(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 700 102**

(51) Int. Cl.:
C09D 191/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016** **E 16180302 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 3272821**

(54) Título: **Emulsión y uso de la misma para recubrir un tejido**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2019

(73) Titular/es:

SCG CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)
1 Siam Cement Road Bangsue sub-district
Bangsue District
Bangkok 10800, TH y
THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (50.0%)

(72) Inventor/es:

SAHASYODHIN, PATTARIT;
KAEWKING, TAWATCHAI y
METZGER, KENNETH

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 700 102 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

EMULSIÓN Y USO DE LA MISMA PARA RECUBRIR UN TEJIDO

[0001] La presente invención se refiere a una emulsión y al uso de la emulsión para recubrir un textil.

[0002] La cera de polietileno es un polietileno de bajo peso molecular que se puede derivar como un subproducto que se obtiene cuando se prepara polietileno de alta densidad (HDPE) usando un proceso de suspensión. El polietileno de bajo peso molecular que forma la cera de polietileno se elimina durante dicho proceso para producir HDPE y normalmente se desecha.

[0003] US2005 / 0272851A1 describe una composición y un proceso para preparar una emulsión de cera que mejora la morfología de la emulsión de cera sin usar ceras de mayor punto de fusión. La cera de emulsión comprende una cera de polietileno lineal y uno o más tensioactivos en un medio acuoso, en donde la cera de polietileno lineal tiene un grado de cristalinidad de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% en peso de cera de polietileno lineal.

[0004] Existen algunos intentos en la técnica anterior de usar los productos de cera de polietileno, por ejemplo en forma de una emulsión. Tales emulsiones son conocidas en la técnica para una variedad de aplicaciones. Sin embargo, las emulsiones preparadas usando cera de polietileno obtenida a partir de procesos de fabricación de HDPE adolecen de malas propiedades, en particular de ser no estables y no homogéneas.

[0005] Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una emulsión a base de cera de polietileno que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tenga una mayor estabilidad y homogeneidad.

[0006] Además, en la técnica se conoce una variedad de emulsiones que usan cera de polietileno modificada, por ejemplo cera de polietileno oxidado. Sin embargo, las respectivas emulsiones de la técnica anterior adolecen de una transmitancia insuficiente a la luz visible (claridad) lo que produce desventajas cuando se usan las emulsiones respectivas, por ejemplo para aplicaciones de recubrimiento.

[0007] Por lo tanto, un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una emulsión basada en cera de polietileno que supere los inconvenientes de la técnica anterior, en particular que tenga una transmitancia incrementada a la luz visible.

El objeto anterior se logra mediante una emulsión que comprende: a) 5 a 35% en peso de cera de polietileno oxidado que tiene un índice de acidez de 29 a 35 KOH/g, más preferiblemente de 29 a 31 KOH/g, medido de acuerdo con ASTM D 1386; b) 2 a 12% en peso de tensioactivo no iónico; c) 0,5 a 1,5% en peso de KOH y/o NaOH; d) 1,0 a 3,5% en peso de etilenglicol y/o propilenglicol; y e) 50 a 90% en peso de agua.

Sorprendentemente los inventores descubrieron que la emulsión inventiva resuelve el problema anterior al ser más estable y homogénea en comparación con emulsiones respectivas conocidas en la técnica.

En términos de la invención, una emulsión es una mezcla de dos o más sustancias, preferiblemente líquidos, que son normalmente inmiscibles formando un sistema de dos fases en el que una sustancia (que es la fase dispersa) se dispersa en la otra sustancia (la fase continua).

Las ceras de polietileno (que son un producto secundario del proceso de fabricación de HDPE) son bien conocidas en la técnica. En general, el término cera de polietileno se refiere a polietileno de peso molecular ultrabajo.

La cera de polietileno es un polietileno de bajo peso molecular cuyo PM es menor que 40000, preferiblemente 200-30000, más preferiblemente 200 -20000, e incluso más preferiblemente 200 -10000, y lo más preferiblemente 200-5000 g/ mol y / o PDI (Mw / Mn) no más de 100.

En realizaciones particulares de la presente invención, el término cera de polietileno oxidado se refiere a cera de polietileno que se modificó para que comprenda, después de la modificación, grupos de ácido carboxílico. La cera de polietileno oxidado se puede preparar a partir de cera de polietileno mediante procesos de oxidación.

El proceso de oxidación de la cera de polietileno es un proceso que produce cera oxidada mediante el uso de gas oxidante que es un gas que contiene oxígeno tal como el aire u oxígeno a temperatura elevada.

[0008] El término número de ácido (valor de ácido) se refiere a la masa de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos que se requiere para neutralizar un gramo de sustancia química.

Los tensioactivos no iónicos en términos de la presente invención son tales tensioactivos, es decir, compuestos bipolares, que no producen iones en solución acuosa.

En realizaciones muy preferidas, se puede establecer que la emulsión consista en los constituyentes arriba mencionados a) a e). En este caso, se establece que los ingredientes de la emulsión sumen una cantidad total de 100% en peso. En este caso, se obtuvieron los mejores resultados con respecto a la estabilidad y la homogeneidad.

[0009] Al elegir el número de ácido de esta manera, es posible ajustar las propiedades de penetración de aguja de acuerdo con ASTM D 1321.

[0010] El tensioactivo no iónico es un éter de polietileno de alcohol hidrocarbonado de C12 a C18, preferiblemente de C12 a C16, y más preferiblemente de C12 a C15 que tiene de 2 a 20, preferiblemente de 5 a 13 y más preferiblemente de 9 a 10 unidades de óxido de etileno. Es decir, el compuesto respectivo tiene la fórmula general $CH_3(CH_2)_{11-17}[OCH_2CH_2]_{2-20}OH$. A este respecto, puede preferirse un hidrocarbono C12 a C15, preferiblemente alcohol hidrocarbono C12 (alcohol laurílico) que está comprendido en el tensioactivo no iónico. Asimismo, se puede preferir que el tensioactivo no iónico comprenda de 9 a 10 unidades de óxido de etileno (= OCH_2CH_2).

El uso de los respectivos tensioactivos no iónicos de acuerdo con las realizaciones preferidas da como resultado una transmitancia incrementada a la luz óptica (es decir, aumento de la claridad de la emulsión de la invención).

Además, se puede preferir que el tensioactivo no iónico tenga un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo, determinado según el método de Griffin, de 4 a 18, preferiblemente de 12 a 15, y más preferiblemente de 13 a 14. Al elegir el valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (valor de HBL),en consecuencia se consigue una mayor claridad de la emulsión. Según Griffin, el valor de HLB para surfactantes no iónicos es

$$HLB = 20 \times M_h / M$$

donde M_h es la masa molecular de la porción hidrófila de la molécula y M es la masa molecular de la molécula completa dando un resultado en una escala de 0 a 20.

[0011] Los mejores resultados con respecto a la claridad se lograron en una realización preferida donde el tensioactivo no iónico es etoxilato C12 a C15 que tiene de 9 a 10 unidades de óxido de etileno y preferiblemente 9 unidades de óxido de etileno y, un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de 13 a 14 y preferiblemente 13,3.

[0012] En una realización preferida adicional, puede preverse que la cantidad de KOH y/o NaOH sea de 0,5 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso, y lo más preferiblemente de 0,7 a 0,8% en peso.

[0013] Se puede preferir adicionalmente que la cantidad de etilenglicol y/o propilenglicol sea de 1,0 a 3,5% en peso, preferiblemente de 1,0 a 3,0% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 2,0% en peso, incluso más preferiblemente de 1,0 a 1,6% en peso y lo más preferiblemente de 1,5 a 1,6% en peso.

[0014] Se puede preferir además que la cera de polietileno oxidado tenga una densidad de 0,92 - 0,95 g / cm^3 y una viscosidad de 5 - 20 cP a 149ºC.

[0015] Cuando se elige la cantidad de KOH y/o NaOH y/o la cantidad de etilenglicol y/o propilenglicol en las cantidades preferidas, se observaron los mejores resultados con respecto a la claridad, es decir, la transmitancia a la luz óptica. Sorprendentemente, se descubrió que la elección de la cantidad de KOH y NaOH así como la cantidad de etilenglicol y propilenglicol en los intervalos preferidos aumenta sinérgicamente la claridad de la emulsión resultante.

[0016] Se puede preferir además que el tamaño de partícula de la cera oxidada en la emulsión de cera esté en un intervalo de 0,1 nm a 1 µm, preferiblemente de 1 nm a 100 nm, más preferiblemente de 2 nm a 50 nm, y lo más preferiblemente de 2 a 20 nm, resultando en una emulsión estable.

[0017] El objeto se logra adicionalmente mediante el uso de la emulsión de la invención para recubrir un textil. La cera de emulsión también se puede aplicar en el campo de acabado de cuero, acabado de pieles y similares.

[0018] Sorprendentemente, los inventores encontraron que la emulsión de la invención así como el uso inventivo de la misma resuelven los problemas técnicos anteriores al proporcionar emulsiones homogéneas estables de cera de polietileno modificado que tienen una mayor claridad, es decir, transmitancia a la luz visible.

[0019] Las características y ventajas adicionales de la presente invención serán evidentes en la siguiente descripción detallada sobre la base de ejemplos que pretenden, sin embargo, ejemplificar la invención sin restringir el alcance de la misma.

[0020] En los siguientes ejemplos, el valor %T se refiere al % de transmitancia de la luz visible. La abreviatura EO se refiere a unidades de óxido de etileno. HLB se refiere al valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de acuerdo con Griffin.

Tabla 1

Productos químicos	**Composición (g)**		
	Ejemplo 1	**Ejemplo 2**	**Ejemplo 3**
SCG Cera oxidada (número de ácido = 22)	18		
SCG Cera oxidada (número de ácido = 25)		18	
SCG Cera oxidada (número de ácido = 31)			18
Tensioactivo no iónico (etoxilato de alcoholC12-C15 con EO9, HLB = 13) (Etoxilato de alcohol laurílico, EO = 9, HLB = 13.3)	7	7	7
KOH (85%)	0,58	0,66	0,80
Propilenglicol o etilenglicol	1,16	1,32	1,60
Agua	73,26	73,02	72,60
Propiedades de Emulsión			
pH	8-10	8-10	8-10
% Transmitancia (% T)	74	77	88
% Contenido total sólido	25	25	25
Tamaño de la partícula (nm)	4-5	4-5	4-5

[0021] Se encontró que las emulsiones de cera que tienen alta claridad (%T 74 a 88) se pueden preparar de acuerdo con la invención.

Tabla 2 Comparativas

Productos químicos	Composición (g)	
	Comparativa 1 (Número de ácido menor pero mismo tensioactivo)	**Comparativa 2 (Número de ácido menor pero diferente tensioactivo)**
SCG Cera oxidada (número de ácido = 18)	18	18
Tensioactivo no iónico (etoxilato de alcohol C12-C15 con EO9, HLB = 13)	7	
Tensioactivo no iónico (etoxilato de alcohol C18 con EO2 y EO20, HLB = 13)		7
KOH (85%)	0,48	0,48
Propilenglicol o etilenglicol	0,96	0,96
Agua	73,56	73,56
Propiedades de Emulsión		
pH	9-10	10-10
% Transmitancia (% T)	48	18
% Contenido total sólido	25	25

[0022] De la tabla 2, cera oxidada con el menor número de ácido de no puede preparar una emulsión de cera de alta claridad.

[0023] A partir de experimentos, se encontró que la cera oxidada con un número de ácido de 31 mg de KOH / g y el uso de una formulación adecuada puede proporcionar una claridad muy alta de la emulsión de cera (% T = 88)

[0024] A partir de experimentos, se encontró que el número de ácido de cera de polietileno oxidado alrededor de 29-35 es adecuado para proporcionar una claridad muy alta de la emulsión de cera (% T = 88).

[0025] Para permitir la comparación con la técnica anterior, se preparó una emulsión en la que se incorporó en la emulsión cera de polietileno prístino, es decir cera de polietileno que no se había oxidado antes.

Tabla 5

Composición	% Peso
Cera de PE (subproducto)	5 – 30
Tensioctivo no iónico [Etoxilato de alcohol graso, (cadena de hidrocarbono C12-C15 y EO9)]	2-12
KOH	0,3 - 1,5
Glicol	0,5- 3,5
Agua	50 - 90

[0026] Se observó que la emulsión resultante era inestable e inhomogénea.

[0027] Para aumentar la estabilidad y la homogeneidad de la emulsión, la cera de polietileno se oxidó. Las propiedades de las ceras oxidadas fueron las siguientes.

Tabla 6

Propiedades	Método	Unidad	OX-1	OX-2	OX-3
Número de ácido	ASTM D1386	mg KOH/g cera	20 - 23	24 - 27	29 - 35
Viscosidad	ASTM D3236	cP a 149 C	8 -15	8 -15	8 -15
Densidad (tubo de gradiente)	ASTM D1505	g/cm^3	0.93 - 0-95	0.93 - 0-95	0.93 - 0-95
Punto de ablandamiento	ASTM D3461	^oC	104	103	102
Punto de goteo	ASTM D3954	^oC	104	103	102
Punto de fusión (DSC)	ASTM D3418	^oC	95 - 105	95 - 105	95 - 105
Índice de penetración	ASTM D1321	d.mm	3	4	5
MW (GPC)		g/mol	500 - 2500	500 - 2500	500 - 2500
Color	-	-	Blanco	Blanco	Blanco

Tabla 7 (la cera de emulsión de la invención)

Composición	**% Peso**
Cera de PE oxidada que tiene número de ácido de 20-35 mg KOH/g	5 - 35
Tensioactivo no iónico (etoxilato de hidrocarburo C12, EO9, HLB = 13.3)	2 - 12
KOH	0.5 - 1.5
Glicol	1.0 - 3.5
Agua	50 - 90

[0028] La emulsión de cera se puede usar para recubrir un tejido para propiedades de coser. El resultado muestra fallo por 100 puntos en el tejido después de tratar con emulsión de cera.

Químicos	**Prueba de costura**
En blanco	5
Emulsión de cera (%T = 88) de cera oxidada que tiene un índice de acidez de 31 mg de KOH / g	2

[0029] Después del tratamiento con emulsión de cera, se mejoran las propiedades de costura del tejido.

Método estándar de medición

[0030] MW medido por cromatografía de permeación en gel (GPC). Alrededor de 24 mg de muestra se disolvieron en 8 ml de 1,2-diclorobenceno a 150 ° C durante 60 minutos. Luego, la solución de muestra, 200 µl, se inyectó en la GPC de alta temperatura con detectores IR4 (Polymer Char, España) con un caudal de 1 ml / min a 140 °C en la zona de la columna y 150 °C en la zona del detector. Los datos fueron procesados por el software GPC One®, Polymer Char, España.

Método para medir % T

[0031] Medido por espectrofotómetro UV-visible a 550 nm

Método para medir las propiedades de costura

[0032] Prueba por la máquina de coser. Cuente el error en el tejido por 100 puntos

Las características descritas en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden, tanto por separado como en cualquier combinación de las mismas, ser materiales para realizar la invención en diversas formas de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Emulsión, que comprende:

a) 5 a 35% en peso de cera de polietileno oxidado que tiene un índice de acidez de 20 a 35 KOH / g medido de acuerdo con ASTM D 1386;

b) 2 a 12% en peso de tensioactivo no iónico;

c) 0,5 a 1,5% en peso de KOH y / o NaOH;

d) 1,0 a 3,5% en peso de etilenglicol y / o propilenglicol; y

e) 50 a 90% en peso de agua,

en la que el tensioactivo no iónico se selecciona de un éter de polietileno de alcohol hidrocarbono de C12 a C18, preferiblemente de C12 a C16, más preferiblemente de C12 a C15, que tiene de 2 a 20, preferiblemente de 5 a 13, más preferiblemente de 9 a 10 unidades de óxido de etileno.

2. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo no iónico tiene un valor de equilibrio hidrófilo - lipófilo, determinado según el método de Griffin, de 4 a 18, preferiblemente de 12 a 15, más preferiblemente de 13 a 14.

3. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo no iónico es alcohol C12 a C15, preferiblemente laurilalcohol, etoxilato que tiene de 9 a 10 unidades de óxido de etileno y un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de 13 a 14.

4. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad de KOH y / o NaOH es de 0,5 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso y lo más preferiblemente de 0,7 a 0,8 wt%.

5. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad de etilenglicol y / o propilenglicol es de 1,0 a 3,0% en peso, preferiblemente de 1,0 a 2,0% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 1,6% en peso, y lo más preferiblemente de 1,5 a 1,6% en peso.

6. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cera de polietileno oxidado tiene un peso molecular promedio menor que 40000, preferiblemente 200 - 30000, más preferiblemente 200 - 20000, e incluso más preferiblemente 200 - 10000, y lo más preferiblemente 200 - 5000 g/ mol.

7. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cera de polietileno oxidado tiene una densidad de 0,92 - 0,95 g /cm^3 y una viscosidad de 5 - 20 cP a 149ºC.

8. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tamaño de partícula de la cera en emulsión está en el intervalo de 0,1 nm a 1 µm, preferiblemente de 1 nm a 100 nm, más preferiblemente de 2 nm a 50 nm y más preferiblemente de 2 nm a 20 nm.

9. Uso de una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para recubrir un textil, el acabado de cuero o el acabado de pieles.