidrocarbonada de C_1-C_{18} monovalente, y en particular un grupo alquilo de C_1-C_{18} o alquenilo de C_2-C_{18}, por ejemplo metilo,
- R^4 representa un grupo con base hidrocarbonada divalente, en concreto un grupo alquileno de C_1-C_{18} o un grupo divalente de C_1-C_{18} y por ejemplo un grupo alquilenoxi de C_1-C_8,
- Q'' es un ion halogenuro, en particular cloruro,
- r representa un valor estadístico medio de 2 a 20 y en particular de 2 a 8,
- s representa un valor estadístico medio de 20 a 200 y en particular de 20 a 50.

Dichos compuestos se describen más particularmente en la patente US 4185087.

Un compuesto que entra en esta clase es el producto comercializado por la compañía Union Carbide con el nombre Ucar Silicone ALE 56.

c) Las siliconas de amonio cuaternario de fórmula (V):



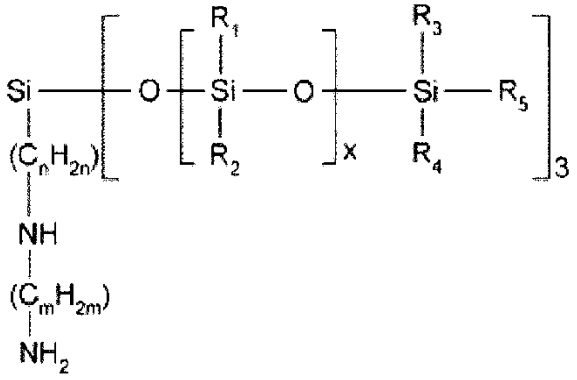
(V)

en las que:

- R_7, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo de base hidrocarbonada monovalente que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, y en particular un grupo alquilo de C_1-C_{18}, un grupo alquenilo de C_2-C_{18} o un anillo que comprende 5 ó 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo;
- R_6 representa un grupo de base hidrocarbonada divalente, especialmente un grupo alquileno de C_1-C_{18}, o un grupo alquilenoxi de C_1-C_{18} divalente, y por ejemplo de C_1-C_8, unido al Si mediante un enlace de silicio-carbono (SiC);
- R_8, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo de base hidrocarbonada monovalente que contiene 1 a 18 átomos de carbono, y en particular un grupo alquilo de C_1-C_{18}, un grupo alquenilo de C_2-C_{18} o un grupo $–R_6$-$NHCOR_7$;
- X^- es un anión tal como un ion halogenuro, especialmente cloruro, o una sal de ácido orgánico (acetato, etc.);
- r representa un valor estadístico medio de 2 a 200 y en particular de 5 a 100.

Estas siliconas se describen por ejemplo en la solicitud de patente EP-A-0530974.

d) Las aminosiliconas de fórmula (VI) siguiente:



(VI)

en la que:

- R_1, R_2, R_3 y R_4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de C_1-C_4 o un grupo fenilo,
- R_5 representa un radical alquilo de C_1-C_4 o un grupo hidroxilo,
- n es un número entero que varía de 1 a 5,
- m es un número entero que varía de 1 a 5, y
- x se elige de forma que el índice de amina está entre 0,01 y 1 meq/g.

Cuando se utilizan estos compuestos, un modo de realización particularmente ventajoso implica su uso combinado con tensioactivos catiónicos y/o no iónicos.

A modo de ejemplo, se puede utilizar el producto comercializado con la denominación Cationic Emulsion DC 939 por la sociedad Dow Corning, un tensioactivo catiónico, principalmente cloruro de trimetilcetilamonio y un tensioactivo no iónico de fórmula: $C_{13}H_{27}$-$(OC_2H_4)_{12}$-OH, conocido con la denominación de la CTFA de Trideceth-12.

Otro producto comercial que se puede utilizar según la invención es el producto comercializado con la denominación Dow Corning Q27224 por la compañía Dow Corning, que comprende, en combinación, la trimetilsililamodimeticona de fórmula (II) descrita anteriormente, el tensioactivo no iónico anterior de fórmula: C_8H_{17}-C_6H_4-$(OCH_2CH_2)_{40}$-OH, conocido con la denominación de la CTFA de octoxynol-40, un segundo tensioactivo no iónico de fórmula: $C_{12}H_{25}$-$(OCH_2CH_2)_6$-OH, conocido con la denominación de la CTFA de isolaureth-6, y propilenglicol.

Las aminosiliconas están presentes en la composición en la cantidad de 0,1-10% p/p, especialmente en una cantidad de 0,1-5% p/p.

Método de aplicación de la composición líquida sobre un textil

Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para mejorar la repelencia al agua de un textil y/o su capacidad para repeler la suciedad soluble en agua, que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición líquida emulsionada sobre un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o por ejemplo 12-30 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante o espesante o tensioactivo o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua,

e impurezas inevitables,

b) opcionalmente, ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

c) secar el textil tratado hasta que esté seco;

d) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC;

e) eliminar el residuo de formulación sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y a continuación volver a secar.

En un modo de realización, la presente invención se refiere a un método para mejorar la repelencia al agua de un textil que comprende:

Un método de aplicación para proporcionar un textil hidrófugo duradero y/o repelente a la suciedad soluble en agua, que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición líquida emulsionada con un pH de 1,8-4,3 sobre un textil, donde dicha emulsión se puede almacenar como emulsión sin separase en fases y que consiste en:

- agua, 80-97% (p/p) de la cantidad total de composición líquida emulsionada.
- trialquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 12-16 átomos de carbono y las cadenas alcoxi tienen una cadena carbonada de 1-3 átomos de carbono y donde dicho alcoxialquilsilano está presente en una cantidad de 2-8% p/p de la cantidad total de la composición líquida emulsionada.
- al menos un emulsionante o una combinación de emulsionantes en una cantidad de 0,9-1,1% p/p de la cantidad total de la composición líquida emulsionada.
- un catalizador ácido orgánico soluble en agua de pKa < 4.
  E impurezas inevitables

f) opcionalmente, ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

g) secar el textil tratado hasta que esté seco;

h) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC;

i) eliminar el residuo de la composición sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y a continuación volver a secar.

El método de la invención se puede incorporar usando un fular estándar, una máquina de impregnación o máquinas de aplicación de líquidos similares en un procedimiento de producción textil, o un procedimiento de pulverización, revestimiento o impregnación por vacío y presión.

Según un método adicional de la invención la suavidad y durabilidad y la repelencia al agua mejorada se obtiene mediante las etapas:

a) aplicar una composición líquida emulsionada sobre un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o por ejemplo 12-30 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante o espesante o tensioactivo o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua,

  e impurezas inevitables

b) opcionalmente añadir a la composición aminosiliconas para proporcionar suavidad y mejorar de la repelencia al agua;

c) opcionalmente, ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

d) secar el textil tratado hasta que esté seco;

e) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC;

f) eliminar el residuo de la formulación sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y a

continuación volver a secar.

El material textil puede ponerse en contacto con la composición de silanización de cualquier forma adecuada, tal como inmersión, fulardado, aplicación mediante rodillos o brocha, revestimiento y pulverización. La composición de silanización puede ponerse en contacto con el material textil de tal manera que el material humedezca (remoje) totalmente o solo humedezca el material hasta una profundidad deseada desde la cara del material a la que se aplica.

Según el método de la invención, el secado se continúa hasta que el tejido está esencialmente seco, es decir, tiene un contenido de agua por debajo de 5% en peso e incluso por debajo de 2% en peso. En esta solicitud, "secado" incluye la evaporación del agua; "esencialmente seco" significa esencialmente desprovisto de agua.

Una característica importante del método de la invención es la temperatura de curado que es al menos 100ºC, preferiblemente al menos 120ºC, más preferida al menos 140ºC o 150ºC, e incluso hasta 200ºC. La temperatura de curado según la presente invención está entre 100-200ºC o entre 130-180ºC. El tiempo de curado es, de forma aproximada, inversamente proporcional a la temperatura de curado. Por lo tanto, el curado a elevadas temperaturas se puede realizar en un tiempo correspondientemente menor, tal como en unos pocos minutos o en aproximadamente de 1 minuto a 3 minutos en un horno precalentado a una temperatura entre 150ºC a 200ºC. Un experto en la técnica se dará cuenta de que la convección del aire durante el secado, el grosor y la densidad del material textil y otros parámetros físicos del material, influirán en el tiempo de curado a una temperatura de secado dada.

Usos de la composición líquida emulsionada

La presente invención también incluye el uso de la composición líquida emulsionada según la elaboración para elaborar un textil con resistencia al agua duradera y también el uso de un textil tratado usando el método de aplicación según la presente invención para elaborar un textil repelente a la suciedad duradero dirigido a la repelencia a la suciedad soluble en agua, por ejemplo, pero sin limitarse a ellas, manchas de tierra o manchas de kétchup, café o vino o manchas solubles en agua.

Descripción de los modos de realización preferidos

Materiales

Ácido málico, ácido acético, ácido cítrico, ácido glioxílico, ácido pirúvico y ácido maleico, Sigma Aldrich.

$NaHCO_3$, Sigma Aldrich.

Tegosoft PC 41 (ésteres de poliglicerol de ácido cáprico BLH ~ 14), Evonik Industries AG.

Hexadeciltrimetoxisilano (KH580), Zhejiang Feidian Chemical Co., Ltd.

Lutensol TO7 (etoxilatos de iso-alcohol de C13 saturados) BLH ~ 12, Lutensol TO5 (etoxilatos de iso-alcohol C13 saturados) BLH ~ 10,5 y Dehydol LS3N (alcohol graso de C12-C14 etoxilado) BLH ~ 12, BASF Corp.

Ethoquad C/25 (cloruro de cocoalquilmetil[polioxietileno (15)]-amonio BLH ~ 30, AkzoNobel Chemicals Ltd.

Brij S2 (etoxi (2) estearil éter) BLH ~ 4,9, Croda Corp.

Isooctiltrimetoxisilano, n-octadeciltrimetoxisilano y n-dodeciltrimetoxisilano, ABCR GmbH & Co KG.

n-Propiltrimetoxisilano, Alfa Aesar GmbH & Co KG.

Dispositivo de dispersión digital IKA Ultra Turrax T25 con elemento de dispersión S25 N-25G/1713300, elaborado por IKA-Werke GmbH & Co. KG.

Horno Fermaks TS 8136.

pH-metro Phenomenal pH 1000H, VWR int. LLC.

ASE5020 es una macroemulsión de una aminosilicona reactiva comercializada por Flexichem Pty Ltd.

Métodos normalizados usados

Determinación de la resistencia al mojado superficial (ensayo de rociado) de tejidos: Norma Europea EN 24.920 (ISO 4920:1981). Principio: se pulveriza una cantidad especificada de agua sobre una muestra textil montada sobre un anillo. La muestra se dispone en un ángulo de 45º con respecto a la boquilla. El centro de la boquilla normalizada se dispone a una distancia dada por encima del centro de la muestra. Se rellena una cantidad dada de agua en un recipiente dispuesto por encima de la boquilla y en comunicación con ella. El grado de rociado se determina visualmente y/o fotográficamente. La escala de grado de rociado escalonada de ISO 1-5 corresponde a que 50-

100% de la muestra ha soportado la mojadura.

La correlación de la escala es 100% (ISO -5), 97,5% (ISO -5), 92,5% (ISO +4), 90% (ISO 4), 87,5% (ISO -4), 82,5% (ISO +3), 80% (ISO 3), 77,5% (ISO -3), 72,5% (ISO +2), 70% (ISO 2), 66,67% (ISO -2), 56,67% (ISO +1), 50% (ISO 1) de la muestra que ha soportado la mojadura (véase la figura 1 para un ejemplo ilustrativo de ISO 5-1).

Los tejidos se aclararon en un programa de aclarado con agua en una lavadora antes de la evaluación.

El secado de los tejidos se realizó en un horno Fermaks TS 8136 precalentado a 150ºC durante 5 minutos.

Se evaluaron las propiedades de repelencia al agua del textil tratado antes y después del lavado a máquina con una disolución acuosa de un detergente B con referencia IEC (temperatura de lavado 40ºC/duración aproximadamente 90 minutos) ensayando el textil con los ensayos normalizados SS-EN 24.920.

Estos ejemplos pretenden ilustrar la invención para los expertos en la técnica y no deben ser interpretados como limitantes del alcance de la invención expuesto en las reivindicaciones. Todos los porcentajes en estos ejemplos son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Método general para composiciones de emulsión usadas en los experimentos. Emulsiones con diferentes valores de pH

En un vaso de precipitado se pusieron 1% p/p de emulsionante, 5% p/p de agente hidrofobizante y 50% p/p de “agua a” de la cantidad total de disolución emulsionante y se homogeneizó la mezcla a 10.000 rpm durante 15 minutos usando un dispositivo de dispersión digital IKA Ultra Turrax T25 con el elemento dispersante S25 N-25G/1713300 (elaborado por IKA-Werke GmgH & Co. KG). A continuación se disolvió la cantidad especificada en % p/p de catalizador ácido en una cantidad de % p/p de “agua b” (véase la tabla 1) y se añadió con homogeneización a la mezcla de agente hidrofobizante preparada anteriormente. La mezcla se homogeneizo a 10.000 rpm durante 15 minutos para obtener la emulsión deseada.

El contenido de la cantidad de “agua b” se calcula después de decidir la cantidad de ácido. El contenido de ácido puede variar (se mide el pH y debe estar entre pH 1,9-4). El contenido de “agua b” se añade después de añadir el ácido para alcanzar el 100% p/p del peso total de la emulsión (mayor cantidad de ácido, menor contenido de “agua b” añadido).

Cuando sea aplicable, la emulsión se neutralizó mezclando la cantidad especificada en % p/p de hidrógenocarbonato de sodio según la tabla 1.

A continuación se mostrarán ahora ejemplos de la invención junto con ejemplos comparativos:

Los ejemplos según la invención incluidos a continuación pretenden ser modelos e ilustrativos, no limitantes del alcance.

Tabla 1. Preparación de las composiciones con diferentes valores de pH

Exp. 1	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); 7 g de ácido málico (3,5% p/p), 10 g de KH580 (5% p/p), "agua a" = 100 g, "agua b" = 81 g. pH: 2,137. (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)
Exp. 2	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); 2,5 g de ácido málico (1,25% p/p), 10 g de KH580 (5% p/p), H_2O a = 100 g, H_2O b = 85,5 g. pH: 2,359 (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)
Exp. 3 Comp.	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); sin ácido, 10 g de KH580 (5% p/p), H_2O a = 100 g, H_2O b = 88 g. pH: 4,222 (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)
Exp. 4	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); 12 g de ácido málico (6% p/p), 10 g de KH580 (5% p/p), H_2O a = 100 g, H_2O b = 76 g. pH: 1,96 (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)
Exp. 5 Comp.	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); 7 g de ácido málico (3,5% p/p), 10 g de KH580 (5% p/p), H_2O a = 100 g, H_2O b = 81 g. pH: 2,137 a los que después se añadieron 6,5 g de $NaHCO_3$ para obtener un pH: 4,782. (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)
Exp. 6 Comp.	2 g de Tegosoft PC 41 (1% p/p); 7 g de ácido málico (3,5% p/p), 10 g de KH580 (5% p/p), H_2O a = 100 g, H_2O b = 81 g. pH: 2,137 a los que después se añadieron 8,5 g de $NaHCO_3$ para obtener un pH: 7,022. (Cantidad total de composición líquida emulsionada = 200 g)

Los valores de pH se midieron usando un pH-metro Phenomenal pH 1000H (VWR int. LLC) a una temperatura de 23ºC y una humedad relativa HR de 50%. El pH-metro se calibró con dos puntos (pH 4 y 7) antes de las medidas. Los Exp. 1-4 son según la invención

Las emulsiones se aplicaron a piezas que medían 20x20 cm de tejido de poliéster: algodón 65:35 (tejedura de raso,

187 g/m^2) mediante un procedimiento que comprende inmersión en la emulsión, escurrido (retención de humedad de aproximadamente 80% del tejido seco), calentamiento y aclarado con agua, véase la tabla 2. El grado de repelencia al agua se determinó según la norma SS-EN 24.920, véase la tabla 3.

Tabla 2. Retención de humedad del textil (usando las emulsiones descritas en al tabla 1).

Emulsión	Peso del tejido sin tratar (g)	Peso del tejido húmedo (g) (% de retención de humedad)
Exp 1:	6,722	12,01 (78,7%)
Exp 2:	6,832	12,20 (78,6%)
Exp 3:	6,857	11,88 (73,3%)
Exp 4:	7,298	13,35 (82,9%)
Exp. 5 comparativo:	6,984	12,63 (80,8%)
Exp. 6 comparativo:	7,916	14,53 (83,6%)

Según los resultados mostrados en la tabla 3, se puede observar claramente que el mejor efecto de hidrofobización se obtiene usando emulsiones con bajo pH o un pH por debajo de 4,3. Sin embargo, usar un pH demasiado bajo (pH por debajo de 2) producirá cierta decoloración del tejido, lo mismo que en el caso en el que el pH sea demasiado elevado (pH superior a 4), esto también producirá bajas puntuaciones en el ensayo de rociado, es decir % de la muestra que ha soportado la humectación.

Tabla 3. Textil tratado con emulsiones según la tabla 1 y 2 según el método de aplicación según la invención

La tabla 3 muestra diferentes ensayos de rociado ISO 4920 = valores (5-1) después de lavado 1-5.

Tejido	**Emulsión Nº pH**	**Antes de aclarado**	**Aclarado con H_2O**	**Lavado 1**	**Lavado 2**	**Lavado 3**	**Lavado 4**	**Lavado 5**	**Comentarios sobre los tejidos tratados**
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. 1 pH: 2,137	1	5	+4	+4	4	+3(4)	+3(+4)	Decoloración: No **Muy ligera** Ligeramente Fuertemente descolorido
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. 2 pH: 2,359	1	+4	4	+4	4	3(+3/-4)	3(-4)	Decoloración: No **Muy ligera** Ligeramente Fuertemente descolorido
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. Comp. 3 pH: 4,222	0	0	-	-	-	-	-	Decoloración: **No** **Muy ligera** Ligeramente Fuertemente descolorido
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. 4 pH: 1,96	1	5	5	+4	-4	-3(+3)	- 3(+3/-4)	Decoloración: No Muy ligera **Ligeramente** Fuertemente descolorido
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. Comp. 5 pH: 4,782	0-1	1	-	-	-	-	-	Decoloración: **No** **Muy ligera** Ligeramente Fuertemente descolorido
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Exp. Comp. 6 pH: 7,022	0-1	3/+3	2	+1	+1	1(1)	1(+1)	Decoloración: No Muy ligera Ligeramente **Fuertemente descolorido**

Los valores entre paréntesis indican la puntuación del ensayo de rociado después de planchado. Parámetros: curado 5 minutos/150ºC; lavado 40ºC/90 minutos. Secado entre lavados 150ºC/15 minutos. Valores omitidos (-) son debido a puntuaciones del ensayo de rociado demasiado bajas. La tabla 3 muestra los datos experimentales de las emulsiones descritas en la tabla 2.

Tabla 4. Diferentes emulsionantes

Se prepararon emulsiones (tabla 4) según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y se usaron de la misma forma para tratar piezas de 20x20 cm de tejido de poliéster:algodón 65:35, véase la tabla 5. Los Exp. 7, 8 y el Exp. 1 son todos ejemplos según la presente invención.

Tabla 4. Ejemplos de disoluciones emulsionantes según la invención con diferentes emulsionantes

Exp 7: Lutensol TO7 (0,4% p/p), Lutensol TO5 (0,6% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (5% p/p) y H_2O (90,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 40,5% p/p). "agua b". (100-0,4-0,6-3,5-5 = 90,5% p/p de H_2O)

Exp 8: Dehydol LS3N (0,1% p/p), Ethoquad C/25 (0,5% p/p), Brij S2 (0,5% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (5% p/p) y H_2O (90,4% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 40,4% p/p). "agua b". (100-0,1-0,5-0,5-3,5-5 = 90,4% p/p de H_2O

Exp 1: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (5% p/p) y H_2O (90,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 40,5% p/p). "agua b". (90,5% p/p de H_2O).

Tabla 5. Retención de humedad del textil (usando las emulsiones descritas en la tabla 4)

Emulsión	Peso del tejido sin tratar (g)	Peso del tejido húmedo (g) (% de retención de humedad)
7	6,973	12,48 (79%)
8	7,135	12,88 (80,5%)
1	7,103	12,48 (75,7%)

Los resultados en la tabla 6 (usando las emulsiones de la tabla 4) demuestran que la elección de emulsionante tiene un papel menor en el resultado de la hidrofobicidad del tejido tratado y su durabilidad en el tejido cuando se somete a lavado en máquina usando detergente a 40ºC.

Tabla 6. Textil tratado con emulsiones según las tablas 4 y 5 según el método de aplicación según la invención

La tabla 6 muestra diferentes ensayos de rociado ISO 4920 = valores (5-1) después de lavado 1-5.

Tejido	Emulsión	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3	Lavado 4	Lavado 5	Parámetros
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	7	0	+4	-5	-5	5	5	+4	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	8	2	3	+4/-5	-5	5	5	5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	1	1	-5	-5	-5	5	-5	5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Tabla 7. Temperatura y diferente tiempo de curado

Se usó la emulsión 1 (Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (5% p/p) y el resto H_2O) para tratar el tejido de poliéster:algodón 65:35 (tabla 7) usando diferentes temperaturas y tiempos de curado. Los resultados se resumen en la tabla 8 y muestran que un tiempo de curado más largo mejorará la durabilidad y la hidrofobicidad del tejido tratado. Para los expertos en la técnica será obvio que una temperatura de curado baja requiere un tiempo de curado largo y que una temperatura de curado elevada requiere un tiempo de curado corto, compárense las tablas 7 y 8 y la figura 1.

Tabla 7. Retención de humedad del textil (usando las emulsiones descritas en la tabla 1, Exp. 1, efecto comparativo de diferentes tiempos de curado para la misma emulsión.

Emulsión	Peso del tejido sin tratar (g)	Peso del tejido húmedo (g) (% de retención de humedad)	Tiempo/temperatura de curado
Véase Exp. 1, tabla 1	7,229	12,98 (79,6%)	20 min/100°C
Véase Exp. 1, tabla 1	7,284	13 (78,5%)	5 min/100°C

Tabla 8. Textil tratado con emulsiones según las tablas 1 y 7 según el método de aplicación según la invención.

La tabla 8 muestra diferentes ensayos ISO 4920 = valores (5-1) después de lavado 1-5.

Tejido	Emulsión	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3	Lavado 4	Lavado 5	Parámetros del método de aplicación
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	1	0	+4	-5	+4/-5	+4	+3/-4	+3/-4	**Curado 20 min/100°C** Lavado 40°C/90 min: Secado 150ºC/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	1	0	+2/3	3	+3	+3/-4	+3	3	**Curado 5 min/100°C** Lavado 40°C/90 min: Secado 150ºC/5 min

Tabla 9. Uso de alcoxisilanos con diferente longitud de cadena

Con el fin de evaluar la efectividad del agente hidrofobizante, se prepararon varias emulsiones según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 empleando diferente longitud de la cadena alquilo en el resto alcoxisilano, véase la tabla 9. Se usaron subsiguientemente de la misma manera previamente descrita para hidrofobizar poliéster:algodón 65:35. Se muestra claramente que una mayor cadena alquilo del alcoxisilano favorecerá la hidrofobicidad duradera del tejido tratado. Los resultados se resumen en las tablas 10 y 11.

Tabla 9. Emulsiones que contienen diferentes tipos de alquilalcoxisilanos.

Exp. 9 Comp.: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), isooctiltrimetoxisilano (5% p/p) y resto H_2O, (C8)

Exp. 10: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), n-octadeciltrimetoxisilano (5% p/p) y resto H_2O, (C18)

Exp. 11: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), n-dodeciltrimetoxisilano (5% p/p) y resto H_2O, (C12)

Exp 12 Comp.: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), n-propiltrimetoxisilano (5% p/p) y resto H_2O, C(3)

Exp. 1: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (5% p/p) y resto H_2O, (C16)

Los Exp. 10, 11 y 1 son según la invención. Los Exp. 9 y 12 son ejemplos comparativos.

Tabla 10. Retención de agua del textil (usando las emulsiones descritas en la tabla 9)

Emulsión	Peso del tejido sin tratar (g)	Peso del tejido húmedo (g) (% de retención de humedad)
Exp. 9:	7,095	12,7 (79%)
Exp. 10:	7,268	13 (78,9%)
Exp. 11:	7,163	12,6 (75,9%)
Exp. 12:	7,206	12,8 (77,6%)
Exp. 1:	7,103	12,48 (75,7%)

Tabla 11. Textil tratado con emulsiones según la tabla 9 y 10 según el método de aplicación según la invención

Tejido	Emulsión	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3	Lavado 4	Lavado 5	Parámetros del método de aplicación
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	9	1	1	1		-	-	-	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	10	1	-5/+4	+4/-5	5	5	5	-5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	11	1	1	1	-	-	-	-	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	12	0	1	1		-	-	-	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	1	1	-5	-5	-5	5	-5	5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Uso de diferentes tipos de ácidos y prestaciones de emulsiones en diferentes tejidos

Se elaboraron emulsiones que contenían otros ácidos distintos del ácido málico y cantidades diferentes de emulsionante y silano usando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, véase la tabla 13. Se sometieron piezas de 20x20 cm de diferentes tipos de tejido a las emulsiones como se ha descrito previamente, se curaron, se aclararon, se lavaron y se realizó el ensayo de rociado, véanse las tablas 12-15 para un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 12

Tejido	Emulsión	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3	Lavado 4	Lavado 5	Parámetros del método de aplicación
Tejedura de raso PE:C 65:35, blanco	Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido acético (20% p/p), KH580 (5% p/p) y resto H_2O.	0	2	2	-	-	-	-	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Tabla 13. Emulsiones que contienen diferentes tipos de alquilalcoxisilanos

Exp. 13: Tegosoft PC 41 (0,7% p/p), ácido málico (3,5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (5% p/p) y H_2O (90,8% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 40,8% p/p),

Exp. 14: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido cítrico (2,5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (5% p/p) y H_2O (91,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 41,5% p/p),

Exp. 15: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido maleico (1,5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (5% p/p) y H_2O (92,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 42,5% p/p),

Exp. 16: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido glioxílico (5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (7% p/p) y H_2O (87,% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 37% p/p),

Exp. 17: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (7% p/p) y H_2O (88,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 38,5% p/p),

Exp. 18: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido pirúvico (1,75% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (3,5% p/p) y H_2O (93,75% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 43,75% p/p),

Exp. 19: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido cítrico (2,5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (7% p/p) y H_2O (89,5% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 39,5% p/p),

Exp. 20: Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (5% p/p), hexadeciltrimetoxisilano (5% p/p) y H_2O (89% p/p) (agua a 50% p/p, agua b 39% p/p).

Tabla 14.

Tejido	Emulsión (véanse las tablas 13 y 9)	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 5	Parámetros del método de aplicación
100% CO raso 132 g/m^2 blanco	Exp. 13	1	5	-5	+3	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
100% CO raso 132 g/m2 blanco	Exp. 14	1	5	4	-3	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
100% CO raso 132 g/m^2 blanco	Exp. 15	3	-5	-5	3	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Spandex:nilón 10:90 negro	Exp. 16	1	5	5	5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Spandex:nilón 10:90 negro	Exp. 17	+2	+4	5	-5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Spandex:nilón 10:90 negro	Exp. 18	+2	-5	+4	3	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Spandex:nilón 10:90 negro	Exp. 19	1	-4	-4	4	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Nilón:spandex 80:20 blanco	Exp. 17	1	4	4-	4	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Nilón:spandex 80:20 blanco	Exp. 19	1	4	4+	4+	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
Ligamento tafetán 100% poliéster blanco	Exp. 20	4	5	5	5	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
100% Nilón marrón	Exp. 1	1	5	5	4	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min
100% Algodón blanco raso 145 g/m^2	Exp. 20	1	5	5	+3	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Tabla 15

La tabla 15 muestra el tratamiento (usando la emulsión del Exp. 1) del tejido de poliéster reciclado con la emulsión 1 y subsiguiente lavado (20 veces) con las puntuaciones del ensayo de rociado.

Tejido	Emulsión	Antes de aclarado	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 10	Lavado 20	Parámetros del método de aplicación
Tejido de poliéster reciclado blanco	Exp.1 5% KH580 3,5% ácido málico 1 % Tegosoft 41 en H_2O.	+1	+4	4	4	-4	Curado 150°C/5 min Lavado 40°C/90 min Secado 150°C/5 min

Parámetros de aplicación relevantes industrialmente

En un experimento de aumento de escala (fig 2) usando la emulsión 1 (que contiene Tegosoft PC 41 (1% p/p); ácido málico (3,5% p/p), KH580 (7,5% p/p), ("agua a" 50% p/p y "agua b" (40,5% p/p)) se aplicó a un tejido de poliéster:algodón 65:35 (tejedura de raso blanca, 187 g/m^2) usando una máquina de impregnación, un bastidor de tensado y un horno de secado/curado. El tejido se montó subsiguientemente en una máquina de teñido a chorro y se aclaró con agua (18 minutos a 7ºC y secado a 170ºC durante 4 minutos), a continuación se secó en un bastidor de tensado acoplado con un horno de secado.

Los parámetros usados fueron: retención de humedad: 50%, tiempo y temperatura de curado: 2 min/170ºC y tiempo y temperatura de secado después de aclarar: 2 min/170ºC.

La figura 2 resume los resultados obtenidos en el ensayo de rociado ISO 4920.

Ensayo de manchado

Se realizó un ensayo de manchado basado en un método de ensayo mostrado a continuación que incluye manchas de vino, café y kétchup. Se usaron los siguientes líquidos para de manchado: café instantáneo (4 g de Nescafé Lyx en 100 mL de agua hirviendo), vino tinto (12,5% de alcohol), kétchup Heinz y nieve sucia fundida de los laterales de autopistas de Estocolmo en Suecia.

Los materiales usado fueron una tejedura de raso blanco (65% poliéster/35% algodón, 187 g/m^2) y la misma tejedura que había sido tratada con la emulsión descrita a continuación en un procedimiento a escala real de fulardado/curado (retención de humedad 50%, secado/curado a 170ºC durante 2 minutos, aclarado con agua en un limpiador de chorro durante 18 minutos a 7ºC y secado a 170ºC durante 4 minutos, véase la figura 2).

Tegosoft PC 41 (1% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (hexadeciltrimetoxisilano) (7,5% p/p) y agua (88% p/p).

Ambos tejidos, tratado y sin tratar, se acondicionaron durante 24 horas a 23ºC y 50% de humedad relativa. Se añadieron dos manchas de 5 mL de cada líquido y 40 mm del kétchup Heinz a ambos tejidos tratado y sin tratar. Después de 1 hora, una de cada una de las manchas se eliminó mediante un trapo húmedo. Después de 24 horas, la secunda mancha se eliminó de la misma manera. Se dejó que los tejidos se secaran durante 24 horas a temperatura ambiente, a continuación las manchas se evaluaron poniendo un papel blanco bajo los tejidos y evaluando según la siguiente escala.

Tabla 16

Clave de evaluación	
1	Marca fuerte
2	Marca clara
3	Marca visible
4	Marca ligeramente visible
5	Sin marca visible

Tabla 17

Los resultados fueron los siguientes:

	Café 1 h	Café 24 h	Vino tinto 1 h	Vino tinto 24 h	Kétchup 1 h	Kétchup 24 h	Nieve sucia 1 h	Nieve sucia 24 h
Tejido sin tratar	1	1	1	1	2	2	1	1
Tejido tratado	4	3	5	3	5	4	4	4

Como se puede observar, el tejido tratado tiene una puntuación media de 4,0 mientras que el tejido sin tratar tiene una puntuación de 1,3. Por lo tanto, el tejido que ha sido tratado con la emulsión de la invención es más repelente frente a las manchas con base acuosa que el tejido sin tratar.

Tabla 18. Preparación de formulaciones con y sin aminosilicona para mejorar la suavidad y aumentar la durabilidad de la repelencia al agua

Exp. 21: Tegosoft PC 41 (1,25% p/p), ácido málico (3,5% p/p), KH580 (7,5% p/p) y “agua b”.

Exp. 22: Lutensol TO7 (0,4% p/p), Lutensol TO5 (0,6% p/p), ácido málico (2% p/p), KH580 (3% p/p), ASE5020 (5% p/p) y “agua b”.

Tabla 19. Retención de humedad del textil

Emulsión	% de retención de humedad
21:	43%
22:	39%

Los textiles de poliamida tratados elaborados según los ejemplos 21 y 22 descritos en la presente memoria se sometieron a un panel de evaluación sensorial. El panel sensorial utilizó individuos entrenados para comparar los productos textiles y evaluar su suavidad. Se pidió a los panelistas dar valores numéricos para cada ejemplo textil con respecto al atributo de rigidez. La rigidez se clasificó en una escala de 0, descrito como muy suave, a 7, descrito como rígido/duro.

Tabla 20. Evaluación de la rigidez/suavidad de los textiles tratados.

Exp.	Evaluación del panel sensorial
21:	3
22:	0

Tabla 21.

Tejido	Exp.	Aclarado con H_2O	Lavado 1	Lavado 5	Lavado 10	Lavado 20	Parámetros del método de aplicación
100% poliamida azul, 49 g/m^2	21	5	4	4	1	1	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado de tambor
100% poliamida azul, 49 g/m^2	22	4	4	4	5	4	Curado 5 min/150°C Lavado 40°C/90 min Secado de tambor

REIVINDICACIONES

1.- Un método de aplicación para mejorar la repelencia al agua de un textil y/o mejorar la capacidad de un textil para repeler la suciedad soluble en agua, que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición líquida emulsionada sobre un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o 13-18 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante, tensioactivo, espesante y/o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua;

e impurezas inevitables;

b) opcionalmente ajustar la cantidad de composición aplicada sobre el textil;

c) secar el textil tratado hasta que esté seco;

d) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC; y

e) eliminar el residuo de composición sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y volver a secar el textil tratado.

2.- Un método de aplicación según la reivindicación 1 que da suavidad y durabilidad y repelencia al agua mejorada que comprende las etapas de:

a) aplicar una composición líquida emulsionada sobre un textil, donde dicha composición líquida emulsionada consiste en:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o por ejemplo 12-30 átomos de carbono,
- al menos un emulsionante o espesante o tensioactivo o estabilizante;
- un catalizador ácido soluble en agua,

e impurezas inevitables;

b) opcionalmente añadir a la composición aminosiliconas para proporcionar suavidad y mejora de la durabilidad de la repelencia al agua;

c) opcionalmente ajustar la cantidad de formulación aplicada sobre el textil;

d) secar el textil tratado hasta que esté seco;

e) curar el textil tratado a una temperatura entre 100-200ºC; y

f) eliminar el residuo de formulación sin reaccionar del textil tratado mediante lavado con agua y a continuación volver a secar.

3.- Un método de aplicación según las reivindicaciones 1-2, en el que dicha composición líquida emulsionada tiene un pH de menos de 4,5 o entre 1,8-4,3 o entre 1,9-4,2, o alternativamente dicha composición líquida emulsionada tiene un pH de menos de 3,9 o entre 1,9-3,9.

4.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha manera de aplicar dicha composición líquida emulsionada se elige entre remojo, impregnación, fulardado, inmersión, pulverización, aplicación con brocha, revestimiento, laminado, aplicación de espuma, impregnación, procedimiento de impregnación por vacío y presión o por cualquier otro medio de aplicación de dicha composición líquida.

5.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ajuste de la cantidad de composición aplicada sobre el textil se hace usando una máquina de impregnación industrial/fular para aplicar la emulsión al sustrato y controlar la retención de humedad ajustando la presión de laminado o por ajuste de la carga neumática de los rodillos, y en el que la retención de humedad es de 30-100% p/p con respecto al textil sin tratar.

6.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho alquilalcoxisilano en dicha composición líquida emulsionada se añade en una concentración de 2-10% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

7.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho catalizador ácido en dicha composición líquida emulsionada está a una concentración < 8% p/p o entre 1-7% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

8.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho emulsionante o una combinación de dichos emulsionantes en dicha composición líquida emulsionada está a una concentración < 2% p/p o entre 0,9-1,1% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

9.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho contenido de agua en dicha composición líquida emulsionada es 80-97,5% p/p o 87-94% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada.

10.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que dicho contenido de agua en dicha composición líquida emulsionada es inferior a 80% p/p o entre 20-80% p/p con respecto a la cantidad total de disolución emulsionada y en el que puede añadirse una cantidad adicional de agua antes de usar dicho método de aplicación.

11.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho alquilalcoxisilano en el que dichos grupos alcoxi se eligen entre acetoxi, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi o n-butoxi, isobutoxi o terc-butoxi.

12.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho alquilalcoxisilano en dicha composición líquida emulsionada se elige entre el grupo que tiene una cadena alquilo con un número de átomos de carbono mayor de 12 pero igual o menor de 18 átomos de carbono.

13.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grupo alquilo de dicho alquilalcoxisilano es una cadena carbonada lineal, ramificada o cíclica o una cadena carbonada lineal y saturada.

14.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho alquilalcoxisilano se elige entre hexadeciltrimetoxisilano de configuración n- o iso-, hexadeciltrietoxisilano u octadeciltrimetoxisilanos o sus mezclas.

15.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho catalizador ácido soluble en agua en dicha composición líquida emulsionada tiene un pKa de 6 o menos, o pKa de 14-4.

16.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho emulsionante en dicha composición líquida emulsionada es un emulsionante no iónico o iónico.

17.- Un método de aplicación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador ácido es un ácido de Lewis o de Brønsted, preferiblemente el catalizador ácido es un ácido orgánico, más preferiblemente el catalizador ácido se elige entre cualquiera de ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido camforsulfónico, ácido málico, ácido maleico, ácido glioxílico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido pirúvico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, ácido láctico, ácido dihidroxifumárico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido glicólico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido oxálico.

18.- Un método de aplicación para mejorar la repelencia al agua de un textil y/o mejorar la capacidad de un textil para repeler la suciedad soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el secado del textil tratado se realiza a una temperatura entre 15-180ºC hasta que esté seco.

19.- Un método de aplicación para mejorar la repelencia al agua de un textil o mejorar la capacidad de un textil para repeler la suciedad soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el curado del textil tratado se realiza a una temperatura de entre 130-180ºC o entre 150-180ºC o entre 150-170ºC.

20.- Una composición líquida emulsionada usada en el método de aplicación según las reivindicaciones 2-19, que contiene:

- agua,
- alquilalcoxisilano, teniendo dicha cadena alquilo una longitud de 10-30 átomos de carbono o 13-18

átomos de carbono,

- al menos un emulsionante, tensioactivo, espesante y/o estabilizante,
- un catalizador ácido soluble en agua,
- aminosiliconas,

e impurezas inevitables.

21.- Una composición líquida emulsionada según la reivindicación 20, en la que las aminosiliconas están presentes en la composición en una cantidad de 0,1-10% p/p, preferiblemente 0,1-5% p/p.

22.- Un textil que es hidrófugo duradero y repelente de la suciedad soluble en agua tratado usando el método de aplicación descrito en las reivindicaciones 1-19.

23.- Un textil según la reivindicación 22, en el que el textil tiene un resultado del ensayo de rociado ISO 4920 de ISO 3 o superior después de cinco o más lavados de dicho textil.

24.- Uso de la composición líquida emulsionada según la reivindicación 20 según el método de aplicación en las reivindicaciones 1-19 para elaborar un textil con resistencia al agua duradera.

25.- Uso de una composición líquida emulsionada según la reivindicación 20 ó 21 según el método de aplicación de las reivindicaciones 2-19 para elaborar un textil repelente a la suciedad duradero frente a la suciedad soluble en agua, por ejemplo vino, kétchup, café o tierra.

Fig. 1

Calificaciones del ensayo de rociado normalizado

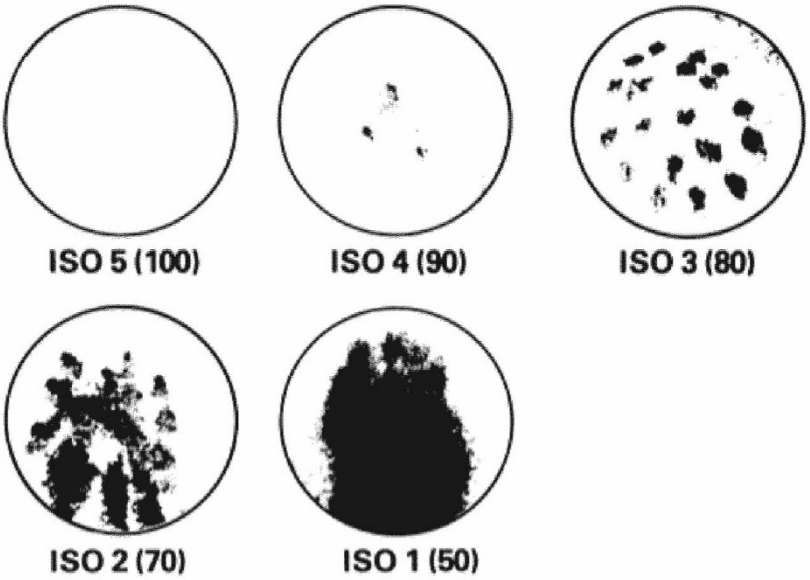
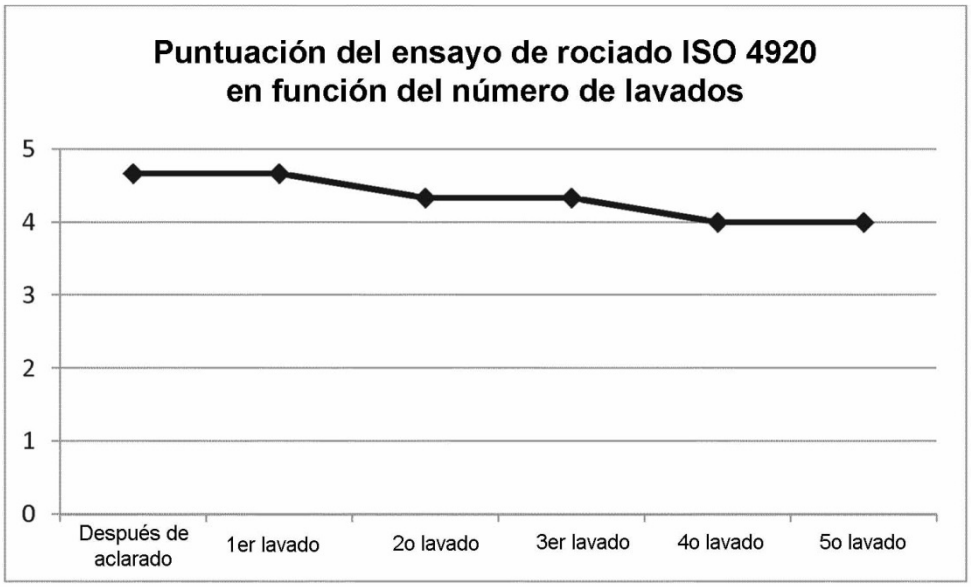



Fig. 2