

299381



299381

PATENTE DE INVENCION

por 20 años por

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE EMULSIONES ACUOSAS RESISTENTES Y CONCENTRADAS", a favor de la firma alemana CHEMISCHE FABRIK PFERSEE G.M.B.H., domiciliada en AUGSBURG (Alemania), Fäberstrasse, 4.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se averiguó la posibilidad de fabricar emulsiones resistentes de dispersión fina, de substancias orgánicas o inorgánicas insolubles al agua por medio de soluciones ácidas o neutras de productos de reacción procedentes de siloxanos que contienen grupos epoxídicos y de poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas. El empleo de los productos de transformación procedentes de los productos de reacción de la amina-epoxisiloxano con aldehidos de moléculas bajas, especialmente formaldehido, ha dado resultados especialmente buenos. Los productos de reacción empleados como emulgentes, así como los productos de transformación posteriores, se



mezclan en la forma corriente de cualquier solución acuosa, con las sustancias insolubles en agua. Sin embargo, también se pueden mezclar sin emplear agua, con las sustancias insolubles en agua, debiéndose añadir el agua necesaria para la formación de la emulsión antes de la preparación mecánica:

- 15.- Como sustancias insolubles al agua que se pueden emulsionar de acuerdo con el procedimiento del presente invento, mencionaremos a continuación, a título de ejemplo,
- 20.- las siguientes: Grasas y aceites saponificables, sus ácidos libres, jabones de tales ácidos con metales polivalentes, hidrocarburos de parafina, disolventes orgánicos insolubles en agua, tales como hidrocarburos o sus productos de sustitución, combinaciones orgánicas de silicio o sus polímeros
- 25.- sin grupos epoxídicos, resinas sintéticas insolubles en agua teniendo como base el nitrógeno, uniones polímeras, tales como polivinilcloruro, ester de ácido poliacrílico, polialquilenos, o polialquileniminas, pigmentos orgánicos o inorgánicos, tales como colorantes o los óxidos e hidróxidos, respectivamente,
- 30.- del aluminio, zinc o silicio, grafito o arcilla.

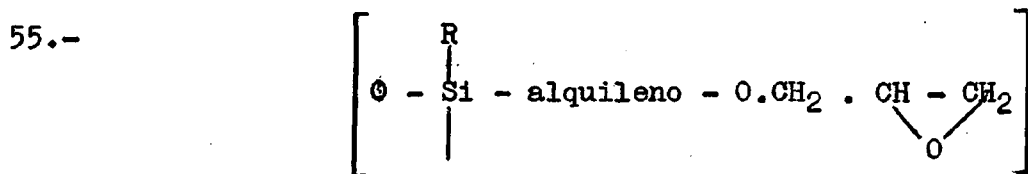
El procedimiento del presente invento se presta muy especialmente para la fabricación de emulsiones de sustancias insolubles en agua, predominante o totalmente fluoradas, las cuales son sólidas o líquidas a temperatura normal. Forman parte de las mismas los alcanos en forma de cadena, eventualmente ramificados, así como los alcanos cíclicos y sus derivados, tales como : Alcoholes, ácidos carbónicos, ácidos sulfónicos, isocianatos y los productos de sustitución formados con los mismos, tales como los esteres de los alcoholes fluorados o de los ácidos carbónicos, sulfonamidas o alquilenimidas de ácido carbónico fluoradas. El proceso de emulsiónamiento es especialmente útil para los homopolimerizados de tales uniones fluoradas, o los copolimerizados con otras uniones fluoradas o sin fluorar, sin satu-



45.- rar, tales como el estírol, butadieno, etc. Pero también se pueden tratar de quelatos procedentes de ácidos carbónicos fluorados, con alcoholatos de metales polivalentes y formadores de complejos, tales como la acetyl-acetona.

50.- La formación y duración de las emulsiones se puede ayudar utilizando disolventes o coloides de protección solubles en agua.

Se obtienen los emulgentes a emplear de acuerdo con el presente invento, transformando los siloxanos, que contienen por lo menos una vez al grupo siguiente



en la que R representa un resto alquílico con 1 hasta 3 átomos de carbono o un resto fenílico, conteniendo el grupo alquilenico de 1 á 5 átomos de carbono, junto con poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas bajas, calentándolas e impidiendo la polimerización posterior mediante la neutralización o una acidulación debil.

60.- Se obtienen productos uniformes transformando las sales de dichas poliaminas con ácidos volátiles orgánicos o inorgánicos.

65.- Es conveniente efectuar la transformación exotérmica, mediante el refrigerador de reflujo, con alimentación de calor, preferentemente a temperaturas que oscilen entre los 40 y los 80 grados centígrados. Generalmente la duración de la transformación es de 30 minutos, pero depende de la cantidad y clase de los siloxanos especiales y de las poliaminas. También, es posible realizar la transformación en presencia de disolventes orgánicos, los cuales, sin embargo, deben disolver los componentes básicos y sobre todo el producto de reacción, y deben ser solubles en el agua. Como tales disolventes se pueden utilizar los alcoholes alifáticos bajos, la acetona, el dioxano, etc.

70.- Entre los siloxanos que contienen grupos epoxídicos, 75.-

Entre los siloxanos que contienen grupos epoxídicos,



- 292331
- se pueden emplear tanto los de moléculas inferiores, cómo también los de moléculas superiores. Deben contener por lo menos un grupo epoxídico, y en especial 1,5 grupos de epóxido por molécula. Se obtienen productos especialmente valiosos empleando siloxanos que contengan un grupo de epóxido por cada átomo de silicio.
- 80.-
- 85.- Como poliaminas se pueden utilizar las alquilendiaminas, tales como las etilen, propilen o butilen diaminas, o polialquilendiaminas, tales como la dietilentriamina, la trietilentetramina, la dipropilentriamina o aquellas poliaminas en las que se han reemplazado 1 ó 2 átomos de hidrógeno en diferentes aminogrupos, por restos alquílicos bajos, como por ejemplo la N-etilpropilendiamina o la  $\omega, \omega'$ -dietil-diatilentriamina. También se pueden utilizar para la transformación las alquileniminas, tales como la etilenimina, en forma monomera. Así mismo, se pueden emplear las diaminas cicloalifáticas, tales como el 1,4 - diaminociclohexano. Finalmente se pueden transformar también, las aminas heterocíclicas que contengan como mínimo dos aminogrupos secundarios, tales como la piperacina o sus productos de sustitución. Como ya hemos mencionado, se pueden emplear todas estas poliaminas, también en forma de sales.
- 90.-
- 95.-
- 100.- La transformación del epoxisiloxano con la amina, se puede realizar en la proporción de 1 grupo de epóxido y 0,3 hasta 10, especialmente de 1,5 á 4 átomos reactivos de amino hidrógeno.
- 105.- Si fuese necesario se podrían seguir tratando dichos productos de reacción, en forma poco ácida, también con aldehidos de moléculas inferiores, especialmente formaldehido o glioxal, o sus soluciones acuosas, respectivamente. Esto se hace añadiendo del 10 al 100 %, especialmente del 30 al 50 % de aldehido, calculado por peso del producto de reacción obtenido del siloxano y de la poliamina, efectuando un calentamiento hasta de 60 á 80°, aproximadamente. En la ma-
- 110.-



115.- yor parte de los casos bastará su calentamiento durante una hora. Sin embargo, existe el peligro de una decoloración de los productos, lo que se debe tener en cuenta al determinar la cantidad de aldehído, su tiempo de calentamiento y la temperatura. Además, la transformación con los aldehídos, no debe conducir a productos insolubles. Gracias a esta transformación posterior con aldehído, se pueden modificar las cualidades de los productos de reacción.

120.- Por supuesto, el empleo técnico de las emulsiones o dispersiones depende en gran parte de la clase de sustancia emulsionada.

125.- Así, pues se pueden emplear las emulsiones de sustancias grasosas o de uniones silicio-orgánicas, por ejemplo, en la industria textil para la hidrofugación. Las emulsiones de materias sintéticas se pueden emplear como medios o productos para pegar y encolar en las industrias de la madera o del papel, así como las de pigmentos coloreados, por ejemplo, para pinturas.

130.- Son especialmente valiosas las emulsiones hechas de acuerdo con el presente invento, debido al emulsionamiento de uniones total o predominantemente fluoradas. Se prestan muy bien, por ejemplo, para preparar adhesivos resistentes al aceite, o revestimientos, así como muy especialmente para la oleofugación de superficies, tales como los textiles, papel, etc.

135.- Se puede conseguir una determinada insolubilidad de la capa en los materiales tratados mediante un sencillo proceso de secado, sin embargo, calentándolos hasta más de los 100°, y especialmente de los 120 hasta los 160°, se tornan en insolubles los emulgadores aplicados, ligando por lo tanto las sustancias emulsionadas y dando lugar a la formación de composiciones tridimensionales, parcialmente con ellas y con los materiales tratados. Las emulsiones o dispersiones realizadas según el presente invento, ofrecen, en compara-

140.-

145.-



ción con las ya conocidas, la ventaja de que no necesitan ningún endurecedor. Sin embargo, se puede aplicar también el endurecedor, como por ejemplo, las sales de metales polivalentes, ácidos o uniones separadoras de ellos, especialmente si se trata del endurecimiento adicional de las uniones emulsionadas, tales como en las emulsiones de resinas sintéticas.

150.- EJEMPLO 1.-Se mezclan 160 partes por peso de un producto cuya obtención se describirá a continuación, mediante un agitador rápido a una temperatura aproximada de 60°, con 195 partes por peso de parafina con un punto de fusión de 52 á 54°, diluyéndose esta emulsión previa, posteriormente, con una mezcla de 295 partes de agua por volumen,

160.- y 6 partes por peso de ácido acético al 60 %. Dicha emulsión previa diluida, se acaba emulsionando a continuación mediante una máquina homogeneizadora de alta presión. De este modo se forma una emulsión estable de películas muy finas que se puede diluir en agua en cualquier proporción.

165.- Se obtendrá el producto utilizado para la formación de la emulsión, calentando 20 partes por peso, de un metilsiloxano al 100 %, que contenga por cada 100 gramos, 35 gramos de SiO<sub>2</sub>, y 20 gramos del grupo epoxídico, con 4 partes por peso de etilendiamina, en presencia de 40 partes por volumen de metanol, durante 20 minutos, hasta una temperatura de 45 á 50°, y añadiendo a continuación 20 partes por peso, de ácido acético al 60 % y 125 partes de agua por volumen.

170.- EJEMPLO 2.-A 40 partes de agua a una temperatura de 40°, se añaden 20 partes por peso del producto de transformación descrito a continuación, y se vierte mediante un mezclador rápido, y a chorro fino, una solución de 20 partes por peso de perfluorooctansulfonacidoamida a una temperatura de 40°, en 10 partes por peso de acetato butílico, y 30 partes por peso de toluol. Después de agitar todo ello durante otros 5 minutos, se habrá obtenido una emulsión fina y

175.-

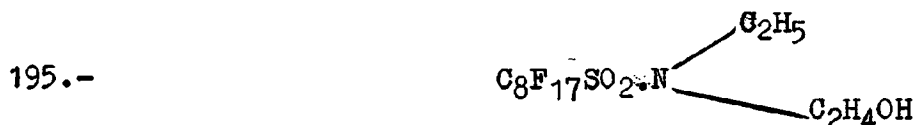
180.-



amarillenta, que se espesa un poco al enfriarse, pero que a pesar de ello, se puede diluir perfectamente con agua.

185.- El producto de transformación empleado para el emulsiónamiento se obtiene calentando 20 partes por peso, de un siloxano al 100 %, que contenga 35,4 % de SiO<sub>2</sub> y 18,9 % de restos de epóxido, teniendo un índice epóxídico de 0,47; 32 partes por peso de metanol y 3,8 partes por peso de etilendiamina, a una temperatura de 45 á 50°, durante 20 minutos. A continuación se añadiran 20 partes por peso de ácido acético (al 60 %) y 124 partes de agua.

EJEMPLO 3.-En la misma forma descrita en el ejemplo 2, se puede emulsionar también la perfluorooctansulfonacido-N-etil-N-hidroxi-etilamida, con la siguiente formula:



200.- EJEMPLO 4.-Se mezclan 200 partes por peso del producto de transformación indicado en el ejemplo 1, removiéndolas con una fusión de 65 partes por peso de parafina, y 65 partes por peso de cera de polietileno (con punto de fusión de 95 á 100°), y se diluyen posteriormente con 360 partes por volumen de agua, y 3 partes por peso de ácido fórmico al 100 %. Una homogeneización posterior subsecuente produce una emulsión estable de partículas muy finas.

205.- EJEMPLO 5.-Se mezclan por removido 150 gramos de un producto de transformación, cuya fabricación se describe a continuación, mediante un agitador rápido, con una mezcla de 130 gramos de siloxano de hidrógeno y 100 gramos de perclorotileno. Dicha emulsión previa se diluye en 200 gramos de agua y 5 gramos de ácido acético al 60 %, y luego se homogeneiza a alta presión, obteniéndose en este caso una emulsión estable de partículas muy finas.

210.- Se obtiene el producto de transformación, tratando durante una hora 200 gramos del producto descrito en el



ejemplo 1, con 20 gramos de una solución acuosa de formaldehído al 40 %, a una temperatura de 60 á 70°.

215.-

EJEMPLO 6.-Se esterifican con ácido acrílico los grupos hidroxílicos de la unión de perfluor indicada en el ejemplo 3, mezclándose 10 partes por peso de dicho ester, disueltas en 20 partes por peso de acetona fría, con 10 partes por peso del producto de transformación acidulado, indicado en el ejemplo 1, obtenido del siloxano epoxidado y de la etilendiamina. A esto se le añade una solución de 20 partes por peso de N-metilolacrilamida en 120 partes por peso de agua fría, así como una solución de 0,2 partes por peso de persulfato potásico en un poco de agua.

220.-

225.-

La mezcla se remueve en un balón de tres tubuladuras, provisto de un refrigerador de retorno y un mecanismo de agitación a 500 r.p.m., calentándola paulatinamente . A la temperatura de 70 á 80°, se produce una rápida polimerización, solidificándose toda la mezcla en forma de un gel turbio, casi incoloro. Dicha dispersión del copolimerizado se puede diluir a discreción en agua, mediante un agitador rápido.

230.-

EJEMPLO 7.-En principio se mezclan 40 gramos de una solución que se describirá a continuación y 100 mls. de agua. Agitándola con un mezclador de altas revoluciones se añade una solución de 50 gramos de  $\alpha, \alpha'$ -dihidro- $\omega$ -hidroperfluornonilalcohol, disuelto en 20 mls. de acetato butílico y 30 mls. de toluol. Se sigue removiendo y se añade agua hasta los 250 mls. La emulsión se puede diluir en agua en cualquier proporción.

235.-

240.-

La solución empleada para el emulsionamiento, se obtienen calentando 30 gramos de un epoxisiloxano que contenga 22,8 % de  $\text{SiO}_2$ , y 16,4 % de restos de epóxido, con un índice epoxídico de 0,39, en presencia de 30 mls. de metanol, con 15 gramos de diaminociclohexano, aproximadamente durante 20 minutos, hasta los 60°, y removiéndola luego con 180

245.-



mls. de ácido fórmico acuoso al 10 %.

250.- EJEMPLO 8.-Se transforman 200 partes por peso, de siloxano epoxidado (con índice epoxídico de 0,47), con 80 partes por peso de dietilentriamina en 320 partes por volumen de metanol, calentándolas durante 20 minutos, hasta los 45 ó 50º, y estabilizándolas añadiendo 200 partes por peso de un ácido acético acuosa al 60 %, y 1.240 partes por peso de agua.

255.- Se mezclarán 400 gramos de la solución obtenida de este modo, con 100 gramos de ácido silícico coloidal (al 100 %, obtenido por la hidrólisis del etilsilicato), y se diluyen a continuación en 520 gramos de agua. El emulsio-

260.- namiento subsecuente, mediante la máquina homogeneizadora de alta presión, origina un producto coloidal que no presenta ninguno de los fenomenos de sedimentación, ni en la dilución, ni en la emulsión concentrada, ni tampoco después de un largo reposo.

270.- EJEMPLO 9.-Se transforman 200 partes por peso del siloxano epoxidado, indicado en el ejemplo 8, con 150 partes por peso del dietilen-triamindiformiato, en 400 partes por peso de isopropanol, calentándolas durante media hora hasta 50 á 60º, y estabilizándolas añadiendo 800 partes por peso de ácido acético acuoso al 1 %. Se diluyen 150 gramos de la solución obtenida de esta forma, de un producto de transformación del epoxi-siloxano, con 130 gramos de cloroparafina y 500 gramos de agua, homogeneizándose posteriormente a 200 atmósferas aproximadamente. El producto de emulsión re-

275.- sultante tiene una excelente estabilidad de emulsión y de

280.- flotabilidad.

EJEMPLO 10.-Se mezclarán 20 gramos de un producto de transformación de epoxisiloxano y de dietilentriamindiacetato, obtenido de acuerdo con el ejemplo 8, con 40 mls.

285.- de agua y 10 gramos de una solución al 10 % de alcohol polivinílico a 40º. A continuación se añade paulatinamente una



solución de 20 gramos de una unión que quelato, obtenida por la transformación de 1 mol de etilato aluminico con 1 mol de acetona acetilica y 2 moles de ácido cáprico de perfluor, a una temperatura de 40<sup>o</sup>, en 10 partes de toluol y de acetato butílico, empleando un agitador de alta revolución, obteniéndose después de algún tiempo, una emulsión amarillenta, que se homogeneiza posteriormente y que se puede diluir a discreción en agua.

295.- EJEMPLO 11.-Se mezclará una solución de 115 gramos de ester metílico del ácido poliacrílico, en la misma cantidad de peso de benzol, removiéndola con 230 gramos de una solución acuosa poco ácida, de un proyecto de transformación cuya preparación se describe a continuación. Después se mezcla con 350 mls. de agua, y 10 mls. de ácido acético al 60 %, homogeneizándose. Se obtiene con ello una emulsión muy estable y facil de diluir.

300.- El producto de transformación se obtiene calentando 30 gramos de un siloxano al 100 %, que contenga un 22,8 % de SiO<sub>2</sub>, y un 16,4 % de restos de epóxido, en presencia de 60 mls. de metanol, junto con 15 gramos de diaminociclohexano, durante 20 minutos, hasta llegar aproximadamente a los 60 grados, removiéndolo con 180 mls. de un ácido fórmico acuoso al 10 %.

305.- Descrito suficientemente el objeto de la patente de invención que nos ocupa, nos queda señalar unicamente, que los ejemplos descritos lo son a título de ejemplo, y por tanto diferentes formas de su realización, a que en la práctica puede llegarse, sin que sus modificaciones de forma, productos empleados, etc., desvirtuen la esencialidad de la invención.

N O T A

La descrita patente de invención recaerá, pues, sobre las siguientes reivindicaciones:

320.- 1<sup>a</sup>.-PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE EMULSIONES



ACUOSAS RESISTENTES Y CONCENTRADAS, caracterizado por el hecho de que se emulsionan sustancias insolubles en agua, líquidas o sólidas, en una solución acuosa ácida o neutra obtenida por la transformación y calentamiento de siloxanos que contengan grupos epoxídicos, con poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas o sus sales solubles en agua, preferiblemente en presencia de un disolvente miscible en agua.

2ª.-PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE EMULSIONES ACUOSAS RESISTENTES Y CONCENTRADAS, según la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que para el emulsionamiento de las sustancias insolubles en agua, se emplean los productos de transformación procedentes de productos de reacción de los siloxanos que contengan grupos epoxídicos y poliaminas con un aldehído de moléculas inferiores, especialmente el formaldehído.

3ª.-PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE EMULSIONES ACUOSAS RESISTENTES Y CONCENTRADAS, según las dos procedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que como sustancias insolubles en agua se emplean compuestos orgánicos, sólidos y hasta líquidos, con preferencia los totalmente fluorados.

4ª.-"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE EMULSIONES ACUOSAS RESISTENTES Y CONCENTRADAS".  
345.- Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado.  
Esta memoria consta de once hojas mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras, conteniendo un total  
348.- de trescientas cuarenta y ocho líneas.

MADRID A 30 DE ABRIL DE 1964.

P.A.  
MANUEL DE ARPE.