

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 816**

51 Int. Cl.:

C08G 77/54 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

C08G 81/00 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2015** **PCT/CN2015/073404**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016** **WO16134538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2015** **E 15882976 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 3262104**

54 Título: **Composiciones de acabado de textil OEM**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)

Rellinghauser Strasse 1-11

45128 Essen, DE y

EVONIK SPECIALTY CHEMICALS (SHANGHAI)

CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

HENNING, FRAUKE;

PEGGAU, JOERG;

LOHSE, ANDREA;

MAHRING, ULRIKE y

CHEN, FUMING

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 743 816 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

Composiciones de acabado de textil OEM

Campo de la invención:

- 5 Aminosiloxanos reticulados obtenibles mediante reacción de aminosiloxanos, idénticos o diferentes, con componentes epoxídicos, idénticos o diferentes, que son hidrocarburos solubles en agua, comprendiendo los hidrocarburos oxígeno así como carbono, y opcionalmente otros elementos seleccionados de nitrógeno, azufre y fósforo, teniendo el hidrocarburo, de media, más de un grupo epoxi terminal, siendo el grupo epoxi un radical carboxiránico, y, además, no más de 50% de todos los grupos amino han sufrido reacción con un grupo epoxídico.

Técnica anterior:

- 10 Los tejidos hidrófobos de poliéster o poliamida, por ejemplo, o también tejidos de mezcla con algodón, durante el transcurso de su producción, sufren un post-tratamiento en licor acuoso con agentes hidrofizantes y agentes acondicionadores, a fin de acabar el tejido de manera que sea permeable al aire húmedo – esto es, “transpirable” – y retenga su forma, junto con una buena suavidad tátil.

- 15 Los prepolímeros reactivos, tales como poliéter siloxanos amino funcionales y epoxi funcionales, por ejemplo, se pueden curar entre sí en la fibra para formar revestimientos de masa molecular elevada, como se describe, por ejemplo, en el documento US 4659545 A1, o CN 1657687 A. La aplicación uniforme y eficiente de los polímeros reactivos hidrófilos a la fibra, y la reacción cuantitativa de los componentes, son difíciles de controlar. Muchas de estas emulsiones de aminosilicona carecen de estabilidad a temperaturas, y por lo tanto, la hidrofización resultante puede ser desigual. Esta desigualdad se manifiesta en la tela, tras la operación de tinción subsiguiente, mediante fenómenos tales como el manchado de aceite, por ejemplo, que conduce a que estas mercancías sean rechazadas.

- 20 Frecuentemente se usan emulsiones que comprenden aminosiloxanos o quats de silicona como su componente activo (Roulette: HandbuchTextilveredelung [Manual de Acabado de Textiles], Volumen II, 14ª ed. 2003, 304 ff). El emulsionante usado para el emulsionamiento, generalmente un etoxilato de alcohol graso, va igualmente sobre la superficie textil y desplaza parcialmente el componente activo, o evita que se ancle a la fibra, lo que significa que el acondicionamiento no es eficiente. La lixiviación del emulsionante y del componente activo anclado inadecuadamente durante las primeras pocas veces que se lava la tela es rápidamente inconfundible, puesto que la prenda sufre una tactilidad alterada. Además, el uso adicional de emulsionantes conduce a una mayor migración a las fibras, el resultado de esto es no solo una pérdida de sustancia activa, sino también una tendencia creciente al resbalamiento de las fibras entre sí. Esto se manifiesta en una estabilidad dimensional reducida en la parte de la tela completada.

- 30 Cuando son suficientemente hidrófilos, se pueden formular copolímeros de polímeros de siloxanos más hidrófilos que contienen grupos amino o grupos catiónicos, tales como, por ejemplo, los copolímeros de bloques ABn lineales descritos en los documentos US 2012-0308494, CN 102199295, KR 2009130695 y US 5807956, o aminosiloxanos colgantes o terminales funcionalizados con monoepoxipoliéteres y descritos, a título de ejemplo, en los documentos US 2005-0053570 o EP 1477513 A1 (US 2004-0225099), sin emulsionante. No obstante, debido a su mayor hidrofilia, no son tan buenos a la hora de depositarse sobre la tela. El anclaje sobre la superficie textil es principalmente adsorptivo y menos permanente, puesto que los grupos amino secundario y terciario están estéricamente impedidos y son insuficientemente reactivos para la interacción con los grupos poliéster. Se requieren masas molares elevadas, que van de la mano con viscosidades elevadas y mayores dificultades de formulación a fin de reducir la lixiviación inevitable hasta un grado aceptable.

- 40 Los SiOC-aminopolietersiloxanos están fuera de lugar teniendo en cuenta la inestabilidad frente a la hidrólisis, sufriendo ruptura incluso en el licor antes de que se depositen sobre la tela, y descomponiéndose más rápidamente que los siloxanos SiC-funcionales, en la etapa de lavado alcalino, si no antes (véase el documento WO 200961362).

- 45 Por el contrario, las que poseen un carácter de silicona mucho más fuertemente pronunciado son las siliconas catiónicas, del tipo descrito en el documento EP 0294642 (US 4891166). El documento EP 0294642 describe estructuras en las que las funciones cuaternarias están enlazadas terminalmente a un segmento de siloxano. Cuando una tela se trata con tales compuestos, adquiere de hecho una buena suavidad tátil, pero la baja sustantividad del siloxano significa que es fácilmente eliminable de nuevo de la tela correspondiente, por ejemplo como resultado de procedimientos de lavado. Además, los compuestos de este tipo se pueden fijar adecuadamente de forma habitual solo sobre fibras naturales. En contraste con el suavizante de tejidos doméstico, sin embargo, es deseable, para el acabado de telas OEM industrial, que el siloxano permanezca sobre la tela incluso tras el lavado, y por tanto que se mantenga la suavidad tátil.

- 50 Todas las composiciones de acabado de la técnica anterior para la hidrofización tienen la desventaja de una estabilidad dimensional inadecuada.

- 55 Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar agentes hidrofizantes que evitan una o más desventajas de la técnica anterior.

Descripción de la invención:

Sorprendentemente, se ha encontrado que los aminosiloxanos reticulados con componentes epoxídicos que tienen más de un grupo epoxi proporcionan una elevada estabilidad dimensional y, al mismo tiempo, una hidrofiliación eficaz.

- 5 La presente invención proporciona aminosiloxanos reticulados obtenibles mediante reacción de siloxanos sustituidos con amina idénticos o diferentes con componentes epoxídicos idénticos o diferentes que son hidrocarburos solubles en agua, comprendiendo los hidrocarburos oxígeno así como carbono, y opcionalmente otros elementos seleccionados de nitrógeno, azufre y fósforo, teniendo el hidrocarburo, de media, más de un grupo epoxi terminal, siendo el grupo epoxi un radical carboxiránico, y, además, no más de 50% de todos los grupos aminos han sufrido
10 reacción con un grupo epóxido.

- Soluble en agua, en el contexto de la invención, se entiende que significa un hidrocarburo que tiene una solubilidad de al menos 1 g/l, preferiblemente al menos 2 g/l, 5 g/l, 10 g/l, y especialmente de forma preferible al menos 15 g/l de agua a una temperatura de 20°C. El límite superior de solubilidad es preferiblemente hasta e incluyendo 500 g/l, más preferiblemente 300 g/l, 200 g/l, y especialmente de forma preferible hasta e incluyendo 100 g/l de agua a 20°C.
15 La determinación de la solubilidad en agua es comprensible para la persona experta, quien la determina preferiblemente según la Regulación EC 440/2008 Parte A.6, más preferiblemente mediante el método de matraz de la Regulación EC 440/2008 Parte A.6.

La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar los aminosiloxanos reticulados de la invención.

- 20 La presente invención proporciona adicionalmente composiciones que comprenden los aminosiloxanos reticulados de la invención, y/o los productos del procedimiento de la invención.

La presente invención proporciona además formulaciones que comprenden las composiciones de la invención, estando las formulaciones preferiblemente libres de emulsionante.

- 25 En el contexto de la presente invención, los aminosiloxanos reticulados de la invención que se obtienen mediante reacción de aminosiloxanos con poliéteres epoxídicos también se denominan como agentes hidrofiliantes.

- En el contexto de la invención, se entiende que la estabilidad dimensional significa que, cuando los agentes hidrofiliantes suavizan las fibras, no dan como resultado que el ensamblaje de las fibras exhiba una fluencia significativa bajo carga mecánica, deslizándose las fibras una contra otra lateralmente, y desarrollándose en el tejido surcos u otras deformaciones. El montaje de fibras permanece preferiblemente estable en las condiciones de ensayo de ISO 13936, como se describe con más detalle en los ejemplos. Más preferiblemente, el montaje de fibras no se separa en más de 5% de su longitud. Más preferiblemente aún, el montaje de fibras no se separa en la costura según ISO 13936, de media, a lo largo de la longitud de la costura, en más de 1 cm, más preferiblemente más de 5 mm, y más particularmente más de 3 mm.
30

- 35 Otra ventaja de los aminosiloxanos reticulados de la invención es que forman microemulsiones en agua, sin la adición de un emulsionante.

En el contexto de la invención, las microemulsiones son mezclas acuosas de tales aminosiloxanos reticulados, que realmente no son solubles en agua, que tienen un tamaño de gotita de menos de 200 nm, preferiblemente menos de 100 nm. Como resultado de la división fina, estas mezclas parecen transparentes u opalescentes. En cada caso, la microemulsión es estable sin cambio a 22°C durante al menos 14 días, preferiblemente durante 6 meses.

- 40 En el contexto de la invención, libre de emulsionante significa que las composiciones y/o formulaciones de la invención no contienen sustancias activas superficialmente que tengan más de 8 átomos de carbono. En consecuencia, se descartan emulsionantes tales como, por ejemplo, los etoxilatos de alcoholes grasos que están comercialmente disponibles con los nombres comerciales Genapol® (marca de Clariant, Alemania), Tego®Alkanol (marca de Evonik, Alemania), o Lutensol® (marca de BASF, Alemania). Igualmente, se descartan emulsionantes tales como alcoxilato diisotridecanol que contiene 3 a 15 unidades oxialquilénicas, y lauril etoxilatos, incluyendo lauril etoxilatos de alcohol laurílico técnico, que consisten opcionalmente en una mezcla que contiene alcanol de C₁₂ y C₁₄.
45

- Los aminosiloxanos reticulados de la invención, las composiciones de la invención que comprenden los aminosiloxanos reticulados de la invención, el uso inventivo de los aminosiloxanos reticulados y de sus composiciones, y, adicionalmente, el procedimiento de la invención para preparar los aminosiloxanos reticulados, se describen más abajo sobre una base ejemplar, sin ninguna intención de que la invención esté confinada a estas realizaciones ejemplares. Las referencias más abajo a intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos se deberían tomar para englobar no solo los intervalos o grupos correspondientes de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener extrayendo valores (intervalos) o compuestos individuales. Cuando se citan documentos en el contexto de la presente
50 descripción, se pretende que su contenido forme parte completamente del contenido de la descripción de la presente invención. Cuando se dan más abajo % de cifras, son % de cifras en peso, excepto que se indique de otro modo. En
55

el caso de composiciones, el % de cifras, excepto que se indique de otro modo, se basan en la composición global. Cuando más abajo se dan a conocer valores medios, las medias en cuestión son medias másicas (medias en peso), excepto que se indique de otro modo. Cuando más abajo se dan a conocer valores de medidas, estos valores de medidas, excepto que se indique de otro modo, se han averiguado a una presión de 101325 Pa y a una temperatura de 25°C.

Aminosiloxano:

Los siloxanos sustituidos con amino preferidos con los que son obtenibles los aminosiloxanos reticulados de la invención son aquellos de la fórmula (I)



$$M = [R^1_3 SiO_{1/2}]$$

$$M^A = [R^2 R^1_2 SiO_{1/2}]$$

$$D = [R^1_2 SiO_{2/2}]$$

$$D^A = [R^2 R^1 SiO_{2/2}]$$

$$T = [R^1 SiO_{3/2}]$$

$$T^A = [R^2 SiO_{3/2}]$$

$$Q = [SiO_{4/2}],$$

en las que

R^1 independientemente en cada caso, son radicales hidrocarbonados idénticos o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen 1 a 30 átomos de carbono, o también radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente metilo o fenilo, más particularmente metilo;

R^2 independientemente en cada caso, es un radical hidrocarbonado que está sustituido con al menos un átomo de nitrógeno, y tiene 1 a 30 átomos de carbono,

a = 0 a 20, preferiblemente 1 a 10, más particularmente 2;

b = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente 0;

c = 10 a 5000, preferiblemente 20 a 2000, más preferiblemente 40 a 500, más particularmente 80 a 250;

d = 0 a 50, preferiblemente mayor que 0 a 40, más particularmente 1 a 25;

e = 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, más particularmente 0;

f = 0 a 500, preferiblemente mayor que 0 a 40, más particularmente 1-25;

g = 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, más particularmente 0.

Preferiblemente, la suma de los índices a + b + c + d + e + f es al menos 40, preferiblemente al menos 60, 80, más particularmente al menos 100. El límite superior de la suma de a + b + c + d + e + f es 10000, preferiblemente 5000, 3000, 1000, 500, 300, y más particularmente 200.

El radical R^2 en la fórmula (I), independientemente en cada caso, es preferiblemente un radical hidrocarbonado sustituido con al menos un grupo primario. El radical hidrocarbonado es preferiblemente un radical alquilénico que tiene 1 a 30 carbonos, más preferiblemente 2 a 15, más preferiblemente más de 2 hasta 10 carbonos, opcionalmente interrumpido con heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, preferiblemente interrumpido con átomos de nitrógeno. En particular, el radical alquileno se selecciona de etileno, propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, más preferiblemente propileno. En consecuencia, con preferencia particular, el radical R^2 es un radical $-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$.

Los siloxanos sustituidos con amino más preferidos están sustituidos exclusivamente de forma colgante con R^2 ; incluso son más preferidos los siloxanos sustituidos con amino lineales sustituidos de forma colgante con R^2 ; con particular preferencia, los índices de la fórmula (I) son a = 2 y b = e = f = g = 0, c + d mayor que 10, y especialmente de forma preferible los índices de la fórmula (I) son a = 2 y b = e = f = g = 0, c + d mayor que 10, y el radical R^2 es $-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$.

La masa molar media ponderal Mw de los siloxanos sustituidos con amino está preferiblemente entre 1000 y 100000 g/mol, más particularmente 5000 y 60000 g/mol.

El contenido de nitrógeno de los siloxanos sustituidos con amino está preferiblemente entre 0,1 y 2,0% en peso, preferiblemente 0,2 y 1,2% en peso, más particularmente 0,3 y 1,0% en peso. El contenido de nitrógeno se determina preferiblemente según DIN 53176, como se describe en los ejemplos.

Son muy preferidos los siloxanos sustituidos con amino de la fórmula (I) que tienen los índices $a = 2$ y $b = e = f = g = 0$, siendo el radical R^2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, siendo la masa molar media ponderal Mw entre 1000 y 60000 g/mol, y siendo el contenido de nitrógeno de 0,2 a 1,2% en peso, basado en la masa molar media ponderal Mw.

Se prefieren especialmente los siloxanos sustituidos con amino de la fórmula (I) que tienen los índices $a = 2$ y $b = e = f = g = 0$, siendo el radical R^2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, siendo la masa molar media ponderal Mw entre 1000 y 60000 g/mol, y siendo el contenido de nitrógeno de 0,2 a 1,2% en peso, basado en la masa molar media ponderal Mw, determinándose la Mw por medio de GPC.

Una característica adicional de los siloxanos sustituidos con amino es que la cantidad de anillos D4 y D5 es menor que 0,1% en peso, basado en la suma de los siloxanos sustituidos con amino y de sus impurezas relacionadas con el procedimiento. Una característica adicional de los siloxanos sustituidos con amino es que incluso en el almacenamiento con exclusión de atmósfera durante al menos 1 año, la cantidad de anillos D4 y D5 todavía está por debajo de 0,1% en peso. El almacenamiento tiene lugar preferiblemente a 20°C.

Los siloxanos sustituidos con amino se pueden preparar mediante métodos de la técnica anterior, pero preferiblemente mediante el procedimiento descrito en el documento EP 12176057 (US 2013/0040875).

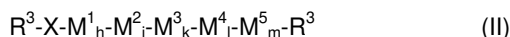
Componente epoxídico:

Los componentes epoxídicos preferidos con los que son obtenibles los aminosiloxanos reticulados de la invención son hidrocarburos solubles en agua, comprendiendo los hidrocarburos oxígeno así como carbono, teniendo el hidrocarburo al menos una cadena que a su vez tiene al menos dos átomos de oxígeno separados por al menos un átomo de carbono, preferiblemente por al menos 2 átomos de carbono, y teniendo el hidrocarburo, de media numérica, más de un grupo epoxi terminal, preferiblemente 2 grupos epoxi terminales.

Más preferiblemente, los componentes epoxídicos, así como las funciones éter, tienen igualmente funciones hidroxilo; más preferiblemente, los hidrocarburos son poligliceroles, hidratos de carbono o hidrocarboidratos, tales como, por ejemplo, xilitol, sorbitol, manitol, que, de media numérica, tienen más de un grupo epoxi terminal, preferiblemente 2 grupos epoxi terminales.

Más preferiblemente, los componentes epoxídicos son poliéteres sustituidos terminalmente con epoxi, solubles en agua. Los poliéteres, en el contexto de la invención, son hidrocarburos que tienen una cadena que contiene al menos una sección que consiste en al menos un grupo alquilénico y en átomos de oxígeno que alternan con los grupos alquilénicos, siendo los grupos alquilénicos preferiblemente grupos etilénicos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con radicales hidrocarbonados que consisten en carbono, hidrógeno, oxígeno y/o nitrógeno, teniendo el radical hidrocarbonado una masa molar de no más de 500 g/mol, preferiblemente no más de 200 g/mol.

Son más preferidos los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II)



h = mayor que 0 a 50, preferiblemente 1 a 30, más preferiblemente 2 a 25, más preferiblemente aún 3 a 20, más particularmente 4 a 15;

j = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente mayor que 0 a 2;

k = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente 0;

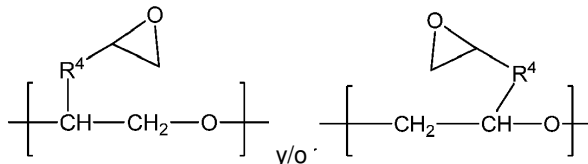
l = mayor que 1 a 10, preferiblemente 2 a 5, más particularmente 2;

m = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente 0;

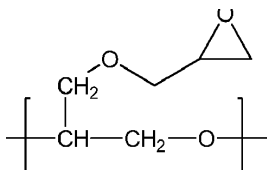
en la que la suma de los índices $h, j, k, l + m$ es al menos 3, preferiblemente al menos 5, y especialmente de forma preferible al menos 7,

X = oxígeno,

R^3 = independientemente en cada caso, hidrógeno, un hidrocarburo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, y/o el radical glicidilo

$$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array} \right]_{\text{v/o}} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \end{array} \right]$$
$$\left[\begin{array}{cc} \text{X}^1 & \text{X}^3 \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}-\text{O}- \\ | & | \\ \text{X}^2 & \text{X}^4 \end{array} \right]$$
$$M^4 =$$


preferiblemente M^4 es un éter de glicidilo =


$$\left[\text{R}^5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \right]$$

Los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) tienen preferiblemente una masa molar de 200 a 1500 g/mol, más preferiblemente de 250 a 1000 g/mol, y más particularmente de 300 a 600 g/mol. La masa molar se calcula preferiblemente según la fórmula (II), o se determina por medio de GPC, determinándose más particularmente por medio de GPC.

- 5 Los poliéteres sustituidos con epoxi de fórmula (II) tienen preferiblemente una polidispersidad de menos de 2, más preferiblemente de menos de 1,8, especialmente de forma preferible de menos de 1,5, determinándose la polidispersidad por medio de GPC.

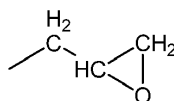
Los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) tienen preferiblemente una viscosidad de 10 a 10000 mPa*s a 20°C, determinándose la viscosidad preferiblemente por medio de un reómetro a 25°C, usando una configuración de placa/placa, más particularmente como se describe en los ejemplos.

10

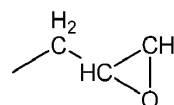
Los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) son preferiblemente incoloros.

Para los índices en los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II), j, k, l y m son preferiblemente 0, y h es preferiblemente mayor que cero. Con preferencia más particular, los poliéteres sustituidos con epoxi son polietilenglicoles que han sufrido reacción terminal con epiclorohidrina.

- 15 Por lo tanto, tienen preferiblemente un radical R^3 que es



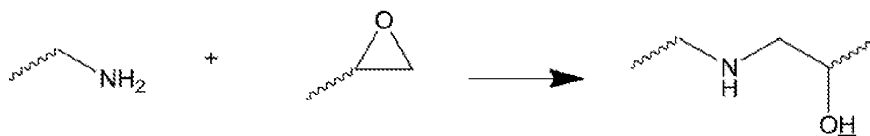
Más preferiblemente, los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) son incoloros, y tienen una polidispersidad de menos de 1,5. Se prefieren especialmente los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) que tienen índices h de más de 3, y j, k, l y m de cero, y R^3 del radical



20

son incoloros, y tienen una polidispersidad de menos de 1,5.

La reacción que forma los aminosiloxanos reticulados de la invención es una reacción de adición, en la que la masa molar del producto se calcula añadiendo las masas molares de los siloxanos sustituidos con amino y del componente epoxídico.



25

Aminosiloxano

Componente epoxídico

Aminosiloxano reticulado

En todas las consideraciones de masas molares de esta reacción, el hidrógeno mostrado subrayado en el esquema de reacción todavía se cuenta como si perteneciera al siloxano sustituido con amino.

- 30 Los aminosiloxanos reticulados de la invención tienen preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 6% en peso, y más particularmente menos de 4% en peso, pero al menos 0,01% en peso, de fracción de poliéter.

En los aminosiloxanos reticulados, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, al menos 70%, al menos 75%, y más particularmente al menos 80% de los grupos amino primario del aminosiloxano no han sufrido reacción mediante reticulación con grupos epoxídicos.

- 35 Con preferencia adicional, los aminosiloxanos reticulados de la invención tienen una masa molar media ponderal M_w que es 1,2 a 15 veces mayor, preferiblemente 1,5 a 5 veces mayor, que la masa molar media ponderal M_w de los siloxanos sustituidos con amino antes de la reticulación.

La masa molar media ponderal M_w se puede determinar por diversos métodos de la técnica anterior, y se determina preferiblemente por medio de GPC; con preferencia más particular, la masa molar media ponderal M_w se determina mediante el método especificado en los ejemplos, más particularmente usando los patrones de calibración correspondientes.

40

Se prefieren particularmente aminosiloxanos reticulados de la invención que tienen una masa molar media ponderal Mw 1,5 a 5 veces mayor que la masa molar media ponderal Mw de los siloxanos sustituidos con amino antes de la reticulación, y en los que al menos 80% de los grupos amino primario del aminosiloxano reticulado no han sufrido reacción mediante reticulación con grupos epoxídicos.

- 5 Se prefieren más particularmente los aminosiloxanos reticulados de la invención que tienen menos de 4% en peso de fracción de poliéter, y en los que al menos 80% de los grupos amino primario del aminosiloxano no han sufrido reacción mediante reticulación con grupos epoxídicos, y en los que la masa molar media ponderal Mw es 1,5 a 5 veces mayor que la masa molar media ponderal Mw de los siloxanos sustituidos con amino antes de la reticulación.

Los fragmentos individuales de las fórmulas (I) y (II) pueden ser preferiblemente de construcción estadística.

- 10 Las distribuciones estadísticas son de construcción por bloques con cualquier número deseado de bloques y con cualquier secuencia deseada o sujeta a una distribución aleatorizada; también pueden tener una construcción alternante, o también formar un gradiente a lo largo de la cadena; más particularmente, también pueden formar todas las formas híbridas en las que opcionalmente grupos con distribuciones diferentes pueden seguir unos a otros. Realizaciones específicas pueden dar como resultado limitaciones en las distribuciones estadísticas como resultado de la realización. Para todos los intervalos que no se vean afectados por la restricción, no hay cambio en la distribución estadística.
- 15

Los aminosiloxanos reticulados de la invención se pueden preparar mediante los métodos de la técnica anterior general, pero se prefiere el procedimiento de la invención descrito aquí en lo sucesivo.

- 20 Una característica del procedimiento de la invención para preparar los aminosiloxanos reticulados de la invención es la reacción de siloxanos sustituidos con amino con componentes epoxídicos en un disolvente orgánico durante el transcurso de varias horas a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente.

- La reacción puede tener lugar con los catalizadores conocidos en la técnica anterior, o también en ausencia de catalizadores. La reacción se lleva a cabo preferiblemente sin catalizador, únicamente en presencia de disolvente. Después de que los grupos epoxídicos se han consumido por la reacción, el disolvente se elimina mediante destilación, excepto que sea capaz de permanecer en el producto como parte de la formulación.
- 25

La cantidad de disolvente es preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 15 a 40% en peso, más preferiblemente aún de 20 a 30% en peso de la suma total de las masas iniciales de siloxano sustituido con amino, componente epoxídico y disolvente.

- Los disolventes orgánicos preferidos son disolventes próticos, más particularmente compuestos mono- o dihidroxilados de los alcanos con un punto de ebullición por debajo de 150°C, seleccionados más preferiblemente de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol y hexanol, éteres de glicol, éteres de diglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, éteres de propilenglicol, éteres de dipropilenglicol; más preferiblemente aún, los disolventes orgánicos son monohidroxialcanos que tienen un punto de ebullición por debajo de 120°C, seleccionados más preferiblemente de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol y hexanol, especialmente de forma preferible isopropanol.
- 30
- 35

Las temperaturas preferidas del procedimiento de la invención son 40 a 140°C, preferiblemente 50 a 110°C, más preferiblemente 60 a 90°C. El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferiblemente con un tiempo de reacción de 2 a 12 horas, más preferiblemente con 2,5 a 10 horas, y muy preferiblemente con 3 a 8 horas.

- Los componentes epoxídicos están preferiblemente en un déficit estequiométrico con respecto a los siloxanos sustituidos con amino. Este déficit se refiere al número de grupos epoxi en los compuestos sustituidos terminalmente con epoxi solubles en agua, en relación con los grupos amino en el siloxano. Más preferiblemente, la relación molar de los grupos epoxi del componente epoxídico a los grupos amino de los siloxanos sustituidos con amino es $\leq 50:50$, más preferiblemente $\leq 40:60$, muy preferiblemente $\leq 30:70$, más preferiblemente aún $\leq 25:75$, especialmente de forma preferible $\leq 20:80$, pero no menos de 0,1:99,9.
- 40

- El procedimiento de la invención para preparar los aminosiloxanos reticulados de la invención es notable con preferencia particular por el hecho de que un siloxano sustituido con amino se mezcla con 20% en peso de un disolvente y con el componente epoxídico. Las cifras de la cantidad, en % en peso, se refieren a la suma de las masas iniciales de aminosiloxano, disolvente y componente epoxídico. La suma asciende a 100% en peso. Preferiblemente, la mezcla de reacción se agita y se calienta hasta una temperatura en el intervalo preferido de 70 a 90°C, y se agita durante otras 4 a 8 h a esa temperatura. Tras la eliminación del disolvente mediante destilación a 70 a 90°C a presión reducida de 1 a 25 mbares, preferiblemente de 10 a 20 mbares, se obtienen los aminopropilsiloxanos reticulados de la invención.
- 45
- 50

- Una característica de las composiciones de la invención que comprenden los aminosiloxanos reticulados de la invención o los productos del procedimiento de la invención es que comprenden 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,3% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, más particularmente al menos 1% en peso, basado en la masa de los aminosiloxanos reticulados, de un ácido. La cantidad máxima del ácido es preferiblemente
- 55

no mayor que 5% en peso, más preferiblemente no mayor que 4% en peso, 3% en peso, y más particularmente no mayor que 2% en peso.

Los ácidos son preferiblemente ácidos inorgánicos u orgánicos, o mezclas de éstos, tanto inorgánicos como orgánicos, y también en los dos grupos entre sí. Son más preferidos los ácidos orgánicos o mezclas de los mismos entre sí.

El ácido orgánico es preferiblemente un ácido orgánico que tiene un punto de ebullición por encima de 100°C en condiciones estándar, más preferiblemente por encima de 120°C. Con preferencia adicional, el ácido orgánico tiene un punto de fusión por encima de 0°C, preferiblemente por encima de 20°C, más preferiblemente por encima de 50°C; en el caso de ácidos orgánicos quirales, el punto de fusión se refiere a las sustancias enantioméricamente puras. Más preferiblemente, los ácidos orgánicos tienen un pKa de 3,5 a 5,0, más preferiblemente aún de 3,8 a 4,8. Con preferencia particular, los ácidos orgánicos se seleccionan de ácido acético, ácido glicólico, y ácido láctico. Con preferencia más particular, los ácidos orgánicos, así como un grupo carboxilato, también tienen un grupo hidroxilo; con preferencia aún más particular, los ácidos orgánicos, así como un grupo carboxilato, no contienen nitrógeno. En particular, los ácidos se seleccionan preferentemente de ácido glicólico y/o láctico.

Los ácidos inorgánicos son preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

Las composiciones preferidas de la invención tienen 0,5 a 3% en peso, preferiblemente 1 a 2% en peso, de un ácido seleccionado de ácido acético, ácido glicólico y ácido láctico. Las composiciones más preferidas de la invención tienen 0,5 a 3% en peso, preferiblemente 1 a 2% en peso, de una mezcla de ácidos seleccionada de los ácidos orgánicos ácido acético, ácido glicólico y ácido láctico, junto con el ácido inorgánico ácido fosfórico.

Una característica de las formulaciones de la invención es que, al igual que las composiciones de la invención, comprenden un regulador de la viscosidad.

El regulador de la viscosidad es preferiblemente un hidrocarburo que contiene hasta 8 átomos de carbono. Más preferiblemente, el regulador de la viscosidad también contiene oxígeno. Con preferencia particular, el regulador de la viscosidad comprende grupos funcionales que son grupos éter y al menos un grupo hidroxilo. Con preferencia más particular, el regulador de la viscosidad, así como los grupos éter, contienen solo un grupo hidroxilo terminal y ningún otro heteroátomo. Con preferencia muy particular, el regulador de la viscosidad es éter monobutílico de dietilenglicol (BDG).

Las formulaciones de la invención comprenden preferiblemente además agua, más preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente aún al menos 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso, muy preferiblemente al menos 90% en peso, y especialmente de forma preferible al menos 95% en peso, basado en la masa total de la formulación.

Se prefieren especialmente formulaciones de la invención para almacenamiento que comprenden 5 a 30% en peso de aminosiloxano reticulado, 2 a 25% en peso de BDG, 0,05 a 1% en peso de un ácido orgánico y 50 a 95% en peso de agua, basándose todas las cifras de % en peso en la suma total de masas de esta formulación.

Las formulaciones se almacenan preferiblemente a temperaturas de 23°C.

Una ventaja de las formulaciones de la invención es que además son diluibles en agua, en otras palabras, que se puede añadir adicionalmente agua, sin adición posterior de cualesquiera de los otros componentes, sin que se produzca separación de fases. Como resultado de esta dilución, se obtiene la formulación para uso.

Otra ventaja es que no es necesario añadir ácido adicional.

Una ventaja adicional es que los aminosiloxanos reticulados de la invención, a pesar de su carácter muy siliconado, se pueden formular en forma libre de emulsionante; ya se ha definido anteriormente "libre de emulsionante".

Las formulaciones para uso se preparan a partir de las formulaciones para almacenamiento mediante dilución con agua, preferiblemente agua corriente que tiene una dureza baja a media (7-12 °dH [dureza alemana]). Las relaciones de dilución preferidas son 1-10 g/l, dependiendo del procesamiento posterior. Se prefieren particularmente alrededor de 4 g/l del concentrado al 20% (sustancia activa al 0,08% del compuesto según la invención).

Las formulaciones se diluyen preferiblemente a temperaturas de 23°C.

Una desventaja de los tensioactivos no iónicos usados en la técnica anterior, tales como etoxilatos de alcoholes grasos, es que su radical alquílico de cadena larga se adsorbe sobre el tejido de la tela y bloquea de este modo parte de la superficie, que entonces no se humedece con el aminosiloxano. Después de que los tensioactivos no iónicos se han eliminado por lavado, la superficie que no está cubierta tiene nuevamente las propiedades del tejido sin tratar. Este efecto diluye la eficiencia de los aminosiloxanos suavizantes.

Una ventaja adicional de los aminosiloxanos reticulados de la invención es que las pequeñas cantidades del componente epoxídico como agente de reticulación son suficientes para provocar la maniobrabilidad de la formulación en sistemas acuosos y el buen comportamiento técnico en el acabado textil.

Una ventaja adicional de la composición de la invención es por lo tanto una mayor eficiencia en el efecto suavizante.

- 5 Una desventaja de los aminosiloxanos usados en la técnica anterior es que, a las temperaturas típicas de acabado de 100°C o más, hay separación de fases, y las gotitas formadas en ese proceso conducen al manchado al aplicarlos sobre las telas. Como resultado de las concentraciones localmente crecientes, los aminosiloxanos pueden reaccionar con sí mismos y conducir posiblemente a casos de pegajosidad en las máquinas de teñir. Esto puede afectar, en particular, a máquinas del proceso de agotamiento, tales como aparato de teñir en enjullo, máquinas jiggers, máquinas de tinción por chorro, barcas de manivela, etc., que provocan depósitos indeseados.

- 10 Una ventaja adicional es la espectacular estabilidad durante el almacenamiento de las formulaciones de la invención. Por tanto, las formulaciones se distinguen por una estabilidad elevada del color – es decir, continúan siendo incoloras incluso después del almacenamiento a 25°C durante 4 semanas. Otra característica de la misma es que las emulsiones en las formulaciones no muestran signos de separación de fases incluso después del almacenamiento prolongado, es decir, tras 4 semanas o más a 25°C.

15 Una ventaja adicional del uso del suavizante según la invención es que el suavizante dota a los tejidos tratados con él de cualidades hidrófilas.

En particular, los aminosiloxanos reticulados de la invención dotan a los tejidos de cualidades hidrófilas, mientras que al mismo tiempo producen una buena suavidad táctil.

- 20 Se proporciona igualmente por la invención el uso de los aminosiloxanos reticulados de la invención, y también de los productos del procedimiento de la invención, en productos domésticos, preferiblemente como suavizantes de tejidos y acondicionadores del cabello.

- 25 Cuando las telas se tratan con las composiciones de la invención, entonces se obtiene una buena suavidad táctil con gran permanencia, en otras palabras, una mejora de la tela, que se retiene tras el lavado. En particular, y a pesar de fibras más suaves, más deslizantes, la estabilidad dimensional del tejido se retiene en la tela, asegurando de ese modo la naturaleza de grado elevado de la prenda para el usuario.

- 30 Un uso preferido de los aminosiloxanos reticulados de la invención es como suavizantes para tejidos. Los tejidos preferidos se seleccionan, por ejemplo, del grupo que engloba tejidos tejidos, tejidos textiles, géneros de punto, tejidos de punto de aguja, no tejidos, pañuelos desechables (fibras de papel) y/o fibras de materias primas naturales y/o sintéticas y/o cuero y/o pelo y/o piel. Los materiales comprenden preferiblemente poliésteres y poliamidas; más preferiblemente, las telas comprenden poliésteres, y con preferencia particular, las telas están hechas de poliéster.

Los aminosiloxanos reticulados de la invención, o composiciones y formulaciones de la invención, se usan preferiblemente para el acabado OEM de telas.

- 35 Con preferencia adicional, los aminosiloxanos reticulados de la invención se usan como agentes para el cuidado de telas y/o como agentes hidrofiliizantes para telas.

Breve descripción de las figuras:

Figura 1: Representación esquemática de la elongación según ISO 13936. La línea en el centro es la costura; la dirección de tensión es vertical.

Ejemplos:

- 40 Métodos generales y materiales

Análisis espectroscópicos:

- 45 La longitud de la cadena de los aminosiloxanos reticulados y de los siloxanos sustituidos con amino se determinó usando RMN ²⁹Si. El registro y la interpretación de los espectros de RMN son conocidos por la persona experta. Las referencias incluyen el libro "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. Brandolini and D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Los espectros se registraron a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker Spectrospin, con frecuencias de medidas, cuando se registran los espectros de protón, de 399,9 MHz, cuando se registran los espectros de ¹³C, de 100,6 MHz, y cuando se registran los espectros de ²⁹Si, de 79,5 MHz.

Determinación de las masas molares, en particular las masas molares medias ponderales Mw:

- 50 Los análisis cromatográficos de permeación en gel (GPC) se llevaron a cabo con un instrumento tipo 1100 de Hewlett-Packard usando una combinación de columnas SDV (1000/10000 Å, 65 cm cada una, diámetro interno 0,8 cm, temperatura 30°C), THF como fase móvil con un caudal de 1 ml/min., y un detector de RI (Hewlett-Packard). El

sistema se calibró frente a un patrón de poliestireno en el intervalo de 162 a 2520000 g/mol para la determinación de las masas molares de los aminosiloxanos reticulados y de los siloxanos sustituidos con amino, y frente a un patrón de polipropilenglicol en el intervalo de 162 a 2520000 g/mol para determinar las masas molares de los componentes epoxídicos.

- 5 El contenido de nitrógeno se determina mediante valoración potenciométrica en un método basado en DIN EN ISO 9702. El nitrógeno total se determinó según 2.1.1, y la suma total de nitrógeno secundario y terciario se determinó según 2.2.3, y el nitrógeno primario se calculó a partir de estos resultados mediante formulación de la diferencia. El disolvente aprótico usado fue dioxano, y el ácido fue ácido perclórico.

- 10 La viscosidad se determina usando un viscosímetro giratorio según DIN 53018 Parte 1, en un método de placa/placa. Se usó un reómetro ES-CPS-Plus de Brookfield, con la placa de medida RP 75, anchura de espacio 1 mm. Las medidas se llevaron a cabo a 25°C.

Ejemplo 1: Síntesis

1.1: Preparación de siloxanos sustituidos con amino según el documento DE 102011110100 A1

- 15 La preparación de siloxanos sustituidos con amino se llevó a cabo según el documento DE 102011110100. Las cantidades de cada una de las materias primas usadas derivan directamente de la estequiometría de la composición polimérica. Las cifras en % en peso se basan siempre en la suma total de todas las masas iniciales.

- 20 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador, un termómetro interno y un puente de destilación, se calientan con agitación a 85°C, y se agitan a esa temperatura durante 30 minutos, polidimetilsiloxanos dihidroxi funcional de longitud cadena conocida, determinada mediante RMN ²⁹Si, hexametildisilazano, y 0,07% en peso de un ácido fosfórico de concentración de 85 por ciento en peso. Después, se añaden aminopropilmetildietoxisilano y un 0,07% en peso de un ácido fosfórico de concentración 85 por ciento en peso adicional, y la mezcla se destila a 85°C a 14 a 20 mbares durante una hora, y también a 120°C durante otras 2 horas. La filtración a través de una prensa de filtro a presión produce aminopropilsiloxanos transparentes, incoloros. Los ejemplos se dan en la Tabla 1.

- 25 Tabla 1: Aminopropilsiloxanos del Ejemplo 1.1; la longitud de la cadena se refiere al número de unidades de siloxano

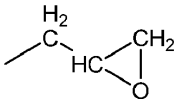
Aminopropilsiloxano	Longitud de la cadena	Nitrógeno, [% en peso]	Mw [g/mol]
AS1	81	0,32	12628
AS2	210	0,76	35665
AS3	246	0,73	45462
AS4	202	0,98	40090
AS5	75	0,98	11147
AS6	68	1,00	11818
AS7	75	0,32	12618
AS8	216	0,93	45710
AS9, no inventivo	277	0,39	36163

1.2: Preparación de aminosiloxanos reticulados de la invención

- 30 Se carga un aminopropilsiloxano a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro interno y un puente de destilación, y se mezcla con 20% en peso de 2-propanol y también con el componente epoxídico en la cantidad requerida en cada caso según la Tabla 2. Las cifras de las cantidades, en % en peso, se refieren a la suma total de las masas iniciales de aminosiloxano, disolvente y componente epoxídico. La suma total constituye 100% en peso.

- 35 La carga se calienta hasta 80°C con agitación, y se agita a esta temperatura durante 6 horas. Tras la eliminación del disolvente mediante destilación a 80°C a una presión reducida de < 20 mbares, se obtienen los aminopropilsiloxanos reticulados. Los ejemplos se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2: Aminopropilsiloxanos reticulados del Ejemplo 1.2

Aminosiloxano reticulado	Siloxano sustituido con amino	Componente epoxídico 1* [% en peso]	Nitrógeno [% en peso] primario terciario	Mw [g/mol]
HS1	AS3	0,67	0,72	108776
HS2	AS5	3,22	n.d.	144311
HS3	AS1	1,07	0,29 0,02	17463
HS4	AS6	0,68	0,99	50264
HS5	AS7	2,61	0,28 0,04	31289
HS6	AS8	0,87	0,88	244066
HS7	AS8	0,44	0,89	86860
HS8	AS9	1,2	0,38 0,01	76978
* El componente epoxídico 1 fue un polietilenglicol diepoxifuncional según la fórmula (II), que tiene índices h de 10 y j, k, l y m de cero, y R ³ del radical glicidilo 				

A partir de los valores dados a conocer, es manifiesto que al menos 80% de los grupos amino primario todavía estaban presentes sin cambiar tras la reacción con el compuesto epoxídico.

5 Ejemplo 2: Composiciones y formulaciones

Las composiciones típicas de la invención contienen 20% en peso de aminosiloxano reticulado, 15% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol (BDG), 0,3% en peso de un ácido orgánico y 64,7% en peso de agua.

- 10 Las composiciones se preparan juntas mediante agitación simple a temperatura ambiente. La agitación se continúa hasta que la mezcla es una mezcla homogénea de una sola fase, es decir, no tiene ninguna segunda fase visible. En general, las formulaciones son homogéneas dentro de los 10 minutos de agitación. Dependiendo de la viscosidad del aminosiloxano reticulado, se usa un agitador KPG, o es suficiente un agitador magnético. Las composiciones de la invención son claras, transparentes, o también lechosamente turbias.

Siguen siendo homogéneas después de que se apaga el agitador, y no exhiben separación de fases ni amarillamiento incluso al almacenarlas durante dos semanas a 22°C.

- 15 En una formulación de este tipo, los aminosiloxanos no inventivos, no hidrofílicos mediante reticulación, exhiben una rápida separación de fases, puesto que carecen del emulsionante.

Tabla 3: Formulaciones de la Tabla 2 de los aminosiloxanos reticulados del Ejemplo 1.2, conteniendo todas ellas 15% en peso de BDG y 64,7% en peso de agua

Formulación	Aminosiloxano reticulado [% en peso]	Ácido [% en peso]	Aspecto
		ácido acético	
FHS1	20 (HS1)	0,3	transparente, homogéneo, incoloro
FHS2	20 (HS2)	0,3	turbio, homogéneo, incoloro
FHS3	20 (HS3)	0,3	turbio, homogéneo, incoloro
FHS4	20 (HS4)	0,3	turbio, homogéneo, incoloro
FHS5	20 (HS5)	0,3	ligeramente turbio, homogéneo, incoloro

Formulación	Aminosiloxano reticulado [% en peso]	Ácido [% en peso]	Aspecto
FHS6	20 (HS6)	0,3	transparente, homogéneo, incoloro
FHS7	20 (HS7)	0,3	transparente, homogéneo, incoloro
FHS8	20 (HS8)	0,3	turbio, homogéneo, incoloro
		ácido láctico	
FHS9*	20 (HS1)	0,3	transparente, homogéneo, incoloro
		ácido glicólico	
FHS10	20 (HS1)	0,3	transparente, homogéneo, incoloro

*FHS9 se preparó agitando a 50°C

- 5 Las formulaciones se evaluaron para determinar su capacidad para diluirlas en agua, mediante adición a 1 g de la formulación de 6 g de agua, seguido de una breve agitación con un agitador magnético. El aspecto se evaluó para determinar la homogeneidad, y sigue siendo comparable en todos los casos con el aspecto de la formulación concentrada de la Tabla 3.

Tabla 4: Capacidad de las formulaciones de la Tabla 3 para ser diluidas en agua

Formulación de partida	Aspecto
FHS1	transparente, homogéneo, incoloro
FHS2	turbio, homogéneo, incoloro
FHS4	turbio, homogéneo, incoloro
FHS5	ligeramente turbio, homogéneo, incoloro
FHS6	transparente, homogéneo, incoloro
FHS7	transparente, homogéneo, incoloro
FHS8	ligeramente turbio, homogéneo, incoloro

No se observó separación de fases para ninguna de las formulaciones del Ejemplo 2.

10 **Ejemplo 3: Ensayos de aplicación**

Pretratamiento del tejido de ensayo:

En primer lugar, el tejido estándar se pretrata. Se lava inicialmente una vez con 32 g de detergente de ensayo, y después una vez sin detergente de ensayo.

- 15 Las operaciones de lavado tuvieron lugar en una lavadora MieleNovotronic W 918 comercial con colada de color, sin prelavado a 40°C, usando un detergente para la colada estándar wfk IECA-Base y 3 kg de tejido de fibra de algodón. Finalmente, el tejido así tratado se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. Los tejidos de ensayo se cortan en trozos que miden 30 x 40 cm.

A1:

- 20 Para el ensayo, se usaron tejidos de poliéster de wfkTestgewebe GmbH (Christenfeld 10 41379 Brüggen) con el código wfk 30A, peso base 170 g/m², artículos tejidos con un patrón de tejido 1/1 y tres tafetanes teñidos (artículos de poliéster tejidos con un patrón de tejido 1/1) con diferentes pesos base, y se sumergieron a 25°C en un licor al 0,08% (basado en la sustancia activa), con una relación de licor a artículos de 12 a 1, durante 20 minutos con mezclamiento suave, después de lo cual se exprimieron suavemente y se secaron en un MatthisLabdryer LTE. Las condiciones de secado fueron 2 minutos a 105°C, seguido de 1 minuto a 180°C.

Las composiciones FHS1 a FHS8 se diluyeron con agua corriente fría para formar una disolución de aclarado que contiene 0,08% en peso de compuesto inventivo.

- 5 Las muestras comparativas se trataron usando suavizantes alternativos, una aminosilicona no reticulada AS9 (Tabla 1) (Comparativa 2) y una silicona ABn polimerizada linealmente (Momentive SRS, masa molar alrededor de 50000 g/mol) (Comparativa 1), de la misma manera que para los experimentos inventivos.

V1, suavidad táctil:

- 10 Para evaluar la suavidad táctil, se reunió un equipo experimentado de ocho examinadores individuales, quienes usaron un ensayo de panel manual para evaluar las muestras manuales anónimas de los tejidos de poliéster acabados usando las formulaciones. En este ensayo, cada examinador recibe su propia ropa. Para las muestras de mano, adicionalmente, siempre se añadió una muestra sin tratar sin ninguna marca obvia (valor de blanco).

La evaluación tuvo lugar en una escala de 0 (duro y desagradable de manipular) a 5 (suave y agradable de manipular), con la posibilidad de valores de números enteros entre medias. Para la evaluación de la suavidad táctil, se añadieron las evaluaciones individuales, queriendo decir que, con 8 examinadores, fue posible un valor máximo de suavidad táctil de 40. Los resultados se dan en la Tabla #5. No se ensayaron todas las composiciones.

- 15 Tabla #5: Evaluación de la suavidad táctil del Ejemplo 3 tras la aplicación A1 de las composiciones del Ejemplo 2 a artículos de poliéster tejidos

Composición	Suavidad táctil/material			
	PES negro 210 g/m ²	PES azul 170 g/m ²	PES rojo 170 g/m ²	PES Wfk
FHS 1	20,5	12	17	32
FHS 2	23			29
FHS 3	35			37
FHS 4		17	30,5	29
FHS 5				24
FHS 7	26	21	18,5	24
FHS 8		28	14,5	37
Comparativa 1	20	28	24	32
Comparativa 2	19	21	26,5	29

Las composiciones inventivas son comparables con la técnica anterior.

V2: Deformación

- 20 Se llevaron a cabo ensayos de tracción con muestras de tejido tejido (A1) según ISO 13936. El material usado fue exclusivamente tafetán. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en la dirección de los hilos de la urdimbre. En los diagramas, los hilos de la urdimbre corren verticalmente. Las muestras se pretrataron según A1, y entonces se cosieron juntas dos piezas con el hilo de ensayo.

- 25 La anchura de la costura en el ensayo de tracción de la muestra sin tratar es, de media, 2 mm a lo largo de toda la anchura, con una fuerza aplicada de 120 N. En la Tabla #6 se dan a conocer los valores medios tras la aplicación de las composiciones inventivas.

Tabla #6: Ensayo de tracción según V2, ISO 13936 Parte 1, fuerza en la apertura de la costura definida (hilo de trama):

Formulación	Apertura de la costura (trama) [mm]	Fuerza [N]
Sin tratar	2	120
FHS1	6	120
FHS4	5	120

Formulación	Apertura de la costura (trama) [mm]	Fuerza [N]
FHS6	5	120
FHS8	5	120
Comparativa 1	6	120
Comparativa 2	7	120

La Tabla #7 muestra los valores de fuerza necesarios para una apertura de la costura de 6 mm. Puesto que la fuerza máxima fue 199 N, el valor de la muestra sin tratar muestra solamente una apertura de la costura de 2,9 mm.

Tabla #7: Ensayo de tracción según V2, ISO 13936 Parte 2, fuerza en la apertura de la costura definida (hilo de trama):

Formulación	Apertura de la costura (trama) [mm]	Fuerza [N]
Sin tratar	2,9	199
FHS1	6	199
FHS4	6	199
FHS6	6	199
FHS8	6	199
Comparativa 1	6	164
Comparativa 2	6	143

Los valores ventajosos son una apertura más pequeña de la costura para una fuerza dada, y/o una mayor fuerza para una apertura dada de la costura. En ambos casos, es manifiesto que la deformación tras el acabado inventivo fue mejor que tras la aplicación de las composiciones comparativas de la técnica anterior.

10 V3: Resistencia al calor:

Muestras del Ejemplo 2 (Tabla 3) se ajustaron a temperatura ambiente a un pH de entre 4 y 4,5, con adición de ácido acético cuando fuese necesario, y se agitaron suavemente con un agitador de doble paleta. La temperatura se elevó hasta 100°C durante 30 minutos, después de lo cual las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente. Se apagó el agitador, y la muestra se dejó reposar durante 10 minutos, tras lo cual se inspeccionó.

15 Todas las muestras inventivas no muestran signos de separación de fase, y en particular, no exhiben ninguna formación de gotitas en el menisco con la pared de vidrio. La aminosilicona no reticulada (que corresponde a Comparativa 2) exhibió formación de gotitas tras el tratamiento anterior.

REIVINDICACIONES

1. Aminosiloxanos reticulados obtenibles mediante reacción de siloxanos sustituidos con amina, idénticos o diferentes, con componentes epoxídicos, idénticos o diferentes, que son hidrocarburos solubles en agua, comprendiendo los hidrocarburos oxígeno así como carbono, y opcionalmente otros elementos seleccionados de nitrógeno, azufre y fósforo, teniendo el hidrocarburo, de media, más de un grupo epoxi terminal, siendo el grupo epoxi un radical carboxiránico, y, además, no más de 50% de todos los grupos amino han sufrido reacción con un grupo epoxídico.

2. Aminosiloxanos reticulados según la reivindicación 1, caracterizados por que los siloxanos sustituidos con amina se ajustan a la fórmula (I)



en la que

$$M = [R^1_3 SiO_{1/2}]$$

$$M^A = [R^2 R^1_2 SiO_{1/2}]$$

$$D = [R^1_2 SiO_{2/2}]$$

$$D^A = [R^2 R^1 SiO_{2/2}]$$

$$T = [R^1 SiO_{3/2}]$$

$$T^A = [R^2 SiO_{3/2}]$$

$$Q = [SiO_{4/2}],$$

en las que

R^1 , independientemente en cada caso, son radicales hidrocarbonados idénticos o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen 1 a 30 átomos de carbono, o también radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 30 átomos de carbono,

R^2 , independientemente en cada caso, es un radical hidrocarbonado que está sustituido con al menos un átomo de nitrógeno, y tiene 1 a 30 átomos de carbono,

$a = 0$ a 20,

$b = 0$ a 10,

$c = 10$ a 5000,

$d = 0$ a 50,

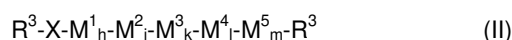
$e = 0$ a 20,

$f = 0$ a 500,

$g = 0$ a 20.

3. Aminosiloxanos reticulados según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que los componentes epoxídicos son hidrocarburos solubles en agua, comprendiendo los hidrocarburos oxígeno así como carbono, teniendo el hidrocarburo al menos una cadena que a su vez tiene al menos dos átomos de oxígeno separados por al menos un átomo de carbono, preferiblemente por al menos dos átomos de carbono, y teniendo el hidrocarburo, de media numérica, más de un grupo epoxi terminal, preferiblemente 2 grupos epoxi terminales.

4. Aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que los componentes epoxídicos son poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II)



$h =$ mayor que 0 a 50, preferiblemente 1 a 30, más preferiblemente 2 a 25, más preferiblemente aún 3 a 20, más particularmente 4 a 15;

$j = 0$ a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente mayor que 0 a 2;

$k = 0$ a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente 0;

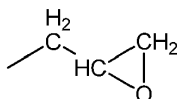
l = mayor que 1 a 10, preferiblemente 2 a 5, más particularmente 2;

m = 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, más particularmente 0;

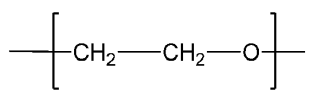
en la que la suma de los índices h, j, k, l + m es al menos 3, preferiblemente al menos 5, y especialmente de forma preferible al menos 7,

5 X = oxígeno,

R³ = independientemente en cada caso, hidrógeno, un hidrocarburo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, y/o el radical glicidilo

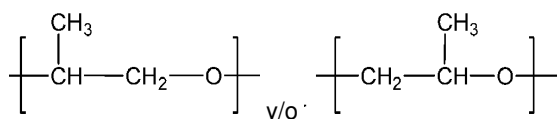


M¹ =

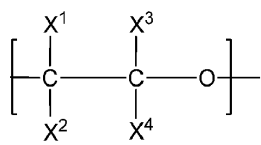


10

M² =

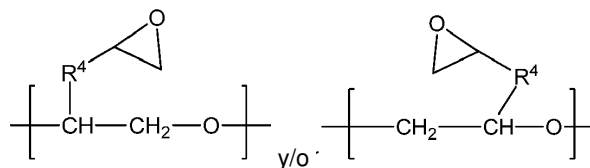


M³ =



15 en la que, en M³, los radicales X¹ a X⁴, independientemente entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarbonados lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, que tienen 1 hasta 50 átomos de C, preferiblemente 2 a 20 átomos de C, y pueden contener opcionalmente átomos de halógeno, con la condición de que X¹ a X⁴ no se seleccionen de manera que M³ sea igual que M¹ o M²,

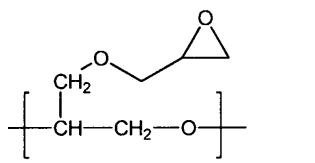
M⁴ =



20

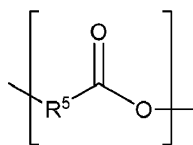
en la que R⁴, en M⁴, independientemente en cada caso, es un radical hidrocarbonado que tiene 2 a 20 carbonos, y puede estar interrumpido por heteroátomos,

preferiblemente M⁴ es un éter de glicidilo =



25

M⁵ =



en la que R^5 , en M^5 , independientemente en cada caso, no está presente, o es un hidrocarburo divalente que tiene 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente más de 1 hasta 6, más particularmente 2 hasta 4 átomos de carbono.

- 5 5. Aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) tienen una masa molar de 200 a 1500 g/mol.
6. Aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que los poliéteres sustituidos con epoxi de la fórmula (II) son incoloros.
7. Aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados por que los aminosiloxanos reticulados tienen menos de 10% en peso, pero al menos 0,01% en peso, de fracción de poliéter.
8. Aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados por que al menos 50% de los grupos amino primario de los siloxanos reticulados no han sufrido reacción mediante reticulación con grupos epoxídicos.
9. Procedimiento para preparar los aminosiloxanos reticulados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Composiciones que comprenden los aminosiloxanos reticulados de las reivindicaciones 1 a 8, y/o los productos del procedimiento según la reivindicación 9.
11. Composiciones según la reivindicación 10, caracterizadas por que comprenden al menos 0,1% en peso, no más de 5% en peso, basado en la masa de los aminosiloxanos reticulados, de un ácido.
12. Formulaciones que comprenden las composiciones según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizadas por que están libres de emulsionante.
13. Uso de los aminosiloxanos reticulados de la invención, y/o de los productos del procedimiento de la invención, en productos domésticos, preferiblemente como suavizantes de tejidos y acondicionadores del cabello.

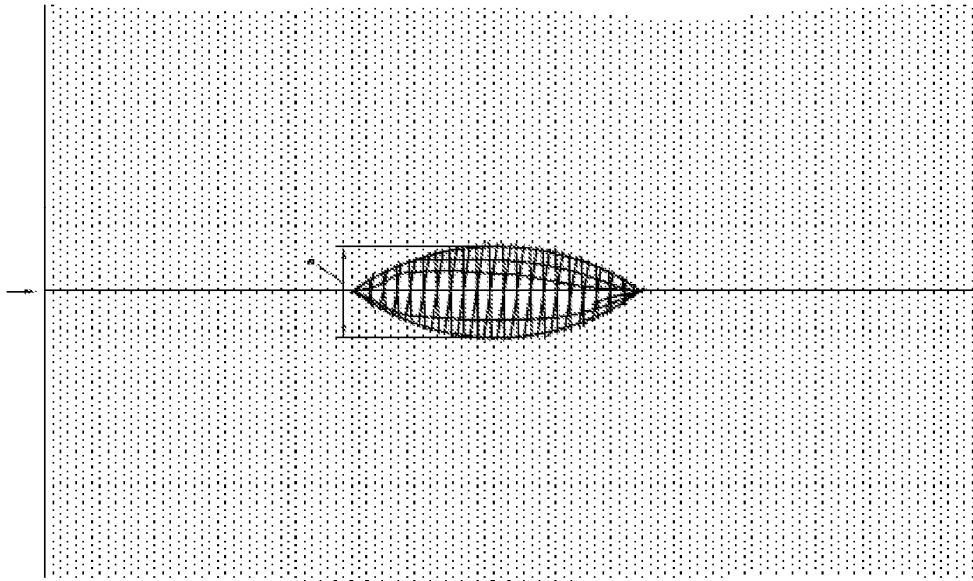


Figura 1