

# CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com  
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI  
CARRERA 4 No. 72 - 35  
BOGOTA 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611  
Telefax: (57-1) 211 8650  
(57-1) 540 0860  
Fax in U.S.A.: (1-305) 381 9660

Señora Jefe de la  
**DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**  
Superintendencia de Industria y Comercio  
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-062227- -00003-0000

Fecha: 2008-09-15 15:55:42 Dep. 2020 NUECREACIONE  
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASLNACIONALI  
Act. 538 PETICION Folios: 2

Trámite : 011  
Evento : 378  
Actuación : 538

Referencia : Expediente No. 07.062.227  
Asunto : Solicitud de Patente para **NUEVA COMPOSICIÓN DE ENCOLADO DE HILOS TEXTILES**  
Solicitante : **EMZ TREK AND SNF S.A.S.**  
Clase : D06M 15/285  
Publicada en : La Gaceta No. 590 Del 31 de marzo de 2008  
Fecha de Solicitud : 20 de junio de 2008

1. Yo, Emilio FERRERO, identificado como aparece al pie de mi firma, actuando como apoderado en el asunto de la referencia, atentamente, solicito se efectúe el examen de patentabilidad de la solicitud en referencia presentada de acuerdo con el Capítulo I del PCT y según lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Para tal efecto presento junto con este escrito el recibo por valor de \$420.000.00, que corresponde a la tasa fijada según lo dispuesto en la resolución No. 44372 de 26 de diciembre de 2007.

2. Ruego atentamente a la Señora Jefe se sirva ordenar que se anexe este recibo para que se efectúe dicho examen y se continúe con el trámite de la solicitud.

Señora Jefe,

**EMILIO FERRERO**  
T.P.A. No. 31.929

COLO-15984-841-001-9  
ASG\LMA\ID-134400\WPC15984  
No. M-2008-134400\ASG

**DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 07-62227

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **590** DE

FECHA **31 DE MARZO DE 2008** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **27 DE JUNIO DE 2008**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI \_\_\_\_\_

NO       X



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(1) N.º de publicación: **ES 2 061 508**

(5) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08L 33/00, C08L 39/00

C08L 61/20, C08L 77/00

C08L 79/08, C08L 87/00

C08F 265/00, C08F 271/00

C08F 283/00, C02F 1/56

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

(80) Número de solicitud europea: **87308652.4**

(86) Fecha de presentación: **30.09.87**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0 262 945**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.88**

(64) Título: **Composiciones poliméricas solubles en agua.**

(30) Prioridad: **01.10.86 GB 8623578**  
**01.10.86 GB 8623579**

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**16.12.94**

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**16.12.94**

(73) Titular/es: **Allied Colloids Limited**  
**P.O. Box 38,**  
**Low Moor**  
**Bradford, West Yorkshire BD12 0JZ, GB**

(72) Inventor/es: **Farrar, David;**  
**Langley, John y**  
**Allen, Adrian**

(71) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

**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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Pamplona, 1. 28038 Madrid

DESCRIPCION

Es una práctica común tratar un sustrato acuoso con dos o más materiales diferentes, solubles en agua, de tratamiento orgánico, por ejemplo para la coagulación y la floculación de impurezas en el sustrato. El tratamiento puede ser secuencial. Uno de los materiales o los dos pueden ser suministrados al usuario en una solución acuosa concentrada, por ejemplo con un contenido de sólidos disueltos superior al 10%, y el usuario puede utilizar entonces la misma mediante la adición directa al sustrato acuoso o, más usualmente, diluir la solución con anterioridad a su utilización.

Sin embargo, en algunos casos es deseable tratar el sustrato con los materiales de manera simultánea y entonces sería deseable de manera general proporcionar los dos materiales como una sola composición. Cuando los materiales presentan unas características que hacen deseable proporcionarlos en la forma de una solución concentrada, esto requiere suministrar una solución acuosa concentrada que contenga dos materiales.

Algunas combinaciones de materiales de tratamiento son compatibles en el sentido de que una solución acuosa concentrada homogénea y estable se obtiene mediante la agitación de una solución acuosa de uno de los materiales con una solución acuosa del otro material con una concentración efectuada de tal modo que la solución acuosa final tenga un contenido total de sólidos disueltos de por lo menos un 10% en peso. Por ejemplo, esta situación se presenta de manera general si los dos materiales son de tipos químicos similares, por ejemplo polímeros formados del mismo monómero pero con diferentes pesos moleculares o formados de mezclas de monómeros que son iguales o similares. Sin embargo, muchas combinaciones de materiales de tratamiento de aguas son incompatibles en solución a estas concentraciones elevadas, incluso a pesar de que puedan ser compatibles a las concentraciones mucho más bajas que prevalecen durante su utilización. Por ejemplo, si una solución acuosa al 25% de un polímero catiónico de acrilato de elevado peso molecular se mezcla con una solución acuosa al 25% en peso de un coagulante polimérico de bajo peso molecular, la solución acuosa resultante será generalmente heterogénea e inestable, lo que producirá generalmente una separación de fases o una precipitación durante el almacenamiento. Los intentos para impartir una estabilidad mediante la inclusión de emulsionantes o de otros aditivos estabilizantes a la solución no son deseables por motivos de costes y porque los aditivos pueden interferir en el uso previsto de la composición.

En lugar de suministrar al usuario una sola composición acuosa podría considerarse preferible suministrar una sola composición seca particulada. Sin embargo, esto tiende a ser insatisfactorio, debido a que algunos de los materiales relevantes tienden a tener un peso molecular y otras características de tal modo que no pueden proporcionarse fácilmente como sólidos particulados que tengan unas características adecuadas, y aún en el caso de que los dos materiales puedan ser facilitados en la forma de sólidos particu-

dos, existe una tendencia de los diferentes sólidos a estratificarse durante el transporte y el almacenamiento, con el resultado de que puede variar la composición del material mezclado.

Es conocido que se puede proporcionar un polímero de dialil dimetil amonio cloruro (DADMAC) de un peso molecular más elevado de lo que sería de otro modo disponible efectuando la polimerización de DADMAC en presencia de polielectrolito. También es conocido combinar un polielectrolito y un coagulante inorgánico (por ejemplo US 4582627).

Sin embargo, estos procedimientos no son relevantes en lo que se refiere a la necesidad de proporcionar una composición estable de tipos de polímeros completamente diferentes y de proporcionar en particular una composición en la que uno de los tipos pueda ser incapaz de formar una satisfactoria forma sólida particulada y/o en la que los tipos diferentes sean incompatibles en una solución acuosa concentrada.

Una composición según la invención comprende una mezcla de primeros y segundos materiales solubles en agua en una proporción en peso de 10:1 a 1:20, y en esta composición

el primer material es un polímero soluble en agua elegido entre tipos de polímeros del grupo (1a) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilatos, (1b) polímeros de diadquilaminoalquil (met) acrilamidas, (1c) polímeros de dialdialquil amonio haluros y (1d) polímeros formados entre una amina y epihalohidrina o dihaloalcano, y

el segundo material es un material soluble en agua que se ha elegido entre polímeros catiónicos de un tipo de polímero diferente del tipo de polímero del primer material y elegido entre tipos de polímeros del grupo (2a) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilatos, (2b) polímeros de diadquilaminoalquil (met) acrilamidas, (2c) polímeros de dialdialquil amonio haluros, (2d) polímeros formados de una amina y epihalohidrina o dihaloalcano, (2e) poliamidas y (2f) polietileno iminas

y la composición comprende un concentrado acuoso o está preparada mediante el secado de un concentrado acuoso, en el que el primer material es incompatible con el segundo material cuando se mezclan soluciones acuosas de los primeros y de los segundos materiales con el fin de proporcionar las concentraciones que existen en el concentrado acuoso, y el concentrado acuoso es estable y es sustancialmente libre de un material que es agregado para promover la compatibilidad, y

la mezcla es una mezcla que ha sido preparada mediante un procedimiento que comprende formar el primer material por la polimerización de su material monomérico inicial en una solución acuosa del segundo material.

La composición se suministra generalmente al usuario en la forma de una solución acuosa concentrada a granel, en la que la concentración total de los primeros y de los segundos materiales es generalmente de por lo menos un 10% en peso. La invención es particularmente valiosa en estas soluciones, debido a que muchas combinaciones de materiales son incompatibles en las mismas. Los materiales tienen preferentemente una elevada densidad de carga.

Las composiciones también pueden estar en una forma particulada. Las partículas pueden ser las de una solución concentrada de esta clase o pueden ser partículas de gel hechas mediante el secado de una solución de gel hecha en una forma acuosa. Cada partícula de la mezcla homogénea de los dos materiales. Las partículas pueden ser partículas de una dispersión de fase acuosa, las partículas pueden ser partículas de un líquido no acuoso, pero son preferentemente partículas de polvo seco. Las partículas pueden haber sido hechas mediante la polimerización de la gran del primer material disuelto en una solución de los segundos materiales, por ejemplo para formar partículas principales dentro de un margen de tamaño seco entre 50 y 1000  $\mu\text{m}$ , pero preferentemente las partículas secas son globulos con un tamaño de entre 50 a 1000  $\mu\text{m}$ , o globulos fibrilares, hechos mediante la polimerización de globulos de fase inorgánica de la primera material disuelto en una solución acuosa del segundo material, mientras están dispersados en un líquido no acuoso. De manera general, el primer material es del tipo Ia ó Ib y tiene un peso molecular superior a 1 millón cuando la composición se encuentra en la forma de partículas secas de gel que comprenden cada una la mezcla.

Los procedimientos de fase invertida de la invención son ventajosos debido a que el producto final puede tener una densidad de carga muy elevada y puede estar formado por polímeros que son incompatibles. La producción de un producto de cada es ventajoso en la invención, debido a que el agua que actúa de otro modo necesaria para disolver los monómeros para el primer material polimérico puede sustituirse por el segundo material disuelto, reduciendo de esta manera la cantidad de agua que debe ser evaporada.

Debido a que los primeros y segundos materiales están presentes para efectuar dos funciones diferentes, es inevitable que estén formados de diferentes tipos de polímeros y eso conduce inevitablemente a algún grado de incompatibilidad. La invención tiene un valor particular cuando el primer material es incompatible con el segundo material al efectuarse la mezcla de soluciones acuosas de los primeros y segundos materiales con el fin de proporcionar las concentraciones que existen en la composición (cuando es un concentrado acuoso) o que existen durante su fabricación (cuando es un material particulado seco). Debido a ello, cuando tales soluciones de los primeros y segundos materiales se agitan para mezclarlas, la composición o una precipitación, incluso en el caso de que la solución este preferentemente total o sustancialmente libre de un agente dispersante, surfactante, emulsionante, co-disolvente o cualquier otro material estabilizante o compatibilizante que pueda servir para reducir la incompatibilidad.

La solución concentrada o la solución que ha sido usada para formar las partículas secas de la invención puede considerarse frecuentemente como una dispersión molecular estable del primer material en la solución del segundo material.

Con ello queremos decir que la dispersión es a escala molecular y que debido a ello es mucho más fina que la que se puede obtener mezclando meramente una solución del primer material con una solución del segundo material, a causa del carácter no homogéneo de una mezcla de esta clase. El hecho de que exista o no una dispersión molecular lo indica la estabilidad del producto. Si los primeros y los segundos materiales están presentes en la solución a unas concentraciones que las que presenta normalmente una separación de fases pero no ocurre una separación de fases aún en el caso de que no este presente ningún emulsionante u otro aditivo estabilizante, entonces resulta de ello que el primer material se encuentra en una dispersión molecular con la solución del segundo material.

El material monomérico inicial para el primer material es preferentemente un monómero verdadero o una mezcla de monómeros, pero algunas veces puede ser un prepolímero. Usualmente todo el material monomérico inicial se disuelve en la solución acuosa del segundo material antes de iniciarse la polimerización. Sin embargo, en algunos casos el primer material está hecho de materiales iniciales que incluyen un monómero que es necesario introducir de manera separada, por ejemplo, como un gas, en cuyo caso la polimerización puede ser producida mediante el burbujeo gaseoso del monómero hacia el interior de la solución del otro monómero y del segundo material.

La solución es de manera preferente sustancialmente homogénea antes de la polimerización. De esta manera hay una distribución atómica del segundo material y del material monomérico inicial y debido a ello la polimerización conduce a la formación de una distribución íntima de las moléculas del primer polímero y de las moléculas del segundo material. En algunos casos, la distribución puede estar realizada de tal modo que algo del polímero se inserta en el segundo material. Esto sucede a pesar del hecho de que el segundo material es frecuentemente un material que no tiene puntos activos en él mismo o los cuales no podría separar que el monómero o la mezcla de monómeros pudiese polimerizarse. Naturalmente, la elección del segundo material, del material monomérico inicial, de las concentraciones y del grado de polimerización no debe efectuarse de tal modo que el primer material sea precipitado fuera de la solución.

Cada uno de los primeros y segundos materiales está usualmente presente en el concentrado acuoso o en la solución de la que se forman las partículas secas en una cantidad de por lo menos un 2% y usualmente de por lo menos un 10% en peso. La cantidad de cada uno usualmente no es superior al 50% y generalmente inferior al 30 ó 40%. La contribución concentrada de los primeros y segundos materiales es por lo menos de un 10% y es generalmente por lo menos un 15% y frecuentemente superior al 20%. Usualmente no

es superior al 30 ó 60%. Todos estos porcentajes son en peso de la solución total de agua y de los primeros y segundos materiales.

Las proporciones óptimas de los primeros y segundos materiales dependen de los materiales en particular que se utilizan y de los usos a que se destinan, pero generalmente se encuentran dentro de un margen de 1:10 a 10:1, frecuentemente de 5:1 a 1:5. Sin embargo, cuando uno de los materiales es un coagulante y el otro es un polielectrolito de un peso molecular más elevado, la proporción de coagulante:polielectrolito se encuentra generalmente dentro de un margen de 10:1 a 1:2, preferentemente de 5:1 a 1:1.5.

El material monomérico tiene que ser capaz de polimerizar en la solución acuosa para formar un polímero disuelto que tenga el peso molecular deseado. Una polimerización adecuada mediante una polimerización por condensación con eliminación acuosa (es decir, la polimerización mediante la condensación de los monómeros con eliminación de agua) puede ser difícil de realizar para obtener la concentración y el peso molecular deseados. Por consiguiente, de manera preferente, cualquier polimerización por condensación se efectúa mediante una polimerización de adición o mediante una polimerización por condensación con eliminación acuosa. Las procedimientos adecuados de condensación con eliminación acuosa comprenden la condensación de monómeros con la eliminación de un compuesto fuertemente al agua, generalmente cloruro de hidrógeno u otros halógenos.

Debido a ello, un tipo preferente del primer polímero es el tipo Ia, a saber, un polímero preparado mediante la reacción de una amina con epihidrina o un dialcoholato. El grupo halo es generalmente cloro. Las aminas o diaminas u otra poliamina. En la presente memoria las grupos alquilo y aleano son preferentemente  $C_1$  a  $C_8$ , usualmente  $C_1$  a  $C_4$ , salvo en el caso de que se indique otra cosa. Los primeros productos de reacción de este tipo incluyen los productos de reacción de amina con amineos, dialquilaminas o, preferentemente, poliaminas, por ejemplo etileno diamina o tetraetileno pentamina, con un grupo aleano como epihidrina. La poliamina puede ser una poliamina u otro compuesto que tiene grupos aleano reaccionables. Otros polímeros preferentes de este mismo tipo general son productos de reacción de dicloroalano con aminas adecuadas como dimetilamina.

El material monomérico se polimeriza preferentemente en la solución acuosa del segundo material mediante la polimerización de adición. El primer material es por consiguiente preferentemente un polímero de adición, generalmente hecho de polimerización de adición de vinilo o insaturado de uno o más monómeros suficientemente insolubles en agua.

Cuando se hace el primer polímero mediante polimerización de adición de alilo, es preferentemente un polímero del tipo Ic. Los grupos alquilo son usualmente  $C_1$  a  $C_8$  y preferentemente un polímero de dialilalilo amonio, cloruro (DADMAC), (estos polímeros tienen típicamente un peso

molecular inferior a 1 millón.

El primer polímero es preferentemente un polímero de adición acrílico.

Los polímeros del tipo Ib se forman preferentemente de una diolpulsión (met) acrílica, en cuyo caso el grupo alquilo del grupo aminoalquilo contiene 2 a 8 átomos de carbono (siendo especialmente 1,3: propileno). Debido a que la estabilidad de las soluciones de los polímeros mezclados es más difícil de lograr con estos polímeros que cuando el grupo alquilo del aminoalquilo es medio.

Sin embargo, para muchos fines el primer polímero preferente es un polímero del tipo Ia, en cuyo caso el monómero catiónico es un dialquilaminoalquil (met) acrílico, en el que el grupo alquilo del grupo aminoalquilo contiene, preferentemente, 1 a 8 átomos de carbono, muy preferentemente 2 átomos de carbono.

Los monómeros catiónicos de los tipos Ia y b están generalmente presentes en sales de adición de ácidos o en sales de amonio cuaternario, generalmente cuaternizadas con metil cloruro o dimetil sulfato. Los monómeros catiónicos particularmente preferentes son sales cuaternarias de dimetilaminoalquil (met) acrílico y sales cuaternarias y sales de ácidos (generalmente, con ácido sulfúrico) de dimetilamino propil (met) acrílico.

Los polímeros de los tipos Ia, Ib y Ic pueden ser homopolímeros o pueden ser copolímeros, siendo el monómero generalmente no iónico, típicamente acrílico. La cantidad de monómero catiónico en la mezcla de monómeros es típicamente de un 5 al 95% en peso, generalmente un 10 ó 20% hasta un 50% o más.

La polimerización mediante la cual se hacen los tipos Ia, Ib o Ic puede llevarse a cabo hasta cualquier peso molecular adecuado. Este peso molecular es usualmente por encima de unos cuantos miles y generalmente es superior a 50.000, especialmente cuando no se pueden presentar problemas de incompatibilidad a valores inferiores. El peso molecular de los polímeros de adición es generalmente superior a 100.000. Si el primer polímero debe servir como un coagulante, por ejemplo para reducir la turbiedad, el peso molecular puede ser inferior a 1 millón, por ejemplo 100.000 a 700.000. Cuando el polímero tiene que ser de un peso molecular relativamente bajo, puede ser de los tipos Ia ó Ib (generalmente como homopolímeros), pero se forma preferentemente de DADMAC o con acrílico.

Generalmente es preferente que el primer material polimérico sea un polímero de adición de un elevado peso molecular, es decir, superior a 1 millón y generalmente por encima de 1,5 ó 2 millones, preferentemente de 1 a 10 millones o de un peso más alto. De acuerdo con ello, el material puede servir como un flocculante y puede tener pesos moleculares típicos de millones.

El segundo material puede ser un polímero de elevado peso molecular hecho mediante polimerización de adición o puede ser cualquiera de los monómeros catiónicos típicamente insaturados que son capaces de formar polímeros de elevado peso molecular, por ejemplo según se han descrito más arriba en lo que se refiere a los tipos Ia y Ib. Sin embargo, es frecuentemente preferente que el

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Los polímeros de los tipos Ia, Ib y Ic pueden ser homopolímeros o pueden ser copolímeros, siendo el monómero generalmente no iónico, típicamente acrílico. La cantidad de monómero catiónico en la mezcla de monómeros es típicamente de un 5 al 95% en peso, generalmente un 10 ó 20% hasta un 50% o más.

La polimerización mediante la cual se hacen los tipos Ia, Ib o Ic puede llevarse a cabo hasta cualquier peso molecular adecuado. Este peso molecular es usualmente por encima de unos cuantos miles y generalmente es superior a 50.000, especialmente cuando no se pueden presentar problemas de incompatibilidad a valores inferiores. El peso molecular de los polímeros de adición es generalmente superior a 100.000. Si el primer polímero debe servir como un coagulante, por ejemplo para reducir la turbiedad, el peso molecular puede ser inferior a 1 millón, por ejemplo 100.000 a 700.000. Cuando el polímero tiene que ser de un peso molecular relativamente bajo, puede ser de los tipos Ia ó Ib (generalmente como homopolímeros), pero se forma preferentemente de DADMAC o con acrílico.

Generalmente es preferente que el primer material polimérico sea un polímero de adición de un elevado peso molecular, es decir, superior a 1 millón y generalmente por encima de 1,5 ó 2 millones, preferentemente de 1 a 10 millones o de un peso más alto. De acuerdo con ello, el material puede servir como un flocculante y puede tener pesos moleculares típicos de millones.

El segundo material puede ser un polímero de elevado peso molecular hecho mediante polimerización de adición o puede ser cualquiera de los monómeros catiónicos típicamente insaturados que son capaces de formar polímeros de elevado peso molecular, por ejemplo según se han descrito más arriba en lo que se refiere a los tipos Ia y Ib. Sin embargo, es frecuentemente preferente que el

Los polímeros de los tipos Ia, Ib y Ic pueden ser homopolímeros o pueden ser copolímeros, siendo el monómero generalmente no iónico, típicamente acrílico. La cantidad de monómero catiónico en la mezcla de monómeros es típicamente de un 5 al 95% en peso, generalmente un 10 ó 20% hasta un 50% o más.

segundo material sea de un bajo peso molecular, generalmente inferior a 1 millón, frecuentemente inferior a 700.000, en cuyo caso el segundo material puede servir como un coagulante polimérico y puede ser adecuado, por ejemplo, para reducir la turbidez de un líquido.

Los polímeros de adición de bajo peso molecular de los tipos 2a o 2b pueden ser copolímeros, pero son frecuentemente homopolímeros. Los polímeros seleccionados son como los que se han descrito en los tipos 2a y 2b, pero se reducen a los tipos 1a y 1b.

Unos segundos materiales particularmente preferidos son polímeros de adición de alto como los que se han descrito más arriba para el tipo 1c, especialmente pol(D)MAC, y polímeros de condensación, debido a que estos materiales tienen todos ellos a proporcionar materiales de bajo peso molecular que tienden a su vez a ser incompatibles con los primeros materiales preferidos y/o son incapaces de proporcionar unos materiales de clase sólida fácilmente manejables mediante técnicas fáciles.

Los polímeros de condensación pueden estar hechos mediante reacciones de eliminación acuosa, y en particular pueden ser polímeros hechos mediante la reacción de una amina con una epialohidrina o con un clorohidruro, según se ha descrito más arriba para el tipo 1d. Alternativamente pueden estar hechos mediante reacciones de eliminación acuosa, especialmente polímeros de tipo 2c. Las poliamidas adecuadas son productos de reacción de diaminas o poliaminas más altas con diácidos o ácidos más altos, tales como los productos de reacción de cloruro de hidrógeno con ácido adipico. Frecuentemente son particularmente preferidos las poliamidas multibás, tipo 2f.

Los polímeros preferidos para su utilización como segundo material son homopolímeros de DADMAC y copolímeros con acrilamida, poliacrilas (como los productos de reacción de poliacrilas como cloruro de hidrógeno y diácidos como ácido adipico) poliaminas (incluyendo los productos de reacción de aminas con epialohidrina o dihalohidruros, según se ha descrito más arriba), polidimetil silanos y otros polímeros catiónicos de condensación.

Es particularmente preferido que el primer material sea un material polimérico de un elevado peso molecular de los tipos 1a o 1b y que según el material sea un material polimérico de bajo peso molecular de los tipos 2a a 2f. De manera particular el segundo material es preferentemente un polímero de los tipos 2c a 2f.

En una composición particularmente preferente el primer material es un polímero de elevado peso molecular (preferentemente un homopolímero de dimetil aminomethyl (methyl) acrilato (generalmente como sal de adición de ácido o, preferentemente, sal cuaternaria) y el segundo material es un polímero de DADMAC. Estas composiciones tienen un valor particular para la estabilización de arcilla.

Otra clase preferente de la composición es una mezcla de un polímero de poliamina como segundo material, una poliamida soluble en agua. La poliamida puede ser un producto

de condensación de tetraetileno pentamina o octa diamina u otra poliamina adecuada con ácido adipico u otro polidrido adecuado. La poliamina está hecha mediante polimerización, dentro de la solución acuosa de poliamida, de compuestos amino y halógeno adecuados, preferentemente tetraetileno pentamina o octa diamina u otra poliamina, frecuentemente junto con dimetilamina, con epialohidrina. Estas composiciones son de valor particular para envolver papel.

Para hacer las composiciones de la invención se puede hacer primero una solución del segundo material, ya sea disolviéndolo en agua el segundo material preferido o, cuando es un segundo material polimérico, formando el segundo material mediante polimerización en agua (por ejemplo, mediante polimerización por condensación cuando el segundo material es un polímero de condensación). El material, monomérico para el primer material puede entonces disolverse en la solución y polimerizarse. Por ejemplo, la solución puede desgasarse o buearse entonces la polimerización por ejemplo mediante un iniciador térmico o redox, de manera convencional.

Si la composición tiene que suministrarse en la forma de un concentrado acuoso, entonces las cantidades de los primeros y segundos materiales están preferentemente calculadas de tal modo que el producto de la polimerización es suficientemente líquido para que pueda manejarse fácilmente y diluirse con agua cuando sea necesario.

Si la composición tiene que ser un gel a granel desmenuzable, entonces la solución de polimerización tiene que ser suficientemente concentrada para que se obtenga un gel desmenuzable que pueda secarse a continuación y desmenuzarse de manera convencional.

Si la composición es una dispersión de fase invertida de partículas de la mezcla o si la composición tiene que estar constituida por globos sociales de la mezcla, entonces se forma una suspensión en un líquido no acuoso de gotitas de una solución del primer material monomérico en una solución acuosa del segundo material, y el material monomérico se polimeriza mediante polimerización de fase invertida. Las mezclas se dispersan en el líquido no acuoso. Una parte del material monomérico o la totalidad del mismo puede adicionarse después de la formación de la suspensión inicial del segundo material.

La polimerización de fase invertida, puede llevarse a cabo de manera convencional mediante la utilización de líquidos no acuosos convencionales y emulsionantes y/o estabilizantes convencionales de polimerización.

El tamaño final de las partículas depende en primer lugar del tamaño de las partículas de los globos del monómero acuoso que contiene el segundo material soluble en agua y la mejor manera de elegirlo es mediante la elección adecuada del emulsionante (en el caso de estar presente) y del citralamiento o de otras condiciones de agitación utilizadas para la formación de la dispersión acuosa inicial del monómero en el líquido no acuoso. Puede utilizarse cualquiera de los líquidos no acuosos convencionales que se utilizan habitualmente para la polimerización de fase invertida. Si la composición final tiene que ser una

dispersión en aceite, una parte o la totalidad del líquido presente durante la polimerización puede secarse y sustituirse opcionalmente por otro líquido no acuoso con el fin de obtener la composición final.

La composición es de manera preferente sustancialmente anhidra y la mejor manera de realizarla es llevada a cabo la polimerización de fase invertida según se ha descrito más arriba, seguido de una deshidratación de la dispersión acuosa resultante, generalmente mediante desliaración acuosa.

Si el tamaño de las partículas es relativamente grande, por ejemplo superior a 50  $\mu$ m de tamaño seco, las partículas resultantes que tienen forma de globos se apartan generalmente del líquido no acuoso, por ejemplo mediante centrifugación.

Si el tamaño de las partículas es pequeño, por ejemplo inferior a 10  $\mu$ m de tamaño seco, la composición final se utiliza generalmente como una dispersión de fase invertida de estas partículas. Por ejemplo, puede dispersarse en agua, opcionalmente en presencia de un emulsionante de aceite en agua, en virtud de lo cual los primeros y segundos materiales se disolverán en el agua.

A pesar de que todos los primeros y segundos materiales utilizados en las diversas composiciones de la invención tienen que ser solubles en agua en el sentido de que sean individualmente capaces de formar composiciones acuosas estables en ausencia de un emulsionante o surfactante, puede tener algún ligero grado de insolubilidad y de esta manera los polímeros pueden presentar ligeramente cables cruzados o estar ligeramente insolubilizados de otro modo, según se ha descrito, por ejemplo, en el documento EP 202 780.

Las composiciones de la invención pueden utilizarse siempre que sea beneficioso deslizar los dos materiales diferentes a un sólido acuoso como una solución acuosa que contiene turbiedad y/o sólidos en suspensión o a un líquido acuoso que contiene sólidos que deben ser acondicionados.

Una utilización particularmente preferente es la estabilización de arcilla hoyo abajo debido a que una combinación de polielectrólitos catiónico y un polímero catiónico como primer material como segundo material es muy eficaz para impedir el hinchamiento de la arcilla y para impedir la ruptura de los granulos de arcilla no hinchados.

Otros usos valiosos de las soluciones son en la forma de coagulantes (que proporcionan una buena deposición) de varias líquidos acuosos como líquidos de destilar de todas aguas residuales, líquidos de destilar de aguas potables, clarificación de ecohado de papel, coagulantes de locación de arcilla para fines de minería, por ejemplo beneficiar minerales de carbón y de hierro, y como fijadores para tintes textiles.

Las dispersiones de fase invertida de la invención tienen un valor particular cuando se aplican a la producción de una composición concentrada anhidra que, después de su dilución con agua es adecuada para envolver fibras celulósicas. Estas composiciones y su utilización se han descrito en los documentos EP 0141641 y 0200504 y comprenden una dispersión sustancialmente anhidra

de partículas de polielectrólito catiónico en una fase líquida que comprende la cola reactiva. En la invención, un coagulante polimérico orgánico de liberación de agua resulta apañado en las partículas individuales del polielectrólito.

Estas composiciones pueden prepararse mediante la formación de una dispersión en un líquido no acuoso de un solución acuosa de coagulante orgánico y un monómero o una mezcla de monómeros catiónicos suficientemente insaturados y solubles en agua y polimerizando el monómero o la mezcla mediante una polimerización de fase invertida, deshidratando la dispersión resultante y mezclándola con la cola reactiva. De este modo, como resultado de la polimerización, el coagulante queda apañado en las partículas individuales del polielectrólito. Sin embargo, cualquiera que el polielectrólito es soluble en agua, el compuesto es liberado por el agua cuando las partículas del polielectrólito se ponen en contacto con la misma.

En una composición preferente, el primer material es del tipo 1a y 1b y tiene un peso molecular superior a 1 millón y el segundo material es un coagulante polimérico y la composición es una dispersión sustancialmente anhidra de partículas, las cuales comprenden cada una los primeros y segundos materiales, en un líquido no acuoso que comprende una cola reactiva.

Se puede utilizar cualquier cola reactiva. Por ejemplo puede ser una cola reactiva de cloruro de quaternio, pero la invención tiene un valor particular cuando la cola es una cola reactiva de anidrido succinico por ejemplo una cola reactiva de anidrido succinico de aquenilo. Una materia adecuada se describe en la patente U.S. n.º 3.102.061.

La fase líquida en el producto final puede ser una solución de la cola reactiva en un disolvente hidrofóbico (como en el documento EP 0141641), en cuyo caso la cola reactiva puede ser soluble o líquida a la temperatura ambiente inferior, o la fase líquida puede ser una cola reactiva líquida en la ausencia sustancial de un disolvente, como en el documento EP 0200504.

La cantidad de coagulante polimérico es generalmente por lo menos un 10% y preferentemente inferior al 30% y preferentemente inferior al 50%, en base al peso del polielectrólito. En base al peso de la cola, la cantidad es generalmente de por lo menos un 1% y preferentemente de por lo menos un 3% y es generalmente inferior al 20% y preferentemente inferior al 12%. La concentración de coagulante en base a la composición total es generalmente de por lo menos un 1% y frecuentemente inferior al 2,5%, pero es generalmente inferior al 20% y frecuentemente inferior al 10% en peso. Las proporciones de los otros componentes pueden ser según se ha descrito en los documentos EP 0141641 y 0200504. Las composiciones hacen posiblemente resultados de encolado tan buenos como los que se obtienen suministrando separadamente coagulante polimérico y coagulante acuoso o suministrando coagulante coagulante acuoso, polielectrólito y coagulante polimérico, pero con la ventaja de que todos los componentes necesarios pueden suministrarse a

la fábrica en una sola composición concentrada y estable.

A continuación se describen algunos ejemplos. En estos ejemplos DADMAC es diálidimetilamino cloruro, QMeCl significa diálidimetilamino cloruro cuaternizado, DMAEMA significa dimetilaminoetil metacrilato, y resina ADTEP significa un producto de condensación de ácido adipico y tetraetileno pentamina.

#### Ejemplo 1

Se formó una solución de 136 g de DMAEMA.QMeCl acuoso al 73,5%, 200 g de poliamina epíclorhidrina acuosa al 50% y 661 g de agua y la misma fue cargada en un pote de resina equipado con agitador mecánico, termómetro y condensador. Fue calentada a 70°C en un baño de agua y degasada con nitrógeno durante un hora. La iniciación fue llevada a cabo mediante la adición de 2,25 ml de una solución de AZDN al 2% en metanol al principio y adicionándose 2,5 ml más al cabo de 2 horas, manteniéndose al mismo tiempo una capa de nitrógeno. Se dejó polimerizar el monómero durante 4 horas. El producto era una solución viscosa homogénea estable que tenía un contenido de sólidos del 23,9% y una viscosidad de 1,325 Pa.s (1325 cP).

#### Ejemplo 2

Se repitió ampliamente un procedimiento como en el ejemplo 1, pero utilizando una solución de 142,8 g de DMAEMA.QMeCl acuoso al 70%, 250 g de poli DADMAC acuoso al 10% y 274,2 g de agua. La polimerización fue iniciada con 3 ml de la solución de AZDN y se continuó durante 3 horas a 70°C. Después del enfriamiento y de dejar reposar durante la noche se obtuvo una solución estable que contenía un 33% de sólidos y una viscosidad de 16.000 cP. Como comparación, cuando se agitaron juntas unas soluciones de poli DADMAC y de poli DMAEMA.QMeCl de las concentraciones correspondientes, la mezcla sufrió rápidamente una separación de fases.

#### Ejemplo 3

Una mezcla acuosa concentrada de 50:50 de poli DADMAC y poli DMAEMA.QMeCl (preparada como en el ejemplo 2) fue diluida en agua para obtener una concentración activa al 1%. 100 ml de esta solución fue volcada durante 1 hora con 2 g de bentonita Wyoming de un tamaño de 2-4 mm. Hubo muy poco hinchamiento de la bentonita y la fase acuosa era sustancialmente clara. Esto muestra que la mezcla es adecuada para la estabilización de arcilla hoyo abajo.

#### Ejemplo 4

En un pote para resina de doble pared doblado de condensador, agitador y termómetro se introdujeron 200 g de una solución al 20% de homopolímero de DMAEMA.QMeCl (como segundo material polimérico), 234 g de agua y 100 g de una solución al 40% de resina ADTEP.

La mezcla fue calentada a 50°C y se efectuaron 3 adiciones de epíclorhidrina a 50°C. De este modo se adicionaron 7,1 g de epíclorhidrina durante 20 minutos, seguido de 2 horas de tiempo de reacción; 3,6 g de epíclorhidrina se adicionaron durante 3 minutos, seguido de 1 hora de tiempo de reacción; y 10 g de epíclorhidrina se adicionaron durante 30 minutos, seguido de un tiempo de reacción de 30 minutos.

Después de 30 minutos de tiempo de reacción se adicionaron 15 g de tetraetileno pentamina y la mezcla aumentó inmediatamente su viscosidad. Se efectuó una adición de 150 g de agua y se dejó que el producto volviese a espesarse.

Cuando se alcanzó la viscosidad requerida, se impidió la ulterior formación de enlaces cruzados mediante la adición de 35,5 g de ácido sulfúrico al 50%. Se obtuvo un producto final con 0,7 Pa.s (700 cP) con un 21,3% de sólidos.

#### Ejemplo 5

En un pote para resina de doble pared equipado con condensador, agitador y termómetro se introdujeron 75 g de solución acuosa al 60% de dimetilamina, 188,8 g de agua y 12,1 g de solución acuosa al 40% de resina ADTEP, como segundo material polimérico. Se adicionaron 112,5 g de epíclorhidrina con enfriamiento a una velocidad suficiente para mantener la temperatura a 30°C. Después de la adición de la totalidad de la epíclorhidrina, la temperatura fue elevada a 60°C y después de 2 horas se adicionaron 30 g de tetraetileno pentamina. La viscosidad aumentó inmediatamente y se adicionaron 365 g de agua para diluir el producto, dejando que el mismo volviese a espesarse.

Se adicionaron 65,4 g de ácido sulfúrico al 50% cuando se alcanzó la viscosidad con el fin de impedir la formación de enlaces cruzados. Se obtuvo un producto final con 0,73 Pa.s (730 cP) y con un 28,7% de sólidos.

#### Ejemplo 6

Se preparó una solución acuosa en un monómero que contenía sulfato de aluminio del modo siguiente: 107,1 g de acrilamida, 1,3 g de ácido adipico, 0,6 g de una solución al 40% de pentasodio dietileno triamina pentaacetato en agua, 81,4 g de poliDADMAC acuoso al 10 y agua suficiente para obtener 375,1 g, se mezclaron juntos para formar una solución clara que se ajustó a un pH de 4,6.

Se preparó una fase de aceite mezclando juntos 27,5 g de una solución al 30% en SBR11 de un copolímero anfipático de 2 moles de cetostearyl metacrilato con 1 mol de ácido metacrílico, 7,5 g de sorbitan monooleato, 139,6 g de Pale Oil 60, 109,5 g de SBR11 0,04 g de azobisisobutironitrilo.

La solución acuosa del monómero que contenía poliDADMAC fue homogeneizada en la fase de aceite para formar una emulsión invertida. La misma fue desoxigenada mediante la utilización de gas nitrógeno y a continuación polimerizada durante un período de 60 minutos utilizando 4 mg de butil hidroperóxido terciario y 4 mg de meta bisulfito sódico. La solución resultante del polímero fue destilada a continuación bajo presión reducida para eliminar todo el material volátil, de lo que resultó una dispersión anhidra del polímero que contenía poliDADMAC dentro de su matriz. A ello se adicionaron 17 g de un etoxilato de 5 moles de nonil fenol para hacer que la dispersión fuese emulsionable en agua. La viscosidad intrínseca del polímero fue de 8,5 dl/gm.

#### Ejemplo 7

La dispersión de la mezcla aditiva polimérica/catiónica del ejemplo 6 fue ensayada en cuanto a su mejora en la eficacia del encolado de pa-

pel en un agente de encolado de anhídrido de alquid succínico (ASA) emulsionado. Se efectuó una comparación con un polímero estándar con la misma viscosidad intrínseca que no contenía ningún aditivo catiónico. La fórmula del encolado era la siguiente:

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| Cola         | 50 partes en peso |
| Emulsionante | 56 partes en peso |
| Dispersión   | 20 partes en peso |

y el material era:

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Kraft blanqueado  | 50% |
| Adedul blanqueado | 40% |
| Carbonato cálcico | 10% |

molido hasta un grado de molienda de 42°S.R.

Los resultados del encolado el 0,165 y 0,188% de ASA activo en el papel fueron los que se indican a continuación.

Después de preparar las hojas de papel, del secado a temperatura elevada y del acondicionamiento durante 1 minuto a la temperatura am-

biente interior:

|                     | Valor Cobb (gm. m <sup>-2</sup> ) |       |
|---------------------|-----------------------------------|-------|
|                     | 0,165                             | 0,188 |
| Polímero estándar   | 51                                | 38    |
| Polímero 1 PDA/DMAC | 43                                | 29    |

Estos resultados muestran claramente que la sustitución de un 20% del polímero por un aditivo catiónico de bajo peso molecular produce resultados iguales o mejores en la eficacia del encolado.

#### Ejemplo 8

Se lleva a cabo un proceso similar al del ejemplo 7, con la excepción de que se efectúa como un proceso de polimerización de glóbulos en lugar de un proceso de emulsión. De este modo se forma una solución acuosa de poliDADMAC y se dispersa en la fase no acuosa en la forma de gotitas y se adiciona gradualmente con agitación dimetil aminoetil metacrilato cuaternizado con metil cloruro y la polimerización se inicia de manera convencional. La dispersión resultante de los glóbulos en un líquido no acuoso se seca mediante destilación azeotrópica y los glóbulos secos obtenidos se separan mediante centrifugación.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende una mezcla de primeros y segundos materiales solubles en agua en una proporción en peso de 10:1 a 1:20 y en la que:  
a) el primer material es un polímero soluble en agua elegido entre tipos de polímeros del grupo (1a) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilatos, (1b) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilamidas, (1c) polímeros de dialilalquil amonio hidruros y (1d) polímeros formados entre una amina y epialohidrina o dihaloalcano, y  
c) segundo material es un material soluble en agua que se ha elegido entre polímeros catiónicos de un tipo de polímero diferente del tipo de polímeros del primer material y elegido entre tipos de polímeros del grupo (2a) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilatos, (2b) polímeros de dialquilaminoalquil (met) acrilamidas, (2c) polímeros formados de una amina y epialohidrina o dihaloalcano, (2d) poliamidas y (2f) polietileno iminas,  
la mezcla es una mezcla homogénea que ha sido preparada mediante un procedimiento que comprende formar el primer material por la polimerización de su material monomérico inicial en una solución acuosa del segundo material, y  
la composición comprende un concentrado acuoso o sólido preparado mediante el secado de un concentrado acuoso, en el que el primer material es incompatible con el segundo material cuando se mezclan soluciones acuosas de los primeros y segundos materiales, con el fin de proporcionar las concentraciones que existen en el concentrado acuoso, y el concentrado acuoso es estable y es sustancialmente libre de un material que es adicionado para promover la compatibilidad.  
2. Composición según la reivindicación 1, que es un concentrado acuoso que tiene una concentración combinada de los primeros y segundos materiales de por lo menos un 10% en peso.  
3. Composición según la reivindicación 2, en la forma de una solución acuosa que tiene una concentración de cada uno de los primeros y segundos materiales de por lo menos un 2% en peso y una concentración combinada superior al 20% en peso.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer material es un polímero elegido entre los tipos 1a a 1c.  
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer material es un polímero del tipo 1a o tipo 1b que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 2 millones y el segundo material es un polímero de los tipos 2a a 2f que tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 1 millón.  
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer material es un polímero del tipo 1a que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 1 millón y el segundo material es un polímero de los tipos 2c a 2f que tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 700.000.  
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el primer material es un polímero de dimetil aminometil (met) acrilato que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 1 millón y el segundo material es un polímero de dialil dimetil amonio cloruro.  
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el primer material es un polímero del tipo 1d y el segundo material es un polímero del tipo 2a.  
9. Composición según la reivindicación 1 a 2, en la que el primer material es del tipo 1a o 1b y tiene un peso molecular superior a 1 millón y la composición es en la forma de partículas de gel secas que comprenden cada una de ellas la mezcla.  
10. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el primer material es del tipo 1a y 1b y tiene un peso molecular superior a 1 millón y el segundo material es un coagulante polimérico y la composición es una dispersión sustancialmente anhidra de partículas, comprendiendo cada una de ellas los primeros y segundos materiales, en un líquido no acuoso que comprende una cola resina.  
11. Método de preparar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprende formar una solución acuosa del segundo material y formar a continuación el primer material mediante la polimerización de su material monomérico inicial en la solución acuosa del segundo material.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 107.2 del Convenio de Patentes. Entre los (1P) y a la Disposición Transitoria del RD 2421/1981, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de L'Acuerdo Europeo, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(1) Número de publicación: **2 299 247**

(51) Int. Cl.:

**D06P 1/52** (2006.01)

**D06M 15/227** (2006.01)

**D06M 15/285** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99923804** .1

(86) Fecha de presentación: **16.06.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1090179**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2001**

(54) Título: **Dispersiones acuosas, su producción y uso.**

(40) Prioridad: **18.06.1998 EP 98810558**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citico Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

(72) Inventor/es: **Danner, Bernard y**  
**Palacin, Francis**

(71) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Veredicto: **Oficina Española de Patentes y Marcas** - **Madrid** - **16.05.2008** - **15.05.2008** - **Madrid**

ES 2 299 247 T3

## DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas, su producción y uso.

5 Fenómenos indeseables que aparecen en el tratamiento de géneros textiles en forma de cordón o tubular (esencialmente en el pretratamiento, teñido, abrillantado óptico o post-tratamiento de los mismos) en un baño acuoso, bajo condiciones tales que pueden formarse arrugas incontroladas en el sustrato textil o puede tener lugar flexión entre el sustrato y un sustrato adyacente o parte de la maquinaria, son el marcado de las arrugas incontroladas y la formación de marcas de rozamiento, las cuales posteriormente, al igual que las correspondientes zonas desiguales, deterioran la apariencia de los artículos y también posiblemente las propiedades físicas de los artículos tratados y, por tanto, de los artículos acabados. Para contrarrestar estos fenómenos molestos, las etapas del procedimiento en cuestión se llevan a cabo con el uso de mejoradores del deslizamiento en húmedo que reducen la tendencia del material textil a formar o estabilizar y consecuentemente marcar arrugas, especialmente arrugas incontroladas, y que reducen la fricción sustrato/sustrato y sustrato/metal y, por tanto, reducen la tendencia del material a formar marcas de rozamiento. La GB-A 2282153 describe dispersiones de cera que resultan particularmente útiles como lubricantes estables a los electrolitos y que actúan como inhibidores de las marcas de arrugas. El desarrollo adicional continuo de procedimientos y máquinas con el objetivo de mejorar el rendimiento y lograr un procesamiento respetable con el medioambiente, ha conducido al desarrollo de máquinas y procedimientos diseñados para velocidades más altas y productividades más elevadas y/o que funcionan en relaciones de baño más cortas. Esto impone mayores demandas en relación con los lubricantes utilizados. Por ejemplo, los mismos han de ser resistentes a esfuerzos cortantes particularmente elevados y proporcionar un rendimiento muy bueno incluso en baños cortos. Cuando más corto es el baño, mayor es la concentración requerida de los productos químicos para el tratamiento particular y también es mayor, sin embargo, la proporción de baño que (dependiendo de la absorbencia de los artículos) es absorbido por los artículos, de manera que el deslizamiento en húmedo de los artículos y la consecución de una apariencia sólida igualada de los artículos, sin que los artículos resulten dañados, es todo ello de lo más difícil.

Se ha comprobado ahora que los productos (L) a continuación definidos resultan sorprendentemente útiles como inhibidores muy eficaces de las marcas de arrugas, tienen un efecto extremadamente superficial y también son adecuados para baños particularmente cortos, por ejemplo en máquinas de tina con aspadera y de teñido en chorro.

La invención se refiere a los productos (L), su producción y su uso.

Un primer aspecto de la invención es, por tanto, una dispersión acuosa (L) que comprende:

(a) una cera que es

(a1) una cera hidrocarbonada conteniendo grupos carboxilo o una mezcla de tales ceras o una mezcla de (a1) y

(a2) al menos una cera hidrocarbonada sin modificar,

(b) una mezcla de (co)poli(met)acrilamida o (co)poli-(met)acrilamida que es

(b1) al menos una macro(co)poli-(met)acrilamida, que opcionalmente incluye unidades comonoméricas conteniendo carboxilo, que tiene un peso molecular medio  $M_w = n \cdot 10^6$ , en donde  $n \geq 10$ ,

o una mezcla de (b1) y

(b2) al menos una (co)poli(met)acrilamida, que opcionalmente incluye unidades comonoméricas conteniendo carboxilo, que tiene un peso molecular medio  $M_w < 10 \cdot 10^6$ ,

y

(d) un sistema dispersante que consiste en surfactantes anfóteros, aniónicos y/o no iónicos.

Como ceras (a) se pueden emplear generalmente ceras ya conocidas.

Como ceras hidrocarbonadas conteniendo grupos carboxilo (a1) son adecuadas en general cualesquiera de dichas ceras sintéticas y/o ceras hidrocarbonadas minerales y/o sintéticas modificadas por oxidación que tienen una estructura de cera, por ejemplo tal como las preparadas por copolimerización (por ejemplo, copolimerización en bloque o copolimerización mixta) de olefinas, especialmente etileno o propileno, con comonomeros que contienen grupos carboxilo, en especial ácido (met)acrilico y/o ácido maleico, o por polimerización de injerto, o productos de oxidación de ceras hidrocarbonadas o también ceras conteniendo grupos carboxilo sintetizadas por una vía opcionalmente oxidativa, tal como las ceras Fischer-Tropsch y sus productos de saponificación parcial.

Las ceras hidrocarbonadas que contienen grupos carboxilo (a1) son con preferencia ceras hidrocarbonadas oxidadas y de manera opcionalmente parcialmente saponificadas y, en general, incluyen cualesquiera ceras sintéticas y/o minerales desecadas que, en forma oxidada, tienen todavía una estructura de cera, en especial ceras microcristalinas

oxidadas o ceras poliolefinicas oxidadas (de forma resumida ceras de polietileno) o también ceras que opcionalmente son sintetizadas de manera directa en forma oxidada, particularmente ceras Fischer-Tropsch, y también sus ceras de oxidación y en donde las ceras oxidadas citadas, en particular las ceras poliolefinicas oxidadas y las ceras Fischer-Tropsch, pueden estar opcionalmente saponificadas de manera parcial. Entre las ceras mencionadas, se prefieren las ceras microcristalinas oxidadas y de manera opcional parcialmente saponificadas, las ceras Fischer-Tropsch y las ceras de polietileno. Dichas ceras son en general conocidas y se pueden caracterizar por parámetros usuales, tales como la penetración de aguja (por ejemplo de acuerdo con ASTM-D 1321 o -D 5), el punto de solidificación, el punto de goteo, la densidad, el índice de acidez o/y opcionalmente también el índice de saponificación. Entre las ceras (a1) mencionadas, tienen preferencia aquellas cuya penetración de aguja es  $\leq 20$  dmm, en particular aquellas cuya penetración de aguja se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 10 dmm, con preferencia de 0,2 a 5 dmm, y cuyo índice de acidez se encuentra dentro del intervalo de 5 a 70, con preferencia de 9 a 50. La densidad de las ceras (a1) se encuentra convenientemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,1, con preferencia de 0,92 a 1,02, especialmente de 0,94 a 0,99. Entre las ceras mencionadas, son particularmente preferibles las ceras de polietileno oxidadas, de forma resumida polietilenos oxidados de baja presión, especialmente aquellas que tienen una penetración de aguja del orden de 0,2 a 5 dmm.

Las ceras (a2) están sin modificar, es decir, son ceras hidrocarbonadas en las cuales no se han introducido grupos funcionales o heteroátomos.

Como ceras (a2) se pueden mencionar, por ejemplo, ceras microcristalinas no oxidadas o ceras parafinicas.

Las ceras (a2) adecuadas son principalmente ceras parafinicas que tienen un punto de goteo  $>40^\circ\text{C}$ , convenientemente dentro del intervalo de  $40$  a  $110^\circ\text{C}$ , con preferencia  $50$  a  $105^\circ\text{C}$ , en especial cera parafinica refinada en escamas. Convenientemente, (a2) contribuye hasta 130% en peso de (a1), con preferencia de no más de 100% en peso, especialmente no más de 50% en peso de (a1).

Aunque (a2) puede estar presente, es preferible que (a1) no se corte con (a2), es decir, es preferible que toda la cera (a) consista esencialmente solo en (a1). Especialmente, en el caso de utilizar las dispersiones (1) como mejoradores del desfilamiento en húmedo en máquinas de teñido en chorro, es preferible que toda la cera (a) consista esencialmente solo en (a1).

(b1) y (b2) pueden ser homopolímeros y copolímeros generalmente conocidos, en especial homopolímeros y/o copolímeros de (b') acrilamida y/o metacrilamida y copolímeros (b'') y (b'') un ácido carboxílico etilicamente insaturado, con preferencia ácido (met)acrilico, ácido maleico y/o ácido itacónico.

La fracción de (b') en (b1) es convenientemente del orden de 50 a 100 moles%, con preferencia de 60 a 95 moles%, consistiendo el resto hasta 100 moles%, es decir 50 a 0 moles%, con preferencia 40 a 5 moles%, esencialmente en (b'').

La fracción de (b'') en (b2) es convenientemente del orden de 50 a 100 moles%, con preferencia de 80 a 100 moles%, consistiendo el resto hasta 100 moles%, es decir 50 a 0 moles%, con preferencia 20 a 0 moles%, esencialmente en (b').

La invención requiere que (b1) sea un (co)polímero de (met)acrilamida que tiene un peso molecular muy alto, referido aquí como una macro(co)poli(met)acrilamida. El peso molecular medio  $\bar{M}_w$  de (b1) puede ser tan elevado como se deseen y n puede ser, por ejemplo, del orden de 10 a 80, especialmente n es del orden de 10 a 40, con preferencia de 10 a 30, en particular preferentemente de 15 a 25. En una modalidad particular de la invención, n es  $>16$ .

(b2) es un polímero que tiene un peso molecular más bajo que (b1), concretamente un peso molecular medio  $<10$  millones. Convenientemente, en peso molecular medio  $\bar{M}_w$  de (b2) es del orden de 100.000 a  $8 \cdot 10^4$ , preferentemente del orden de 200.000 a  $5 \cdot 10^4$ .

Los polímeros (b) son conocidos o se pueden obtener por métodos que son conocidos *per se*. Los copolímeros de (b') y (b'') se pueden preparar mediante procedimientos de copolimerización convencionales *per se*, en donde los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido maleico, se pueden emplear también en forma de anhídridos cíclicos. Aquellos en donde (b'') es el comonómero de ácido acrílico o ácido metacrílico, también se pueden preparar por hidrólisis de una proporción de los grupos amida en el correspondiente homopolímero o copolímero consistente solo en unidades de acrilamida y/o metacrilamida.

La relación en peso de (b2)/(b1) puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, se emplean de 0 a 30, convenientemente de 0 a 20, con preferencia de 0 a 10 partes en peso de (b2) por parte en peso de (b1). Cuando se emplea (b2), es conveniente utilizar al menos una parte en peso de (b2) por parte en peso de (b1).

Los grupos carboxilo pueden estar presentes en forma del ácido libre o en forma de sales, en donde para la formación de sales son adecuados los cationes conocidos *per se*, con preferencia cationes hidrofílicos, por ejemplo cationes de metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio) o cationes de amonio (por ejemplo, amonio insustituido mono-, di- o tri-(alquil  $\text{C}_1$ -)ammonio, mono-, di- o tri-(hidroxialquil  $\text{C}_1$ -)ammonio, mono-, di- o tri-(alkoxi  $\text{C}_1$ -)ammonio).

(alquil  $\text{C}_2$ -)ammonio o morfolinio).

La relación en peso de (b)/(a) es convenientemente del orden de 1:1 a 1:200, con preferencia de 1:2 a 1:100, más preferentemente de 1:3 a 1:40.

Los surfactantes (d) se eligen principalmente entre los siguientes:

(d1) un surfactante no iónico o una mezcla de surfactantes no iónicos que tienen un HLB  $\geq 7$ ;

(d2) un surfactante aniónico que es un ácido carboxílico o ácido sulfónico o un éster parcial de ácido sulfúrico o ácido fosfónico o una sal del mismo o una mezcla de dichos surfactantes aniónicos que tienen un HLB  $\geq 7$ ; o

(d3) un surfactante anfótero que es un ácido carboxílico o sulfónico conteniendo amino o amonio o un éster parcial de ácido sulfúrico o ácido fosfónico conteniendo grupos amino o grupos amonio o una sal de los mismos, o bien una mezcla de dichos surfactantes anfóteros que tienen un HLB  $> 7$ ,

o mezclas de dos o más de los surfactantes (d1) a (d3), especialmente una mezcla de al menos un surfactante (d2) con al menos un surfactante (d1).

Los surfactantes (d1), (d2) y (d3) tienen en general carácter dispersante.

Los surfactantes (d1) son en general compuestos conocidos adecuados, especialmente aquellos que tienen carácter emulsionante o dispersante. Los emulsionantes y dispersantes que tienen un carácter no iónico son bien conocidos en la técnica y han sido descritos ampliamente en la bibliografía técnica al respecto, por ejemplo en M. J. SCHICK "Non-ionic Surfactants" (volumen 1 de "Surfactants Science Series", Marcel Dekker Inc., New York, 1967). Los dispersantes no iónicos (d1) adecuados son principalmente productos de oxialquilación de alcoholes grasos, ácidos grasos, mono- o dialcanolamidas de ácidos grasos (en donde "alcohol" representa "etanol" o "isopropanol" en particular) o ésteres parciales de ácidos grasos de polioles alifáticos tri- a hexafuncionales o también productos de interoxialquilación de ésteres de ácidos grasos (por ejemplo de triglicéridos naturales), siendo los agentes oxialquilantes adecuados los óxidos de alqueno  $\text{C}_2$  y opcionalmente óxido de estireno y preferentemente al menos el 50% de las unidades oxialqueno introducidas son unidades oxietileno; convenientemente, al menos el 80% de las unidades oxialqueno introducidas son unidades oxietileno; en particular es preferible que todas las unidades oxialqueno introducidas sean unidades oxietileno. Los materiales de partida para la adición de las unidades oxialqueno (ácidos grasos, mono- o dialcanolamidas de ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales poliólicos de ácidos grasos) pueden ser cualesquiera productos usuales descritos tal como se utilizan para la preparación de dichos surfactantes, en especial aquellos que tienen de 9 a 24, con preferencia de 11 a 22, en particular preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono en la mitad grasa. Las mitades grasas pueden estar insaturadas o preferentemente saturadas, ramificadas o preferentemente lineales; ejemplos de ácidos grasos adecuados son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido araquídico y ácido behénico y también ácidos grasos de calidad técnica, por ejemplo ácido graso de coco, ácido graso de calidad técnica, ácido graso tall-oil y ácido de aceite de soja de calidad técnica, y sus productos de hidrogenación y/o desaturación; ejemplos de mono- o dialcanolamidas de ácidos grasos adecuados incluyen las mono- o dietanol- o -isopropanolamidas de los ácidos mencionados; alcoholes grasos adecuados incluyen los derivados de los respectivos ácidos grasos mencionados y también alcoholes sintéticos (por ejemplo, tetrametilmonanol). Ésteres parciales adecuados de los polioles mencionados incluyen los mono- o diésteres de ácidos grasos de glicerol, eritritol, sorbitol o sorbitan, especialmente los mono- o diésteres o -escaratos de sorbitan. Entre los productos mencionados, se prefieren los alcoholes grasos oxialquilados, en especial los productos de oxietilación de alcoholes grasos lineales saturados, especialmente aquellos de la siguiente fórmula media



en donde R es un radical hidrocarburo alifático, saturado, lineal que tiene de 11 a 22 átomos de carbono y m es 2 a 16, o mezclas de dichos surfactantes.

El valor HLB de los surfactantes (d1) se encuentra convenientemente dentro del intervalo de 7 a 16, con preferencia de 8 a 15. Entre los compuestos de fórmula (I), se prefieren en particular aquellos en donde R contiene de 12 a 22 átomos de carbono, especialmente de 14 a 22 átomos de carbono.

Los surfactantes aniónicos (d2) adecuados incluyen ácidos conocidos *per se* que tienen carácter surfactante, tal como se emplean normalmente *per se* como dispersantes, por ejemplo como emulsionantes o como detergentes. Dichos compuestos aniónicos de superficie activa son conocidos en la técnica y han sido descritos ampliamente en la bibliografía técnica al respecto, por ejemplo en "Surfactants Science Series", volumen 7 ("Anionic Surfactants"). Más particularmente, los surfactantes aniónicos adecuados contienen un radical lipófilo (especialmente el radical de un ácido graso o un radical hidrocarburo alifático de un alcohol graso) que comprende por ejemplo de 8 a 24 átomos de carbono, convenientemente de 12 a 22 átomos de carbono, en especial de 14 a 22 átomos de carbono, y que puede ser alifático o aralifático, en cuyo caso el radical alifático puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. Los

radicales lipófilos en el caso de ácidos carboxílicos son con preferencia puramente alifáticos e insaturados, mientras que los radicales lipófilos en el caso de ácidos sulfónicos son con preferencia radicales saturados puramente alifáticos o aralifáticos, en especial aquellos descritos anteriormente para los surfactantes no iónicos. El grupo ácido carboxílico o sulfónico puede estar unido directamente al radical hidrocarburo (especialmente como un ácido graso, por ejemplo en forma de jabones, o como un ácido alcanosulfónico) o también por vía de un puente que está interrumpido por al menos un heteroátomo y que preferentemente es alifático. La introducción de grupos carboxílicos se puede efectuar por ejemplo por carboxilación de grupos hidroxilo o monoesterificación de un grupo hidroxilo con un anhídrido dicarboxílico, por ejemplo en una molécula tal como se ha mencionado anteriormente como material de partida para la oxialquilación para formar surfactantes no iónicos o también de productos de oxialquilación de los mismos, en cuyo caso se pueden utilizar oxiranos para oxialquilación, principalmente óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno y opcionalmente óxido de estireno y preferentemente al menos 50 moles% de los oxiranos utilizados es óxido de etileno; estos son por ejemplo aductos de 1 a 12 moles de oxirano a 1 mol de compuestos hidroxilo, particularmente como los mencionados anteriormente como material de partida para la alcoxilación. La carboxialquilación se efectúa principalmente empleando ácidos haloalcanocarboxílicos, convenientemente aquellos en donde el radical haloalquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, el halógeno es principalmente cloro o bromo y el grupo ácido puede estar presente en forma de sal, si se desea. También se puede introducir un grupo carboxilo por ejemplo por monoesterificación de un ácido dicarboxílico alifático, por ejemplo por reacción de un compuesto hidroxilo con un anhídrido cíclico, por ejemplo con anhídrido ftálico o un anhídrido alifático que tiene 2 o 3 átomos de carbono entre los dos grupos carboxilo, por ejemplo anhídrido succínico, anhídrido maléico o anhídrido glutárico. De manera similar, es posible utilizar la esterificación también para introducir por ejemplo grupos de ésteres parciales de ácido fosfórico o ácido sulfúrico. Los ácidos sulfónicos de utilidad son esencialmente productos de sulfonación de parafinas (por ejemplo, preparados por sulfocloración o sulfoxidación) de  $\alpha$ -olefinas, de alquilbencenos y de ácidos grasos insaturados. Los surfactantes aniónicos se emplean convenientemente en forma de sales, siendo los cationes para la formulación de sales preferentemente cationes hidrofizantes, en especial cationes de metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio) o cationes amonio (por ejemplo aquellos mencionados anteriormente) o también cationes de metales alcalinotérreos (por ejemplo calcio o magnesio). Entre los surfactantes aniónicos (d2) mencionados, se prefieren aquellos sin grupos éster, principalmente jabones, en particular jabones amfónicos, y también los productos de carboximetilación de ácidos grasos oxetilados y los ácidos sulfónicos, preferentemente en forma de sales, como se ha mencionado anteriormente, en particular como sales de metales alcalinos.

Los surfactantes anfóteros (d3) adecuados incluyen simultáneamente compuestos conocidos eficaces como dispersantes, principalmente aquellos que se pueden obtener por introducción de al menos un grupo aniónico en un surfactante catiónico que contiene un grupo hidroxilo o amino reactivo (por ejemplo por carboxialquilación de grupos amino, por esterificación de grupos hidroxilo para introducir grupos sulfato o fosfato, por monoacilación de grupos amino o hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos cíclicos de manera similar a lo descrito anteriormente referente a (d2), por sulfonometilación de grupos amino, por ejemplo por reacción con formaldehído y bisulfito sódico o por reacción de un grupo amino con el aducto de bisulfito sódico con epichlorhidrina) o también compuestos anfóteros del tipo de las betaines. Los surfactantes catiónicos adecuados para utilizarse como materiales de partida para las reacciones mencionadas son en general compuestos conocidos, por ejemplo aminas grasas, aminoalquilaminas grasas y productos de amidación de alquilendiaminas o polialquilendiaminas con un radical de ácido graso, o también productos de acilación de alcanolaminas o alcanolaminoalquilaminas, y sus productos de oxialquilación y/o productos de cuaternización. Los ácidos grasos en (d3) son por ejemplo como los descritos anteriormente en relación a (d1). Los puentes alquino entre dos átomos de nitrógeno en las alquilendiaminas, polialquilendiaminas y alcanolaminoalquilaminas son convenientemente aquellos que tienen de 2 a 6, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono; los grupos alcohol en las alcanolaminas y alcanolaminoalquilaminas son convenientemente aquellos que tienen 2 o 3 átomos de carbono. Alquilendiaminas, poliaminas, alcanolaminas y alcanolaminoalquilaminas preferidas son etilendiamina, propilendiamina, N,N-dimetil-antipropilamina, hexametildiamina, dietilendiamina, etilpropilendiamina, dipropilendiamina, monoctanolamina y 3-( $\beta$ -hidroxietil amino)propilamina. La oxialquilación se efectúa preferentemente añadiendo óxido de etileno, por ejemplo 2 a 20 moles de óxido de etileno por mol de compuesto amino o por mol de radical graso.

Los surfactantes (d) están preferentemente libres de grupos fácilmente saponificables, en especial grupos éster.

Entre los surfactantes (d1), (d2) y (d3) se prefieren los surfactantes (d1) y en especial (d2) para utilizarse como dispersantes.

En una modalidad particularmente preferida de la invención, (d) consiste exclusivamente en (d2).

Los surfactantes (d) se emplean convenientemente en cantidades tales que son suficientes para dispersar bien las ceras (a) en la fase acuosa y formar una dispersión acuosa de (a). La relación en peso de (d)/(a) es por ejemplo del orden de 10/100 a 80/100, preferentemente de 20/100 a 60/100.

Además de dichos componentes (a), (b) y (d), las dispersiones acuosas (I) de la invención pueden comprender otros ingredientes, especialmente

(c) un agente reticulante,

(e) un hidrótopo y/o coloide protector

y/o

(f) un agente para contrarrestar el efecto perjudicial de microorganismos.

Los agentes reticulantes (c) adecuados incluyen aquellos agentes reticulantes que son capaces de reaccionar con o bien reticular grupos amida en (b), especialmente compuestos alifáticos de bajo peso molecular, por ejemplo un aldehído alifático o una diamina alifática en donde ambos grupos amino son primarios. Ejemplos de agentes reticulantes alifáticos adecuados como (c) son aquellos que tienen hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo formaldehído y acetaldéhído, y alquilendiaminas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de fórmula



en donde p es 2 a 6,

de las cuales se prefieren aquellas en donde p es 2 o 3.

Los agentes reticulantes (c) se emplean convenientemente en cantidades suficientes para que los grupos amida presentes en (b) se reticulen al menos parcialmente. La relación molar de (c) a los grupos amida presentes en (b) es convenientemente del orden de 0 a 10, con preferencia de 0.01 a 5. Entre los agentes reticulantes mencionados, se prefieren los aldehídos.

En una modalidad particular de la invención se emplea, además de (d),

(e) un coloide protector (e1) y/o un hidrótopo (e2).

Tal como aquí se emplean, los coloides protectores (e1) han de ser entendidos como representando no solo polímeros altamente hidrófilos sino también surfactantes altamente hidrófilos que ejercen un efecto protector sobre el sistema acuoso bifásico, particularmente en las partículas dispersas. Estos surfactantes altamente hidrófilos se diferencian de (d) especialmente por no ser dispersantes *per se*, en tanto que ellos no son capaces por sí mismos de dispersar finamente las ceras, sino que tienen un efecto estabilizante sobre la dispersión que contiene (d).

Los coloides protectores (e1) adecuados incluyen cualesquiera productos altamente hidrófilos conocidos *per se* como tales, preferentemente compuestos no iónicos o anfóteros.

Ejemplos de coloides protectores no iónicos son los polisacáridos químicamente modificados (por ejemplo, hidroxi-alquil ( $C_{1-4}$ ) y/o carboximetil- y opcionalmente metil-modificados) para conseguir una hidrofilicidad mejorada, polímeros vinílicos hidrófilos (por ejemplo, alcoholes polivinílicos o polivinilpirrolidonas) o también productos de etoxilación de alcoholes alifáticos superiores. El valor HLB de los coloides protectores no iónicos es convenientemente  $>15$ , con preferencia  $>16.5$ , especialmente del orden de 16.5 a 19.

Los coloides protectores no iónicos (e1) preferidos son los productos de oxietilación de alcoholes grasos alifáticos o alcoholes sintéticos, por ejemplo aquellos descritos anteriormente como materiales de partida para la preparación de (d1). Coloides protectores no iónicos particularmente preferidos corresponden a la fórmula media



en donde R<sub>1</sub> significa un radical hidrocarburo alifático que tiene de 11 a 18 átomos de carbono y q significa 20 a 100; y pueden estar presentes como compuestos individuales o también como mezclas de tales compuestos. Preferentemente, q en la fórmula (III) significa 30 a 70, en especial 35 a 60.

Los coloides protectores anfóteros adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que se pueden preparar de manera similar a la descrita anteriormente para (d3), pero que se diferencian de (d3) por su mayor hidrofiliencia, por ejemplo por una cadena de poliglicoléter, una cuaternización o protonación, con respecto a la mitad lipófila. Adecuados en particular son los surfactantes anfóteros cuaternarios que contienen radical graso y un grupo amonio preferentemente cuaternario y también un radical amónico u opcionalmente una cadena de polietilenglicoléter, principalmente aquellos que tienen un peso molecular del orden de 300 a 3.000 para la forma de sal interna y en donde el radical graso contiene convenientemente de 8 a 24, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono.

Si se emplea un coloide protector (e1), el mismo se utiliza por ejemplo en una cantidad de 5 a 50, convenientemente 10 a 40 partes en peso, con preferencia 15 a 35 partes en peso de coloide protector (e1) por 100 partes en peso de (a).

Las dispersiones (I.) pueden contener también opcionalmente como (e) un hidrótopo (e2) el cual puede servir también como solubilizante o anticongelante.

Como hidrótopo o anticongelante (e2) se pueden emplear productos conocidos *per se*, en especial amidas no iónicas, principalmente de bajo peso molecular, (por ejemplo, acetamida o urea) o compuestos oligohidroalifá-

trios [por ejemplo con 2 a 12, preferentemente 3 a 10, en especial 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol, hexilenglicol y/o mono- u oligo-(alquilen C<sub>2-4</sub>)glicoles] o también sus mono-(alquil C<sub>2-4</sub>)-éteres.

Si se emplea (e2), su fracción en (L) puede variar dentro de amplios límites. La relación en peso de (e2) a (L) es convenientemente del orden de 0,5 a 15 partes en peso de (e2) por 100 partes en peso de (L), con preferencia del orden de 1 a 10 partes en peso de (e2) por 100 partes en peso de (L).

Las dispersiones (L) a utilizar según la invención pueden comprender además opcionalmente al menos un ingrediente (f) que convenientemente es un inhibidor del crecimiento bacteriano o un microbicida. El ingrediente (f) se elige en particular entre fungicidas y bactericidas, por ejemplo productos comerciales, que se pueden emplear en las concentraciones recomendadas en cada caso.

Las dispersiones (L) de la invención se pueden preparar de un modo muy simple, mezclando adecuadamente los componentes, en especial mezclando una dispersión acuosa (w) de (a) que también incluye (d) con una solución acuosa de (b) y añadiendo opcionalmente otros ingredientes, en especial (c), (e) y/o (f).

La dispersión acuosa (w) se puede preparar de un modo muy simple, por ejemplo diluyendo con agua una masa fundida (a) adecuada que también incluye (d) y opcionalmente (e) y a la cual se puede haber añadido, si se desea, una base adecuada para la formación de sales con los grupos carboxilo (por ejemplo, un hidróxido o carbonato de metal alcalino y/o una amina que corresponde a los cationes antes indicados).

El sistema dispersante (d) se elige convenientemente de manera que se forme una dispersión de (a); los componentes (c), (e) y/o (f) se pueden añadir antes y/o después de mezclar la dispersión (a) con la solución (b), lo que resulte más conveniente. Los componentes (e1) y (e2) se mezclan convenientemente en la dispersión (a). El componente (c) se puede añadir antes o después de mezclar (a) con (b). El componente (f) se añade convenientemente en último lugar.

El pH de las dispersiones (L) puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo dentro del intervalo de 3 a 12, preferentemente 4 a 11. En consecuencia, se pueden elegir las relaciones de mezcla de los respectivos componentes y aditivos, en particular de los componentes aniónicos y de cualquier base añadida. La reticulación con (c) se ve favorecida especialmente por valores pH alcalinos, por ejemplo del orden de 7,5 a 12, con preferencia de 8 a 11.

Las dispersiones acuosas (L) pueden estar en principio tan diluidas como se desee. Convenientemente, se preparan en la forma más concentrada posible, preferentemente para proporcionar una dispersión acuosa fluida. La contenido de (a) + (b) en (L) es por ejemplo de 0,3 a 40% en peso, convenientemente de 0,6 a 20% en peso, con preferencia de 1 a 5% en peso. La capacidad de flujo se puede determinar por ejemplo de acuerdo con el método de ASTM-D 1200, 74/050. El tiempo de flujo en la copa Ford No. 4 a 22°C es, por ejemplo, de 5 a 60 segundos, convenientemente de 10 a 45 segundos.

Las dispersiones (L) obtenibles en la forma anteriormente descrita se encuentran muy finamente divididas; es posible, por ejemplo, preparar dispersiones (L) en donde el tamaño de las partículas dispersas es del orden de 0,01 a 10 µm, preferentemente de 0,05 a 1 µm. Las dispersiones (L) se pueden manipular y transportar directamente en el estado en el que se preparan. Es posible obtener en particular dispersiones (L) muy estables y finas, incluyendo aquellas que son muy resistentes a la congelación y al calor.

Las dispersiones (L) a utilizar según la invención están de manera conveniente esencialmente libres de componentes distintos de (a), (b), (c), (d), (e), (f), agua y cualesquiera electrolitos [por ejemplo procedentes de la preparación de (a), (b) o (d) o del ajuste del pH]. Las dispersiones (L) de la invención consisten con preferencia esencialmente en (a), (b), (d) y agua y opcionalmente (c) [reticulado con (b)], (e) y/o (f) y cualesquiera electrolitos opcionales.

Las dispersiones (L) anteriormente descritas sirven como mejoradores del deslizamiento en húmedo, es decir como auxiliares en el tratamiento de géneros textiles con agentes de tratamiento (T) (por ejemplo, pretratamiento, teñido, abrillantamiento óptico o post-tratamiento) bajo tales condiciones que de otra manera pueden formarse arrugas incontroladas o puede tener lugar rozamiento dentro o sobre los sustratos, sirviendo particularmente las dispersiones (L) a utilizar según la invención para evitar la estabilización y marcado de las arrugas formadas en el transcurso del tratamiento y para evitar el rozamiento perjudicial. Dichos procedimientos son esencialmente procedimiento de agotamiento a partir de un baño corto (relación en peso de baño/sustrato por ejemplo del orden de 3:1 a 40:1, normalmente de 4:1 a 20:1) bajo las condiciones y tiempos de tratamiento por otro lado usuales (por ejemplo en el intervalo de 20 minutos a 12 horas).

Las dispersiones (L), en particular, los componentes (a) y (b) opcionalmente reticulados con (c), son esencialmente insustantivas y generalmente se separan de nuevo por evacuación del baño y/o se eliminan en operaciones de lavado y/o enjuagado del procedimiento.

Los agentes de tratamiento (T) son en general productos químicos textiles que, después del tratamiento particular del sustrato, se separan de nuevo del sustrato, por ejemplo mediante lavado y/o enjuagado, con respecto a la porción que no ha quedado fija en el sustrato.

Como (T) se pueden contemplar en particular los siguientes subgrupos:

(T1) agentes de pretratamiento (principalmente agentes humectantes, álcalis, detergentes, agentes blanqueantes),

(T2) agentes de tratamiento principal (especialmente agentes humectantes, colorantes, auxiliares del teñido, abrillantadores ópticos) y

(T3) agentes de post-tratamiento (principalmente agentes fijadores para teñidos, detergentes, agentes separadores, álcalis).

en donde los respectivos tratamientos se llevan a cabo en un medio acuoso.

Mediante los procedimientos en los cuales se pueden formar arrugas incontroladas en el sustrato textil se quiere dar a entender esencialmente aquellos procedimientos en donde el sustrato húmedo, a través de la mediación y posible interferencia de varias fuerzas, tiende a formar pliegues. Los pliegues formados en dichos procedimientos pueden llegar a estabilizarse como arrugas en el transcurso del procedimiento de tratamiento y llegarán a quedar marcados en sus bordes, lo cual puede conducir a los inconvenientes mencionados al principio. Es en dichos procedimientos en donde las dispersiones (L) actúan como inhibidores de marcas de arrugas ya que los mismos favorecen así el deslizamiento del sustrato húmedo y de este modo ayudan al género húmedo o pliegues a deslizarse o a deslizarse mejor, siendo así capaces de evitar la estabilización perjudicial de los pliegues incontrolados. Los procedimientos de tratamiento que probablemente causan pliegues incontrolados incluyen principalmente tratamientos en una aspadera (especialmente en una tina de aspadera) o en particular máquinas de teñido a chorro, en donde el sustrato pasa en cada ciclo sobre la aspadera o a través del chorro, la posición en donde la formación de pliegues y/o las fuerzas que estabilizan los pliegues y que actúan sobre los mismos se encuentran en su máxima potencia.

Por los procedimientos en los cuales puede tener lugar rozamiento dentro o sobre el sustrato textil se entienden esencialmente aquellos en donde el sustrato húmedo roza contra partes de la máquina o con partes de sustratos adyacentes debido a la elevada velocidad de transporte, desplazamiento a través de los chorros y/o cambios en la dirección y/o velocidad de transporte. Las zonas de rozamiento producidas en dichos procedimientos pueden conducir, en el transcurso del procedimiento de tratamiento, a marcas de rozamiento y a perjudicar las propiedades físicas del sustrato. En tales procedimientos, las dispersiones (L) actúan como mejoradores del deslizamiento en húmedo ya que favorecen el deslizamiento del sustrato húmedo y de este modo hace posible que el género húmedo se deslice o se deslice mejor (especialmente sobre género adyacente o sobre metal) y sean así capaces de evitar el rozamiento perjudicial del sustrato. Los procedimientos de tratamiento propensos a causar marcas de rozamiento son principalmente tratamientos en máquinas de teñido a chorro, en donde el sustrato pasa en cada ciclo a través del chorro, la posición en la cual la aceleración relativa y/o las fuerzas que actúan sobre el sustrato se encuentran en su máxima potencia y en donde el sustrato es arrastrado en cada ciclo desde su posición en el baño hacia el chorro, de manera que la aceleración de sustrato con respecto a sustrato o la aceleración del sustrato con respecto a metal pueden causar fricción local en las respectivas áreas, lo cual puede conducir a las referidas marcas de rozamiento.

Sustratos adecuados para el procedimiento de la invención y para el mejorador del deslizamiento en húmedo de la invención incluyen en general cualesquiera sustratos que puedan ser utilizados en los procedimientos mencionados, especialmente aquellos que comprenden fibras de celulosa opcionalmente modificadas, por ejemplo algodón, lino, yute, cáñamo, ramio y algodón modificado (por ejemplo, rayón de viscosa o acetatos de celulosa) y también mezclas de fibras con algodón (por ejemplo, algodón/poliéster, algodón/poliacrílico, algodón/nylon o algodón/nylon/poliuretano). El sustrato textil se puede emplear en cualquier forma desecada que pueda ser tratada en los procedimientos mencionados, por ejemplo como material tubular, como bandas textiles abiertas o también como productos semi-acabados, esencialmente en forma de cordón, como resulta adecuado para la aspadera o chorro; se pueden emplear tanto géneros de punto como géneros tejidos (por ejemplo géneros de punto sencillo finos hasta vastos o también género entrelazado, tejidos finos a vastos, género de toalla de rizo, terciopelo y textiles de trabajo abierto y/o de bordado en máquina).

Los mejoradores del deslizamiento en húmedo (L) de la invención se emplean convenientemente en concentraciones tales que se evita de un modo eficaz, en el procedimiento particular, el marcado de arruga y el marcado de rozamiento. Los mismos resultan notables por su efectividad y rendimiento y pueden proporcionar un efecto muy alto a concentraciones muy bajas; convenientemente se emplean en concentraciones tales que corresponden a 0,01 a 2 g de [(a) + (b)] por litro de baño, preferentemente de 0,02 a 1,5 g de [(a) + (b)] por litro de baño, con preferencia de 0,03 a 1 g de [(a) + (b)] por litro de baño, en particular preferentemente de 0,04 a 0,5 g de [(a) + (b)] por litro de baño.

Dado que los mejoradores del deslizamiento en húmedo (L) de la invención son también notables por su independencia sustancial de las fluctuaciones de temperatura y son sustancialmente estables a los electrolitos, los mismos se pueden emplear también en una selección muy amplia de condiciones de tratamiento, tal como ocurre en la técnica para el tratamiento con productos químicos textiles (T), especialmente para el pretratamiento con (T1), teñido o abrillantamiento óptico con (T2) o para el post-tratamiento con (T3), por ejemplo con (T1) durante el desengrasado (coacción en autoclave, por ejemplo), en el desapeado o en el blanqueo, con (T2) en el teñido o abrillantamiento óptico o también con (T3) en el post-tratamiento, especialmente con agentes de fijación catiónicos para mejorar la solidez del teñido (especialmente la solidez en mojado), pero en particular en el teñido. El teñido o abrillantamiento óptico se puede efectuar empleando cualesquiera colorantes o abrillantadores ópticos (T2) deseados que son adecuados para el sustrato y procedimiento particulares y para el efecto deseado. Para el teñido de sustratos celulósicos se pueden emplear cualesquiera colorantes deseados para celulosa, por ejemplo colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes de tina, colorantes al azufre o también colorantes básicos, en cuyo caso se pueden teñir también sustratos que com-

prenden mezclas de fibras, especialmente de fibras celulósicas y fibras sintéticas, empleando colorantes adicionales adecuados, especialmente colorantes dispersos. Los procedimientos pueden pasar a través de cualesquiera intervalos de temperatura deseados como los utilizados para el sustrato en particular y para la composición de tratamiento usada y también como establece el aparato y la finalidad deseada por ejemplo desde temperatura ambiente (al comienzo del teñido, por ejemplo) hasta condiciones HT (por ejemplo dentro del intervalo de 102 a 140°C en un aparato cerrado). Similamente, el contenido en electrolitos de los baños puede ser cualquiera que por otro lado es normalmente utilizado para los procedimientos respectivos, por ejemplo correspondiente a concentraciones de compuestos de metal alcalino usado en cada caso para el desengrasado, para el blanqueo o para el desapeste o también las concentraciones de sal de metal alcalino (por ejemplo cloruro sódico o sulfato sódico) y/o concentraciones de hidróxido o carbonato de metal alcalino como las utilizadas para el teñido con los colorantes mencionados, ya sea como un componente de mezcla en productos colorantes comercialmente disponibles y/o como auxiliares de agotamiento para el teñido o abrillantamiento óptico, o también como álcalis como los utilizados para el teñido con colorantes al azufre, colorantes de tina o colorantes reactivos.

Como agentes de post-tratamiento (T3) para mejorar las propiedades de solidez de los tejidos, se pueden emplear en general productos poliacrílicos convencionales de alta densidad de carga, principalmente productos de condensación alifáticos de diacrilamida o epíclorhidrina con una mono- o polianina alifática o de epíclorhidrina y amoniaco, que opcionalmente están presentes en forma protonada. Dichos post-tratamientos se efectúan convenientemente empleando dichas dispersiones (L) en donde (b) está esencialmente libre de grupos carboxilo y (d) consiste en (d1), mientras que en una (L) usada para el pretratamiento, teñido o abrillantamiento, el sistema dispersante (d) consiste preferentemente en (d1) y/o (d2).

Las dispersiones (L) se emplean en particular convenientemente como mejoradores del deslizamiento en húmedo en el teñido, preferentemente en máquinas de teñido a chorro, en particular preferentemente para el teñido de sustratos celulósicos.

Debido a su alta estabilidad a las fluctuaciones de temperatura y altas concentraciones de electrolitos, los mejoradores del deslizamiento en húmedo (L) de la invención se pueden emplear bajo las condiciones mencionadas, y se comportan de manera óptima, sin que su eficacia se vea perjudicada. Debido a la importante estabilidad al esfuerzo cortante de los mejoradores del deslizamiento en húmedo (L), especialmente de aquellos que no meluyen ceras no oxidadas (a2) sino que solo consisten en (a1), (b), (d) y opcionalmente (c), (e) y/o (f) en dispersión acuosa, los mismos son también particularmente útiles como mejoradores del deslizamiento en húmedo en máquinas de teñido a chorro, incluyendo en especial aquellas en donde el género y el baño quedan expuestos a tensiones dinámicas extremadamente altas, es decir en donde se desarrollan en el baño esfuerzos cortantes muy elevados.

Las dispersiones (L) proporcionan un efecto de deslizamiento en húmedo muy bueno y extremadamente superficial incluso en baños muy cortos, por ejemplo en relaciones baño/artículos  $\leq 15/1$ , en particular también  $< 10/1$ , ya que especialmente aseguran que el mejorador del deslizamiento llegue a quedar concentrado en la superficie del género y el baño llega a quedar concentrado en el entorno directo del mejorador del deslizamiento y, como una capa de baño que fluye, facilita el deslizamiento en húmedo del género en un grado sorprendentemente alto.

El uso de los mejoradores del deslizamiento en húmedo (L) de la invención, incluso en baños muy cortos, proporciona por ejemplo materiales pretratados, ópticamente abrillantados, tenidos y/o post-tratados, de manera óptima, en donde el efecto de la respectiva composición de tratamiento (agente de pretratamiento, colorante, abrillantador óptico o agente de post-tratamiento) no se ve perjudicado y la apariencia de los artículos es óptima.

La eficacia del producto (L), especialmente en la región de inmersión, se puede determinar midiendo el coeficiente de fricción, por ejemplo como sigue: se coloca una primera pieza de género en un barrido de poca profundidad de manera que se apoye contra la superficie interior de la base del mismo, se asegura en un extremo con una mordaza y se cubre con una cantidad de baño que corresponde a las relaciones de baño usuales en la técnica; se coloca horizontalmente sobre la parte superior un peso de 200 g que tiene una base rectangular, plana, uniforme, sobre la cual se ha estimado y asegurado una segunda pieza del mismo género. Se tira entonces, de forma similar a un truco, del peso cubierto con la segunda pieza de género en la dirección longitudinal del barrido y de la primera pieza de género (la platina, por así decir) hasta que el truco comienza a moverse y hasta que alcanza una velocidad constante, y se mide la fuerza de tracción requerida para que el truco comience a moverse horizontalmente sobre la platina, comenzando desde el extremo fijo con la mordaza y para moverse horizontalmente a velocidad constante en la dirección de tracción. Con esto es posible determinar no solo la fricción estática sino también la fricción cinética y, de este modo, no solo el coeficiente de fricción estática sino también el coeficiente de fricción cinética.

Si  $N$  es la fuerza normal (es decir, el peso del truco sobre la platina),  $Z_h$  es la fuerza de tracción horizontal necesaria para que el truco se mueva sobre la platina y  $Z_s$  es la fuerza de tracción horizontal requerida para mantener el truco en movimiento sobre la platina a una velocidad constante, entonces el coeficiente de fricción estática  $\mu_s$  se puede expresar por la siguiente fórmula:

$$\mu_s = \frac{Z_s}{N}$$

y el coeficiente de fricción cinética  $\mu_k$  por la siguiente fórmula:

$$\mu_k = \frac{Z_k}{N}$$

El uso de (L) proporciona valores muy bajos no solo para  $\mu_k$  sino también para  $\mu_s$ .

Normalmente, la efectividad, que viene indicada por la formación de una superficie especular del baño sobre un género tenso del que se tira hacia arriba fuera del baño que contiene (L), se puede observar por encima del baño mediante la reflexión de luz especular en el género.

La efectividad total de los mejoradores del deslizamiento en húmedo se puede determinar visualmente a través de la inspección del género tratado de manera adecuada respecto a marcas de rozamiento o marcas de arrugas (por ejemplo en un teñido).

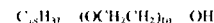
En los siguientes ejemplos, las partes y porcentajes son en peso; las temperaturas se anotan en grados Celsius. En los ejemplos de aplicación, los colorantes se utilizan en la forma comercial con un contenido en sustancia activa de alrededor de 25%; las concentraciones anotadas están basadas en dicha forma. C.I. significa Índice de Color. El sulfato sódico se emplea en la forma de la sal de Glauber y las cantidades anotadas de sulfato sódico están basadas en la sal de Glauber. Las ceras, dispersantes y coloides protectores a los que se hace referencia en los ejemplos en forma abreviada en términos de una letra y un número únicamente, son como sigue:

#### Cera (A11)

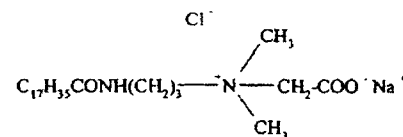
Policileno oxidado con

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| punto de goteo                     | 103-105°C |
| índice de acidez                   | 25        |
| densidad                           | 0,96      |
| penetración de aguja (ASTM D-1321) | 5 dmm     |

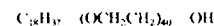
#### Dispersante (D11)



#### Coloide protector (E11)



#### Coloide protector (E12)



#### Macro poliacrilamida (B11)

Poliacrilamida parcialmente hidrolizada que tiene un peso molecular  $\bar{M}_w$  de  $20 \cdot 10^6$  y  $27 \pm 3$  moles% de unidades monómeras  $CH_2-CH(COONa)$ .

#### Poliacrilamida (B21)

Poliacrilamida (homopolímero) que tiene un peso molecular  $\bar{M}_w$  de  $2 \cdot 10^6$ .

## Ejemplo 1

Se calientan 54,0 partes de cera (A11) a 120°C bajo nitrógeno y luego se hace reaccionar primero con 9,5 partes de ácido oléico y entonces con 9,5 partes de 3-metoxi-propilamina. La masa fundida homogénea transparente se añade entonces a 394,0 partes de agua a 94-96°C con agitación para formar una dispersión fina casi transparente, la cual se enfría a 30°C. Se añaden entonces 73,0 partes de una solución al 29% de (B11) en una mezcla de 15% de hexilenglicol, 65% de dipropilenglicol y 20% de agua, para obtener 540,0 partes de una dispersión de cera (W1), que se añaden a 2.451,0 partes de una solución acuosa de 3,0 partes de macrocopoliacrilamida (B11) en 2.448,0 partes de agua a temperatura ambiente con agitación. Se añaden luego 6,0 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, seguido por 3,0 partes de una solución acuosa al 1,5% de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona comprendiendo además 1,75% de  $Mg(NO_3)_2$ , 0,85% de  $MgCl_2$  y 0,12% de  $Cu(NO_3)_2$ , como microbicida, y el conjunto se descarga entonces para proporcionar 3.000,0 partes de una dispersión acuosa (1.1) que tiene un tiempo de flujo (Lirchsen, copa Ford No. 4, ASTM-D 1.200, 73/050) de 32 segundos (a 22°C).

## Ejemplo 2

Se diluyen 560,0 partes de una solución acuosa al 3% de una poliacrilamida (B21) con 1.894,9 partes de agua. Se añaden entonces con agitación 2,1 partes de macrocopoliacrilamida (B11). Tan pronto como esta presente una solución homogénea, se añaden 3,0 partes de una solución acuosa al 37% de formaldehído, seguido por 340 partes de dispersión de cera (W1) (como en el ejemplo 1), para proporcionar 3.000,0 partes de una dispersión acuosa (1.2) que tiene un tiempo de flujo (Lirchsen, copa Ford No. 4, ASTM-D 1.200, 73/050) de 38 segundos (a 22°C).

## Ejemplo 3

Se calientan 76,6 partes de dipropilenglicol a 120°C bajo nitrógeno y se mezcla luego con 112,4 partes de cera (A11) para formar una solución limpia transparente, la cual se mezcla entonces con 25,8 partes de dispersante (D11). Después de la adición de 3,8 partes de hidróxido potásico, la masa fundida homogénea se añade a 265,6 partes de agua a 94-96°C con agitación. El conjunto se enfría entonces a 30°C y la dispersión casi transparente se mezcla con 55,8 partes de una solución acuosa al 30% del coloide protector (E12) para obtener 540,0 partes de dispersión de cera (W2), la cual se formula además de la misma manera que (W1) en el ejemplo 1, para obtener 3.000,0 partes de una dispersión acuosa (1.3) que tiene una capacidad de flujo (Lirchsen, copa Ford No. 4, ASTM-D 1.200, 73/050) de 40 segundos (a 22°C).

## Ejemplo de aplicación A

*Teñido de algodón puro con colorantes reactivos a baja temperatura en la tina con aspaidera*

En 1.400 partes de un baño acuoso a 40°C que contiene 120 partes de sulfato sódico y 3 partes de dispersión (1.1) se introducen 100 partes de género de algodón. Se añade al baño una solución de 3,3 partes de C.I. Reactive Red 147 en 100 partes de agua y la máquina se opera a 40°C durante 30 minutos. Se añaden entonces, 5 veces, 30 partes cada vez de una solución al 10% de carbonato sódico, a intervalos de 5 minutos. Se sube entonces la temperatura a 60°C y se continúa el teñido a esa temperatura durante 30 minutos más. El acabado usual (enjuagado, lavado) proporciona un teñido rojo muy igualado que tiene una excelente apariencia.

## Ejemplo de aplicación B

*Teñido de algodón puro con colorantes reactivos en la máquina de teñido a chorro (Rotostream Thies)*

En 600 partes de un baño acuoso a 80°C que contiene 70 partes de sulfato sódico y 2 partes de dispersión (1.1) se introducen 100 partes de género de algodón. Se añade al baño una solución de 3,1 partes de C.I. Reactive Blue 52 en 100 partes de agua y el baño se calienta a 95°C. Después de 30 minutos a esta temperatura, se añaden, 5 veces, 4 partes cada vez de una solución al 3% de NaOH, a intervalos de 5 minutos, y el teñido se continúa durante 40 minutos más. El acabado usual (enjuagado, lavado) proporciona un teñido azul muy igualado y sólido.

En lugar de (1.1), se pueden utilizar también las mismas cantidades de dispersión (1.2) o (1.3) en los ejemplos de Aplicación A y B.

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene:

(a) una cera hidrocarbonada conteniendo carboxilo o una mezcla de tales ceras,

(b) una mezcla de (co)poli(met)acrilamida o (co)poli-(met)acrilamida soluble en agua que comprende

(b1) al menos una macro (co)poli(met)acrilamida, que opcionalmente contiene unidades comonoméricas conteniendo carboxilo, que tiene un peso molecular medio  $M_w$  de  $2 \cdot 10^6$ , en donde  $n > 10$ , y

(d) un sistema dispersante consistente en surfactantes anfóteros, iónicos y/o no iónicos.

2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, en donde

(a) también contiene al menos una cera hidrocarbonada sin modificar y

(b) también contiene al menos una (co)poli(met)-acrilamida, que opcionalmente contiene unidades comonoméricas conteniendo carboxilo, que tiene un peso molecular medio  $M_w$  de  $2 \cdot 10^6$ .

3. Dispersión acuosa según la reivindicación 1 o 2, que comprende además un agente reticulante bifuncional (c).

4. Dispersión acuosa según la reivindicación 3, en donde (c) es un aldehído alifático o una diamina alifática en donde ambos grupos amino son primarios.

5. Dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además al menos otro ingrediente que es

(e) un hidrófobo y/o coloide protector,

y/o

(f) un agente para controlar el efecto perjudicial de microorganismos.

6. Procedimiento para la preparación de la dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque una dispersión acuosa de (a) con (d) se mezcla con una solución acuosa de (b) y se añaden opcionalmente los otros ingredientes (c), (e) y/o (f).

7. Uso de la dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como auxiliares en el tratamiento de material textil con una composición de tratamiento textil en un baño acuoso.

8. Uso según la reivindicación 7 en el teñido o abrillantado óptico de géneros textiles en un baño acuoso.

9. Uso según la reivindicación 7 u 8 como mejoradores del desdoblamiento en húmedo en el teñido o abrillantado óptico en máquinas de teñido a chorro.

1401  
1203

# United States Patent [19]

Ling

[11] Patent Number: 4,515,855

[45] Date of Patent: May 7, 1985

## [54] PROCESS FOR SIZING TEXTILE MATERIALS

[75] Inventor: Chi-Fei Ling, Edison, N.J.  
[73] Assignee: American Cyanamid Company, Stamford, Conn.

[21] Appl. No.: 474,627

[22] Filed: Mar. 11, 1983

### Related U.S. Application Data

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 268,924, Jun. 1, 1981, abandoned.

[51] Int. Cl.<sup>3</sup> ..... B32B 27/00; B05D 3/02  
[52] U.S. Cl. .... 428/290; 252/8.8;  
427/154; 427/155; 427/389.9; 427/392;  
427/393.1; 428/378  
[58] Field of Search ..... 252/8.8; 427/389.9,  
427/392, 393.1, 154, 155; 526/307.7; 428/378,  
290

## [56] References Cited U.S. PATENT DOCUMENTS

2,816,882 12/1957 Schiller ..... 526/307.7  
2,976,167 3/1961 Maeder et al. .... 427/389.9 X  
3,095,320 6/1963 Leitner ..... 427/389.9  
4,293,600 10/1981 Fink et al. .... 427/389.9 X

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1195050 6/1965 Fed. Rep. of Germany ... 526/307.7  
0962109 6/1964 United Kingdom ..... 526/307.7

Primary Examiner—Thurman K. Page  
Attorney, Agent, or Firm—Charles J. Fickey; Gordon L. Hart

## [57] ABSTRACT

This invention is to a process for sizing textile materials by treatment with copolymers, and/or multipolymers, of acrylamide, the products thereby obtained and the sizing compositions used.

9 Claims, No Drawings

1

## PROCESS FOR SIZING TEXTILE MATERIALS

This is a continuation-in-part of previously filed application Ser. No. 268,924, filed June 1, 1981, now abandoned.

The invention is a process for sizing textile materials by treatment of the materials with copolymers, and/or multipolymers, of acrylamide and at least one monomeric compound containing a hydrophobic polymerizable reactive vinyl, or vinylidene, group.

The use of homopolymers of acrylamide as sizing agents for warp yarns, to prevent breaking of the yarn during weaving, is wellknown. It performs only slightly better than starch, a commonly employed textile size that imparts only minor protection to fibers during weaving. The moderate performance of polyacrylamide and starch is due to the brittleness of their films on the fiber. Although copolymers of acrylamide and other vinyl, or vinylidene monomers have also been used as sizes for warp yarns, almost invariably the acrylamide they contain is a minor component of the copolymer. Consequently, such sizes are, therefore, often water-insoluble and difficult to desize.

The use of a copolymer of acrylamide and acrylic acid, containing a minor amount of acrylic acid monomer, as a sizing agent, is disclosed by Petrov et al. (see Chem. Abstracts 90:105488b). However, these sizes have two components that are both polar and hydrophilic, whereas the sizes of this invention involve at least one hydrophobic and less polar component that can alter the properties of the product such as lubricity, adhesion, and film flexibility. Polyacrylamide is water soluble but brittle. The addition of acrylic acid (neutralized) will soften the polymer, but levels of 15–20% are required to achieve this. The higher the amount of acrylic acid (neutralized) in the copolymer, the more moisture sensitive it becomes. This causes tacky films, which in turn causes weaving problems. If the acrylic acid is not neutralized, no softening of the polymer is achieved, and the copolymers are brittle. Moreover, the un-neutralized acrylic acid copolymers are acidic causing corrosion problems to the weaving equipment.

It is further known from Chem. Abstracts (CA77:127,977) to make copolymers containing relatively low acrylamide content and high alkyl acrylate content. However, these block copolymers (also the random copolymers) have no water solubility, especially after heat setting. They could not be readily removed from yarn following weaving. Moreover, the compositions are used as a laminate adhesive rather than as a warp size in the reference.

In general, the copolymers of the invention offer water solubility, softness, high abrasion resistance and removability following weaving. The prior art copolymers do not possess these properties, and do not suggest them or render them predictable. Moreover, the copolymers of the application may be recovered following removal from the yarn and reused.

Thus this invention offers the following advantages:

1. It imparts better yarn-to-yarn and yarn-to-metal abrasion resistance for yarns than starch, or polyacrylamide sizes.

2. It can be applied from more concentrated solutions than starch. This permits an application with less water, thus saving drying time and energy.

3. The pad baths are more easily prepared because of the high solubility of the size in water.

4,515,855

2

4. The application solutions are stable, and do not retrograde like those containing starch.

5. The polymeric sizing agent is readily removed from the textile substrate by rinsing with water.

6. The treated yarns do not have any dry splitting difficulty during slashing.

In preparing the solution to be applied in the copolymer process of this invention, acrylamide and about 1–40%, preferably about 5–20%, by weight of a hydrophobic polymerizable vinyl, or vinylidene monomer, or mixture of monomers, based on the weight of acrylamide, are copolymerized in an aqueous medium, under an inert atmosphere, in the presence of a surface-active agent and a catalytic amount of a free-radical source such as ammonium persulfate, ammonium persulfate and sodium bisulfite, and the like. The reaction mixture is stirred under the inert atmosphere until the copolymerization is essentially completed. The product is a semi-viscous solution that can be applied directly to the textile substrate. Optionally, starch or other sizes may be blended with the product, and other conventional additives, such as plasticizers, may be added to the solution before application. Suitable plasticizers include glycerol, ethanalamine, ethylene glycol, polyethylene glycol, urea, sugar, sorbitol, and the like.

Suitable hydrophobic vinyl and vinylidene comonomers include the following:

methyl acrylate,  
ethyl acrylate,  
n-butyl acrylate,  
2-ethylhexyl acrylate,  
2-hydroxyethyl acrylate,  
2-methoxyethyl acrylate,  
methyl methacrylate,  
n-dodecyl methacrylate,  
acrylonitrile,  
vinyl acetate,  
polybutadiene,  
styrene  
N-tert-butyl-2-aminoethyl methacrylate,  
N,N-dimethyl-2-aminoethyl acrylate,  
N,N-diethyl-2-aminoethyl methacrylate,  
and the like.

The preferred hydrophobic comonomer is a C<sub>6</sub>–C<sub>18</sub> alkyl acrylate or methacrylate.

Although acrylic acid and methacrylic acid are hydrophilic and thus are not suitable as comonomers to form a satisfactory copolymer for warp sizing purposes, these compounds can be used as an additional component in the copolymers of the present invention to vary the properties of the copolymer, for example to obtain an increase in adhesion when desired. The additional component should not, however, be added in an amount greater than about 20% by weight based on the weight of the acrylamide and acrylate components.

The application of the sizing composition to the textile material is by conventional padding, spraying, knife-coating, and the like, to deposit thereon about 3–15%, preferably about 6–8%, by weight real solids from the aforescribed reaction mixture. Suitable textile materials include filaments, spun yarns, or fabrics of natural or synthetic fibers, or blends thereof. The preferred substrate material is cotton, or cotton/polyester warp yarn.

The treated textile substrate is then dried by heating at 120°–80° C. for a period of about 0.25 to 15 minutes, preferably at 105°–95° C. for a period of about 0.5 to 2 minutes. Optionally, the treated substrate may be dried

at a lower temperature, such as by standing at room temperature until dry.

The process of this invention produces a size coating on the textile substrate which is characterized by easy removal by subsequent washing. The treated textile substrate is characterized by excellent abrasion resistance.

The following examples illustrate the process of the invention. All parts are by weight unless otherwise indicated.

#### EXAMPLE 1

A mixture of 30.9 grams of acrylamide (97% real), 3.0 grams of n-butyl acrylate, 0.3 gram of ammonium persulfate, 1.5 grams of a nonionic surfactant (DECERESOL® Surfactant NI Conc.; American Cyanamid Co.), and 3.0 grams of isopropanol, is blended under nitrogen, and diluted with water to a total weight of 330 grams. The diluted mixture is heated to 70° C. to initiate polymerization. The heating is discontinued when the temperature reaches 85° C. The mixture is then stirred at 35°-40° C. for 2 hours and cooled to room temperature. The final solution has a viscosity of 1875 centipoises.

#### EXAMPLE 2

A mixture of 240 grams of an aqueous solution of acrylamide (50% real solids), 6.0 grams of 2-ethylhexyl acrylate, 0.3 gram of ammonium persulfate, 2.0 grams of DECERESOL® Surfactant NI Conc., 6.0 grams of isopropanol, and 473.7 grams of water is mixed under nitrogen, and heated to 70° C. The temperature is allowed to rise to 92° C. and then maintained at 85°-90° C. for one hour while stirring the reaction mixture. The mixture is then cooled to room temperature to obtain a solution having a viscosity of 640 centipoises.

#### EXAMPLE 3

A mixture of 240 grams of acrylamide (50% real), 6.0 grams of 2-ethylhexyl acrylate, 6.0 grams of methyl methacrylate, 0.3 gram of ammonium persulfate, 2.0 grams of DECERESOL® Surfactant NI Conc., 4.0 grams of isopropanol, and 527.7 grams of water is mixed under nitrogen, and heated to 70° C. The temperature is allowed to rise to 93° C. and then maintained at 87°-93° C. for 2 hours while stirring the reaction mixture. The mixture is then cooled to room temperature to obtain a solution having a viscosity of 600 centipoises.

#### EXAMPLE 4

A mixture of 152 grams of an aqueous solution of acrylamide (50% real solids), 4.0 grams of 2-ethylhexyl acrylate, 1.5 grams of AEROSOL® OT-75%, and 232.4 grams of water is stirred under nitrogen for 20 minutes at ambient temperature. Solutions of 0.3 gram of ammonium persulfate in 5 grams of water, and 0.3 gram of sodium bisulfite in 5 grams of water are added thereto and the temperature is allowed to rise spontaneously. The reaction mixture is stirred for one hour, then cooled to 25° C. to obtain a solution having a viscosity of 540 centipoises.

#### EXAMPLE 5

A mixture of 1.5 grams of AEROSOL® OT-75% and 237.3 grams of water is heated to dissolve the surfactant, then cooled to room temperature. The solution is stirred under nitrogen and 120 grams of an aqueous solution of acrylamide (50% real solids), 4.0 grams of 2-ethylhexyl acrylate, and 16.2 grams of acrylic acid are

added thereto. Solutions of 0.5 gram of ammonium persulfate in 10 grams of water, and 0.5 gram of sodium metabisulfite in 10 grams of water, are added thereto while allowing the temperature to rise. After stirring for 1.5 hours, the reaction mixture is cooled to room temperature to obtain a solution having a viscosity of 620 centipoises, and a pH of 2.5. Before application the pH of the material is adjusted to 5-7 with sodium hydroxide.

#### EXAMPLES 6-12

The solutions from Examples 1-5 are diluted with water to obtain a solids content of 7.5% by weight and applied separately, by padding, to single-end 100% cotton yarns to obtain 80% wet pickup based on the weight of the untreated yarn. Solutions containing 7.5% by weight of polyacrylamide in water, and starch in water, are also prepared and applied to single-end 100% cotton yarns in a similar manner. The treated yarns are dried at 105° C. for one minute and tested for abrasion resistance using a modified Stoll flex abrader. In this test five strands of the treated yarns are attached to Stoll flex abrader so that all are flexed over a stainless steel blade at a 90° angle using an attached 20-gram weight as a pulling force. The motor is started and the number of cycles needed to break each yarn is determined. This procedure is repeated three times for similarly treated yarns and an average is taken. The larger the average, the better the abrasion resistance imparted to the yarn. The results obtained are shown in Table I.

TABLE I

| Example | Sizing Agent          | Average Abrasion Resistance (cycles) |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|
| 6       | Product of Example 1  | 105                                  |
| 7       | Product of Example 2  | 119                                  |
| 8       | Product of Example 3  | 113                                  |
| 9       | Product of Example 4  | 113                                  |
| 10      | Product of Example 5  | 106                                  |
| 11      | Polyacrylamide        | 89                                   |
| 12      | Starch                | 92                                   |
|         | Untreated cotton yarn | 62                                   |

#### EXAMPLE 13

The following copolymer of acrylamide and acrylic acid was prepared.

56 grams 50% acrylamide, 12 grams acrylic acid and 127 grams water were mixed, and warmed up to 30° C. Nitrogen was used to purge the flask. Then 0.7 gram ammonium persulfate in 3 grams of water and 0.7 gram sodium metabisulfite in 3 grams water were added, respectively. After 20 minutes, the reaction began to take place, the temperature slowly rose to 78° C. (max.) after stirring for 1.5 hour a 20% copolymer was thus produced with an acrylamide/acrylic acid ratio of 70/30. 7 grams NaOH in 30 grams water was then added to neutralize the copolymer.

#### EXAMPLE 14

A film was cast by pouring about 10 grams of the copolymer liquid of Example 13 on a Plexiglass sheet and allowing it to dry overnight. The dried film was put in a conditioning room with moisture control. At 65% R.H. the film became tacky. At 80% R.H. which is a common humidity in textile mills, the film became extremely tacky. This example demonstrates that copolymer of acrylamide and acrylic acid would be unsuitable

as a warp textile size since it would cause yarns to adhere to the spinning and other equipment.

I claim:

1. A process for sizing a textile substrate material comprising applying to the textile material a composition comprising an aqueous solution of at least 3% by weight solids content of a copolymer of acrylamide and at least one hydrophobic vinyl, or vinylidene, polymerizable monomer, the amount of the polymerizable monomer in the composition being at a concentration from about 1% to 40%, based on the weight of acrylamide in the composition, and thereafter drying the treated substrate, the composition being applied in an amount and the drying being at a temperature, respectively, sufficiently high to impart a high order of abrasion resistance to the textile material, the composition being capable of being removed from said textile substrate material by aqueous washing.

2. The process according to claim 1 wherein the composition comprises a solution in water of a copolymer of claim 1 at a concentration from about 5% to about 30% by weight of the copolymer, based on the weight of the composition, the composition being applied to the textile material to deposit the copolymer in

an amount from about 3% to about 15% by weight based on the weight of the material, and drying the same at a temperature ranging from about 80° C. to about 120° C. for about 15-0.25 minutes.

3. The process according to claim 2 wherein the amount of copolymer deposited on the textile material is from about 6% to about 8% by weight based on the weight of the material, and drying the same at a temperature from about 95° C. to about 105° C. for about 2-0.5 minutes.

4. The process according to claim 1 wherein the textile material is a cotton yarn.

5. The process according to claim 1 wherein the textile material is a cotton/polycrystalline yarn.

6. The process according to claim 1 wherein the textile material is a polyester yarn.

7. The process according to claim 1 wherein the vinyl polymerizable monomer is a C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alkyl acrylate, or a C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alkyl methacrylate.

8. The process according to claim 7 wherein the C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alkyl acrylate is 2-ethylhexyl acrylate.

9. The treated textile material of claim 4.