

306537



MAR. 1965

306537

PATENTE DE INVENCION

por 20 años por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO", a favor de la firma de nacionalidad alemana CHEMISCHE FABRIK PFERSEE G.M.B.H., domiciliada en AUGSBURG (Alemania), Fäberstrasse, 2.

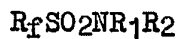
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se averiguó que se pueden obtener nuevos y valiosos compuestos substituidos de perfluoralquilo a base de la transformación de

- 5.-
- a) Un mol de un poli-isocianato aromático, alicíclico o alifático con 2 grupos de isocianato como mínimo.
 - b) 0,3 a 0,6 moles, aproximadamente, por cada grupo de isocianato de un compuesto de la siguiente fórmula:



10.-



(I)

en la que R_F representa un resto de perfluoralquilo con un mínimo de 4 átomos carbónicos, R_1 es el hidrógeno o un resto alifático con un máximo de 6 átomos carbónicos, y R_2 a un hidrógeno o un resto de ω -oxialquilo que tenga de 2 a 5 átomos carbónicos, y

15.-

c) 0,1 a 0,5 moles por cada grupo de isocianato de un compuesto de la siguiente formula



20.-

en la que R_3 es un resto de hidrocarburo alifático, eventualmente bifurcado, con más de 12 átomos carbónicos, y X representa un grupo hidroxilo, carboxilo, amidoácido carbónico, o amino.

25.-

Como poli-isocianatos se pueden utilizar sobre todo los aromáticos, tales como el toluilen-di-isocianato, difenil-metano-p,p'-di-isocianato, trifenil-metano-p,p'-p''-tri-isocianato, etc. Sin embargo, se pueden emplear también los isocianatos alifáticos y alicíclicos, tales como el hexametilendiisocianato, el metilciclohexenildiisocianato, etc. Es preferible utilizar di- y/o tri-isocianatos.

30.-

Los compuestos de la formula (I) son expedientemente aquellos en que el resto de perfluoralquilo contiene de 6 a 12 átomos de C. Estos compuestos se obtienen a su vez de acuerdo con los procedimientos ya conocidos. Se consiguen los mejores resultados empleando aquellos compuestos

35.-

de la formula (I), en los que R_1 es un resto alifático bajo, tal como el metilo o etilo, y R_2 es un resto de oxialquilo bajo, como por ejemplo el oxietilo.

40.-

Como compuestos de la formula (II), se pueden utilizar todos los alcoholes alifáticos, aminos, ácidos carbónicos, o aminoácidos carbónicos que contengan más de 12 átomos carbónicos. Preferiblemente se emplean compuestos con un resto alifático de 16 a 22 átomos carbónicos. Se aseguran mejores resultados utilizando alcoholes alifáticos satura-

3 MAR 1966



306537

dos de cadena recta, con 16 a 18 átomos carbónicos.

- 45.- La conversión de los tres componentes de las combinaciones de acuerdo con el presente invento, se hace según los procedimientos acostumbrados. Se calentarán los tres componentes simultaneamente hasta temperaturas superiores a los 80 grados centígrados, especialmente desde los 120 a los 160. La duración del calentamiento será de 30 hasta 120 minutos, pero también puede ser más larga o más corta. La transformación se puede hacer en presencia de un disolvente indiferente, con un elevado punto de ebullición, tal como un hidrocarburo aromático, hidrocarburo aromático halogenado o sulfonas cíclicas, tales como la tetrametilensulfona.
- 50.-
- 55.-

También es posible llevar a cabo la transformación en etapas, o sea calentar primero, por ejemplo, el poli-isocianato con un compuesto de la formula (I), y a continuación con otro de la formula (II), o viciversa.

- 60.- Los compuestos obtenidos se pueden disolver facilmente en quetonas, esterés de ácidos carbónicos bajos, con alcoholes alifáticos bajos, así como también con compuestos fluorados, tales como el xilohexafluoruro. Se pueden diluir facilmente después del tratamiento con los disolventes arriba mencionados por medio de disolventes normales que suelen utilizarse para la impregnación de textiles, tales como la gasolina u otros hidrocarburos alifáticos clorados bajos.
- 65.-

- 70.- Los compuestos obtenidos de acuerdo con el presente invento, son muy apropiados para conseguir la hidrofugación y repelencia del aceite en toda clase de fibras, especialmente las textiles. El tratamiento de las fibras se puede llevar a cabo tanto con las soluciones orgánicas como con las emulsiones acuosas de los compuestos obtenidos según el presente invento.
- 75.-

Para el tratamiento de las fibras con soluciones orgánicas, se emplean soluciones que contengan de 5 a 20



80.- y en especial de 10 a 15 gramos de los productos de reacción. A estas soluciones se les pueden añadir los productos normalmente empleados para la impregnación y el apresto en seco, teniendo en cuenta, sin embargo, el hecho de que no se debe perjudicar la hidrofugación y repelencia al aceite al emplear estos productos aditivos.

85.- Los textiles se empaparán o rociarán con estas soluciones, eliminándose el exceso de las mismas por lo métodos convencionales y secándose a continuación las fibras. Para dicho fin bastan temperaturas inferiores a los 100 grados. No es preciso llevar a cabo una condensación posterior. Las fibras se transforman fácilmente en hidrofugas y repelentes al aceite, incluso después del severo ensayo del rociado con el aparato de Bundesmann. Además, las fibras tratadas con los productos obtenidos de acuerdo con el presente invento se ensucian menos, sobre todo en seco.

95.- Al emplear para el tratamiento de las fibras emulsiones acuosas de los compuestos obtenidos según el presente invento, en particular las emulsiones acuosas de soluciones orgánicas de estos compuestos, se producen preferiblemente estas emulsiones por medio de soluciones acuosas de alcohol polivinílico parcialmente acidulado o acetilado, si fuese necesario, o por medio de soluciones acuosas o dispersiones de productos de transformación neutralizados o acidificados por medio de compuestos alifáticos o aromáticos que contengan grupos de epóxido, con di- o poliáminas de la serie alifática, cicloalifática, o heterocíclica.

100.- Frecuentemente resultan muy ventajosos por el emulsionamiento los demás productos de reacción de los aldehidos bajos, en especial el formaldehido, comparados con los productos de transformación de las poliáminas y los compuestos que contengan grupos de epóxido.

110.- Las emulsiones obtenidas de esta forma, ofrecen en relación con las conseguidas con otros emulgadores, una se-



- rie de ventajas esenciales. Así pués, estas emulsiones son muy estables sometidas a esfuerzos mecánicos, por ejemplo, la agitación, aún cuando se presenten en forma diluida. Otra
- 115.- ventaja adicional es la insensibilidad a las adiciones de otros medios textiles, por ejemplo. Precisamente esta cualidad es de suma importancia para la aplicación de las emulsiones destinadas a conseguir la hidrofugación y repelencia al aceite de los textiles, porque los baños de tratamiento contienen también, adicionalmente resinas sintéticas, plastificantes, etc. Además, las emulsiones indicadas tienen una gran estabilidad en el almacenaje, y no presentan segregaciones ni aún en el caso de que se hayan dejado reposar durante largo tiempo.
- 120.-
- 125.- El alcohol polivinílico empleado tendrá preferiblemente un peso medio molecular de 50.000 a 150.000, como termino medio, y en especial de 80.000 a 120.000, y en una solución acuosa al 4% y a una temperatura de 20 grados, debe tener una viscosidad de 20 a 60, con preferencia de 25 a
- 130.- 30 cP. El grado de esterificación determinado en Sz, se puede elevar hasta 150. En la misma forma se pueden utilizar también alcoholes polivinílicos parcialmente acetalizados, pero en este caso el grado de acetalización no debe exceder de un 50 %. Como aldehidos para la acetalización se
- 135.- pueden emplear los alifáticos bajos, con 1 a 4 átomos carbónicos, especialmente el formaldehido. Sin embargo, el alcohol polivinílico debe estar acetilado o acetalizado sólo hasta tal punto que siga siendo totalmente soluble en agua.
- 140.- Los productos de transformación de poliaminos y eteres de glicido se obtienen calentando eteres de glicido alifáticos o aromáticos con di- o poliaminos alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos, preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico miscible con agua, hasta alcanzarse temperaturas de 40 grados aproximadamente, y hasta el
- 145.- punto de ebullición del disolvente, obteniéndose una solu-

ción que puede ser desde clara hasta ligeramente turbia. A continuación se neutraliza esta por medio de ácidos volátiles, al calor, tales como ácidos carbónicos alifáticos bajos, o también mediante ácido clorhídrico, o sea que se regulan para lograr un valor de pH ácido de 5 a 6 aproximadamente.

150.- Se pueden obtener productos similares calentando el eter glícido con sales de poliamino con el ácido volátil, regulándose el valor del pH, en forma neutra o ácida después de la transformación mediante la adición posterior del ácido volátil.

155.- Si fuese necesario se siguen transformando estos productos a continuación, añadiendo aldehidos, especialmente el formaldehido o el glioxal, calentándolos en estado ácido, pero en este caso no debe haber ningún endurecimiento con segregación de partículas bastas insolubles. Sin embargo, se pueden utilizar también para el emulsionamiento soluciones turbias, bien sea antes o después del tratamiento con el aldehido, mientras que siguen constituyéndose dispersiones permanentes con partículas finas, en estado de concentración o diluidas.

160.- Como ejemplo de los eteres glicéricos alifáticos o aromáticos, citaremos los alcoholes polivalentes alifáticos, tales como el glicol etilénico, propilénico y butilénico, la glicerina, 1-metilo-2,3,4-trioxipropano, o los fenoles polivalentes, tales como el 1,4-dioxibenzol, la resorcina, 3,8-dinaftol, 4,4-dioxidifenilmetano o 4,4'-dioxidifenilpropano.

165.- Como ejemplo de las di- o poliáminas, hemos de señalar las diáminas alquilénicas, tales como la diámina de etileno, propileno, butileno o N-etilpropileno, las polialquileno poliaminas tales como la dietilentriamina, la trietilentetramina, la dipropilentriamina o la ω, ω' -dietildietilentriamina, las diaminas cicloalifáticas, tales como la 1,4-



180.- diaminociclohexano, los compuestos heterocíclicos con un mínimo de 2 aminogrupos secundarios, tales como la piperacina y finalmente la etilenimina.

Las proporciones entre las cantidades de etores glicéricos y poliaminas pueden oscilar dentro de amplios límites. Pueden existir 3 grupos de epóxido del eter glicérico por cada átomo de hidrógeno reactivo de la poliamina, pero al revés, la cantidad de átomos de hidrógeno de la poliamina puede ser igual o superior al número de grupos de epóxido. Se puede admitir un límite de hasta 10 hidrógenos amínicos por cada grupo de epóxido, siendo especialmente apropiados los productos de transformación que tengan de 1,5 a 4 hidrógenos amínicos por cada grupo de epóxido.

Entre los aldehidos que se pueden emplear, están sobre todo el formaldehido y el glioxal, pero también se utilizan el acetalddehido y el crotonaldehido. La cantidad de ellos se eleva desde el 10 al 100 %, y en especial del 30 al 50 %, del peso del producto de condensación de las poliaminas y de los compuestos que contienen grupos de epóxidos. La transformación con los aldehidos se lleva a cabo por regla general durante una hora a temperaturas que oscilan entre los 60 y los 80 grados.

La cantidad de alcohol polivinílico o de los productos de condensación a emplear de acuerdo con el presente invento, para la obtención de las emulsiones se eleva desde el 0,5 hasta el 10 %, en relación al peso total de la emulsión acuosa concentrada, y especialmente será del 1 al 4 %. Los porcentajes se refieren en este caso al peso del producto de condensación procedente de compuestos de epóxido y poliamina, indistintamente de si se siguió transformando este producto de condensación con un aldehido, o del peso del alcohol polivinílico.

Como disolventes orgánicos para la obtención de las soluciones de los compuestos que contengan grupos peroxi



215.- fluoralquílicos, se pueden utilizar especialmente mezclas de quetonas bajas solubles en agua, con hidrocarburos clorados alifáticos, tales como el tricloretileno o percloroetileno, respectivamente, o también con hidrocarburos aromáticos, tales como el benzol, toluol, etc.

220.- El tratamiento de las fibras con las emulsiones acuosas se hace en forma convencional, por virtud de los dispositivos utilizados hasta ahora, como por ejemplo, en un foulard por medio de rociado, etc. Después de la aplicación de dichas emulsiones acuosas se someterán las fibras a un proceso de secado. Los materiales tratados de esta forma
225.- ma llegan a ser hidrófugos y repelentes al aceite, sin necesidad de otro tratamiento térmico después del proceso de secado. Además las fibras tratadas de esta forma se ensucian mucho menos en seco.

230.- A los baños de tratamiento que contienen las emulsiones acuosas de los compuestos según el presente invento, se les pueden añadir también otros medios necesarios para asegurar efectos especiales. Primordialmente para el apresto de textiles, se pueden adicionar a tales baños, medios para lograr la inarrugabilidad, así como catalizadores que les correspondan,
235.- medios de aprestado, medios plastificantes y otros medios o productos que impidan el resbalamiento, etc.

Las cantidades de emulsión acuosa que se emplean por cada litro del baño de tratamiento, dependen de la concentración de dichas emulsiones en el compuesto obtenido de acuerdo con el presente invento. Sin embargo, el baño debe contener de 5 a 20 gramos, y en especial de 10 a 15 gramos del compuesto substituido por perfluoralquilo.

EJEMPLO 1

245.- Se calientan 50 gramos (0,1 moles) de amidoácido de sulfona-perfluorooctano, con 17,4 gramos (0,1 moles) de toluilendiisocianato en 250 mls. de xilolhexafluoruro, durante una hora con fuerte reflujo. Se deja enfriar todo ello,



250.- se añaden 7 gramos (0,026 moles) de alcohol octadecílico y se vuelve a calentar durante hora y media en el reflujo. Una vez que se haya terminado la reacción se extraerá en el vacío el disolvente. El residuo marrón aceitoso se solidifica en el desecador formando una masa cristalina. Si no se elimina totalmente el xilohexafluoruro se puede realizar fácilmente su dilución con percloroetileno.

255.- EJEMPLO 2

Se cuecen bajo reflujo 50 gramos (0,1 moles) de amidoácido sulfónico de perfluorooctano, con 36,7 gramos (0,1 moles) de trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato y 28,6 gramos (0,1 moles) de ácido estearínico durante una hora en 250 mls. de *m*-diorobenzol. Después de extraer el disolvente permanecerá y se obtendrá un producto violeta cristalino.

EJEMPLO 3

265.- Se calentarán 57 gramos (0,1 moles) de N-etilo-N- β -hidroxietilo-perfluorooctansulfonacidoamida y 25 gramos (0,1 moles) de difenilmetano-p,p'-di-isocianato, con 27 gramos (0,1 moles) de alcohol octadecílico, sin disolvente, durante 30 minutos, hasta 160°, removiéndolo todo de cuando en cuando. Después del enfriamiento, se solidifica el producto en forma de una masa quebradiza marrón.

EJEMPLO 4

275.- Se calientan 57 gramos (0,1 moles) de N-etilo-N- β -hidroxietilo-amidoácido de perfluorooctansulfona y 36,7 gramos (0,1 moles) de trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato, sin disolvente durante media hora, hasta 140 ó 150 grados. En la fusión se introducen 27 gramos (0,1 moles) de octadecanol, calentando todo media hora hasta los 140 ó 150 grados. Después del enfriamiento se solidifica el producto en forma de una masa violeta dura como el vidrio.

280.- EJEMPLO 5

Se calientan 57 gramos (0,1 moles) de N-etilo-N- β



285.- hidroxietileno-amidoácido de perfluorooctansulfona y 40 gramos (0,084 moles) de ácido tio-fosfórico-tri-(4-isocianatofenil)-éster, con 27 gramos (0,1 moles) de octadecanol sin disolvente, durante media hora hasta los 130 ó 140 grados. Obteniéndose un producto quebradizo de color amarillo-marrón.

EJEMPLO 6

290.- Se calientan 36,7 gramos (0,1 moles) de trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato, y 28,5 gramos (0,1 moles) de amidoácido estearínico durante 30 minutos hasta los 190 ó 200 grados, enfriándose algo previa adición de 52,7 gramos (0,1 moles) de N-etilo-amidoácido de perfluorooctansulfona, calentándose durante otros 20 minutos hasta la misma temperatura. El producto obtenido es de color violeta marrón y duro.

EJEMPLO 7

300.- Se cuecen bajo reflujo 57 gramos (0,1 moles) de N-etilo-N-β-hidroxietilo-amidoácido de perfluorooctansulfona y 40 gramos (0,084 moles) de ácido tiofosfórico-tri-(4-isocianatofenil)-éster, durante una hora en 200 mls. de m-diclorobenzol. Se enfria un poco la masa, se diluye con 16,3 gramos (0,05 moles) de alcohol behenílico y se sigue cociendo en el reflujo durante media hora. Después de suprimir el disolvente se obtiene una masa marrón, clara y transparente.

EJEMPLO 8

310.- Se cuecen bajo reflujo 86 gramos (0,15 moles) de N-etilo-N-β-hidroxietilo-amidoácido de perfluorooctansulfona, 36,7 gramos (0,1 moles) de trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato, y 13,5 gramos (0,05 moles) de octadecilamina, durante una hora en 250 mls. de xilolhexafluoruro. Se extrae en el vacío el disolvente, y con ello se obtiene un producto quebradizo de color violeta.



EJEMPLO 9

315.- Se calientan 58,5 gramos (0,1 moles) de N-n-propilo-N-β-hidroxi-etilo-amidoácido de perfluorooctansulfona, 25 gramos (0,1 moles) de difenilmetano-p,p'-di-isocianato y 7 gramos (0,025 moles) de octadecanol, sin disolvente y durante media hora hasta los 160 a 170 grados.

320.- EJEMPLO 10

Se cuecen al reflujo 60 gramos (0,1 moles) de perfluordecansulfonamida, y 17,5 gramos (0,1 moles) de toluilendi-isocianato en 300 mls. de ω-diclorobenzol, durante una hora. Se deja enfriar un poco, se añaden 15 gramos (0,05 moles) de amidoácido estearínico y se calienta otra media hora en el reflujo. Después de extraer el disolvente en el vacío, se obtiene un aceite pardusco de alta viscosidad.

325.-

EJEMPLO 11

330.- Se calientan durante media hora sin disolvente alguno y hasta los 160 ó 170 grados, 52,7 gramos (0,1 moles) de N-etilo-amidoácido de perfluorooctansulfona, 25 gramos (0,1 moles) de difenilmetano-p,p'-di-isocianato y 18 gramos (0,075 moles) de alcohol cetílico.

EJEMPLO 12

335.- Se calientan durante una hora hasta los 170 ó 180 grados, 57 gramos (0,1 moles) de N-etilo-N-β-hidroxi-etilo-amidoácido de perfluorooctansulfona, 36,7 gramos (0,1 moles) de trifenilmetano-4,4',4''-tri-isocianato, y 12,8 gramos (0,05 moles) de ácido palmitínico en 300 mls. de tetrametilen-sulfona. El disolvente se extrae al vacío, obteniéndose una masa quebradiza de color violeta.

340.-

EJEMPLO 13

345.- Se disuelven 300 mls. de metiletilquetona, 15 gramos del producto obtenido por medio del ejemplo 4, añadiéndose tetracloretileno hasta llegar al litro. Produciéndose una solución clara.

Se empapa en esta solución un tejido mixto de al-



- godón-poliéster, con 67 % de poliéster y 33 % de algodón, quitándose la solución excesiva mediante centrifugado y secándose a continuación a cualquier temperatura que no sea superior a los 150 grados. El tejido presenta un valor de rociado de 100, y la repelencia al aceite se eleva a 110 (cantidad obtenida de acuerdo con el ensayo de repelencia al aceite 3M).
- 350.-
- 355.- EJEMPLO 14.-
- Se pulverizan 20 gramos del producto quebradizo amarillento-marrón obtenido según el ejemplo 5, disolviéndose en 200 mls. de metiletilquetona, añadiéndose tricloroetileno hasta llegar al litro.
- 360.-
- Se pulveriza esta solución sobre una gabardina de lana hasta que su peso se incremente y eleve en un mínimo de un 50 %. Una vez que haya sido evaporado el disolvente, lo que puede acelerarse por medio de calor, el tejido adquiere propiedades hidrófugas y repelentes al aceite, siendo de 100 su valor de rociado, y el índice de repelencia al aceite también de 100.
- 365.
- EJEMPLO 15.-
- Se diluyen 150 gramos de la emulsión descrita a continuación, en agua caliente hasta llegar al litro removiendo todo ello. El baño obtenido tiene una excelente estabilidad contra los esfuerzos mecánicos, por ejemplo, al trasego, tal y conforme es necesario con bastante frecuencia, en una empresa dedicada al apresto de textiles.
- 370.-
- En este baño se empapa un tejido de poliamida, tal como se emplea para confeccionar blusas de señora, estrujándolo entre rodillos, llegándose por centrifugación a una absorción del 50 al 60 % del baño, en relación con el peso de la mercancía, secándose a continuación durante 10 minutos a una temperatura de 120 grados. No es precisa ninguna temperatura adicional y más elevada de condensación. Después
- 375.-
- 380.- del acondicionamiento a 20 grados, y a una humedad relativa



del aire de un 60 %, se obtiene un valor 100 de rociado, así como un índice de repelencia al aceite de 110.

OBTENCION DE LA EMULSION.

- 385.- Se emulsionarán previamente en un agitador rápido 333 gramos de una solución que contenga 100 gramos del producto que se obtuvo según el ejemplo 4, 70 gramos de acetona y 163 gramos de percloroetileno, junto con 200 gramos de la solución que describimos a continuación, tratándola en una máquina homogeneizadora de alta presión, previa la adición de 445 mls. de agua y 20 gramos de ácido acético acuoso al 60 %.
- 390.- De tal forma se obtiene una emulsión blanca, de partículas muy finas y con gran estabilidad de almacenaje. Dicha emulsión no presenta sedimentación alguna de los elementos emulsionados, ni aún después de un reposo de seis meses.
- 395.-

Se obtiene la solución a que antes nos hemos referido, para utilizar en dicho emulsionamiento, disolviendo en 160 mls. de metanol, 100 gramos de eter glicideo de 2,2-bis-(poxifenil)-propano con 20,43 % de epoxigrupos, diluyéndose con 20 gramos de etilendiamina al 85 % y calentándose durante 40 minutos en el enfriador de retorno hasta los 40 ó 50 grados. El producto de reacción obtenido de tal forma se regula mediante ácido acético acuoso al 10 % hasta llegar a obtener un pH de 5 y se diluye en agua hasta los 1.200 gramos.

405.-

EJEMPLO 16

- 410.- Se diluyen 120 gramos de la emulsión que describiremos después, en agua hasta tal punto que el volumen final se eleva a un litro. La estabilidad de este baño corresponde en gran parte al ejemplo precedente.

Un tejido fresco de poliester-lana, que sea apropiado, por ejemplo, para la confección de trajes para caballero (con aproximadamente un 55 % de poliester y un 45 % de lana), se foulardiza, tal como se indica en el ejemplo 1, y de forma corriente en este baño, alcanzándose una absor-

415.-

3 MAR. 1966
- 14 -



306537

ción aproximada del baño de un 60 a un 80 %, en relación con el peso de la mercancía en seco. Al valor de rociado del tejido aprestado de tal manera, al igual que el índice de repelencia al aceite se elevan a 100.

420.- OBTENCION DE LA EMULSION

Se emulsionarán previamente 500 gramos de una solución que contenga 125 gramos del producto a que nos hemos referido en el ejemplo 5, 125 gramos de metiletiletetna y 250 gramos de percloretileno, con 120 gramos del producto que describiremos a continuación, homogeneizándolo a alta presión, previa la adición de 380 gramos de agua.

425.-

Se diluyen 100 gramos de eter glicideo de 2,2-bis-(p-oxifenil)-propano con 20,43 % de epoxigrupos, con 160 gramos de metanol, calentándose durante 40 minutos, hasta llegar aproximadamente a los 50 grados, previa adición de 50

430.-

gramos de dietilentriamina. A partir de entonces se añadirán 250 gramos de una solución de ácido acético acuoso al 8,5 %, calentándose todo durante otros 25 minutos hasta una temperatura de 65 grados. A continuación se interrumpe la

435.-

reacción por medio del enfriamiento y la administración de 450 gramos de la misma solución acuosa de ácido acético al 8,5 %.

EJEMPLO 17

440.-

Se diluyen 80 gramos de un condensado previo de formaldehído con un contenido aproximado de resina de un 50 %, que se compone aproximadamente de 3 partes de urea de dimetiloetileno y dos partes de una hexametilolmelamina esterificada en 80 % de metanol, en aproximadamente el doble de cantidad de agua, diluyéndose a continuación 150 gra-

445.-

mos de la emulsión que explicaremos a continuación, preparada aproximadamente con la misma cantidad de agua. Después de introducir cuidadosamente 80 gramos de una solución al 10 % de hexahidrato de cloruro magnésico al 10 %, se obtiene un volumen final de un litro, regulándose con agua.



450.- Se apresta un popelín de algodón con este baño en la forma acostumbrada, siendo la absorción del mismo de un 65 % aproximadamente. Después del secado que se realice en la forma acostumbrada, se condensará durante 5 minutos a una temperatura de 150 grados, en un armario secador o en una instalación secadora continua, con objeto de endurecer la resina sintética. Se obtiene así, con este tejido valores de rociado de 100, y de repelencia al aceite de igual cantidad, así como índices de repelencia al aceite también de 100 y hasta 100 +.

460.- OBTENCION DE LA EMULSION

Se disuelven 100 gramos del producto obtenido según el ejemplo 8, en 100 gramos de metiletilquetona, diluyéndose con 300 gramos de percloroetileno. Esta solución se emulsiona en una máquina homogeneizadora de alta presión con una solución de 250 gramos del producto que describiremos más abajo, 250 mls. de agua y 10 gramos de ácido fórmico acuoso al 85 %, previo anterior emulsiónamiento por medio de un agitador rápido.

470.- Se diluyen 100 gramos de eter glicideo de 2,2-bis-)p-oxifenil)-propano con 20,43 % de epoxigrupos, en 160 mls. de metanol con 20 gramos de etilendiamina al 85 %, calentándose durante 40 minutos en el refrigerador de retorno, hasta 40 ó 50 grados. El producto de reacción obtenido de este forma se regula mediante ácido acético acuoso al 10 %, para obtener un pH de 5, diluyéndose con agua hasta los 1.200 gramos.

EJEMPLO 18

480.- Se combinan 40 gramos de tetrametilmelamina eterificada con metanol, con un contenido aproximado de resina de un 70 %, con 120 gramos de la emulsión que describiremos seguidamente, y 50 gramos de una solución al 10 % de cloruro magnésico. 6 H₂O, añadiendo cantidades suficientes hasta que se llegue a la cantidad de un litro.



485.- Aprestando con esta solución un tejido mixto de poliester-algodón, que tenga aproximadamente el 67 % de poliester y el 33 % de algodón, se obtiene un valor de 100 de rociado, elevándose también a 100 + el índice de repelencia al aceite.

OBTENCION DE LA EMULSION

490.- Se disuelven 100 gramos del producto del ejemplo 6, en 100 gramos de metiletilquetona y 300 gramos de percloretileno, emulsionándose a continuación de acuerdo con los procedimientos arriba indicados, con una solución compuesta por 320 gramos del producto que describiremos seguidamente, 180 mls. de agua y 7 gramos de ácido acético acuoso al 60 %.

500.- Se diluyen en 200 mls. de metanol, 176 gramos de eter glicideo de glicol etilénico que contenga por cada 100 gramos, 0,57 de epoxigrupos, calentándose previa adición de 62 gramos de dietilentriámmina durante 6 minutos en el refrigerador de retorno hasta los 60 grados, y regulándose a continuación con ácido acético acuoso al 10 %, para obtener un pH de 6.

EJEMPLO 19

505.- Se apresta con un baño que contenga 120 gramos por litro de la emulsión que describiremos a continuación, un género de punto de poliamida, secándose en la forma acostumbrada. El valor de rociado obtenido se eleva a 90, y el índice de repelencia al aceite a 100.

OBTENCION DE LA EMULSION

510.- Se diluye en 260 gramos de percloretileno, previa solución de 100 gramos de metiletilquetona, una mezcla de 40 gramos del producto obtenido según el ejemplo 4, y 50 gramos del producto del ejemplo 2, emulsionándose en la forma acostumbrada con una solución de 100 gramos del producto que citamos a continuación, 475 gramos de agua y 12 gramos de ácido acético glacial.

Se diluyen en 24 mls, de metanol, 40 gramos de



520.- un eter glicideo de 2,2-bis-(p-oxifenil)-propano con 20,43 % de epoxigrupos, calentándose previa adición de 5 gramos de dietilentriamina, durante 10 minutos hasta los 45 grados. Luego se añadirán 4 mls. de ácido acético glacial, manteniéndose la temperatura durante otros 10 minutos a dichos 45 grados. Después de su enfriamiento y la adición de 8 mls. de ácido acético glacial, se diluye hasta los 400 gramos.

525.- EJEMPLO 20

A 150 gramos de tetrametilolmelamina eterificada con metanol, con un contenido de resina aproximado al 35 %, se le añaden 150 gramos de la emulsión que describiremos a continuación, removiéndolo continuamente. Después de añadir 100 gramos de una solución al 10 % de hexahidrato de cloruro magnésico, u 80 gramos de una solución de cloruro de zinc al 10 %, acidificada con ácido acético, se regula el volumen definitivo de un litro. También este baño, al igual que todos los anteriores, presenta una gran estabilidad a los movimientos.

535.- Al apresto de una sarga de algodón al 100 %, se realiza en la forma acostumbrada, con una absorción de un 65 % del baño, condensándose durante 5 minutos a una temperatura de 150 grados. Su valor de rociado se eleva a 100, y el índice de repencia al aceite igualmente a 110.

OBTENCION DE LA EMULSION

540.- Se emulsionan previamente en un agitador rápido, 333 gramos de una solución que contenga 100 gramos del producto del ejemplo 4, 70 gramos de acetona, y 163 gramos de precloretileno, con 200 gramos de una solución al 10 % de alcohol polivinílico (viscosidad de una solución al 4% = 28 cP.-Índice de saponificación = 140) tratándose en una máquina homogeneizadora de alta presión, previa adición de 445 mls. de agua y 20 gramos de ácido acético acuoso al 50 %.

545.- De esta forma se obtiene una emulsión blanca de particu-



las muy finas y con gran estabilidad de almacenaje. Dicha emulsión no presenta sedimentación alguna de los elementos emulsionados aún después de 6 meses de reposo.

EJEMPLO 21

- 555.- Un apresto compuesto por un baño que contenga 120 gramos del producto descrito a continuación, produce en un tejido de punto de poliacrilnitrilo, en el caso de tener una absorción aproximada de un 60 % del baño, después de su secado, un valor de rociado de 90 y un índice de repelencia al aceite, también de 90.
- 560.-

OBTENCION DE LA EMULSION

- Se obtiene dicha emulsión disolviendo 100 gramos del producto obtenido según el ejemplo 2, en 100 gramos de metiletilquetona y 300 gramos de percloroetileno, emulsionándolo a continuación con 320 gramos de una solución al 8% de alcohol polivinílico (viscosidad de una solución al 4 % = 60 cP. Índice de saponificación = 50), 180 mls. de agua y 7 gramos de ácido acético acuosa al 60 %, de acuerdo con el procedimiento arriba descrito.
- 565.-

570.- EJEMPLO 22

- Se diluyen 40 gramos de un condensado previo de formaldehido con un contenido aproximado de resina de un 50 % y compuesto aproximadamente de 3 partes de urea de dimetiloetileno y 2 partes de hexametilolmelamina eterificada al 80 % con metanol, en una cantidad el doble de agua, introduciéndose a continuación 150 gramos de la emulsión que describiremos seguidamente, removiendo todo ello. El baño estará en condiciones inmediatas de empleo, después de añadir 50 gramos de una solución de hexahidrato de cloruro magnésico al 10 %, y luego de completarlo hasta un litro.
- 575.-
- 580.-

Se apresta con este baño un popelín para gabardina de poliesterealgodón, con un contenido de un 67 % de poliester y 33% de algodón, condensándose durante 5 minutos a una temperatura de 150 grados. El examen de la hidrofuga-



585.- ción presenta un valor de rociado de 100, elevándose a 110 el índice de repelencia al aceite.

OBTENCION DE LA EMULSION

Se emulsionan previamente 400 gramos de una solución compuesta por 100 gramos del producto del ejemplo 9, 100 gramos de metiletilquetona y 300 gramos de perclorotileno, con 200 gramos de una solución al 10 % de alcohol polivinílico parcialmente acetalizado (viscosidad de la solución al 4 % = 30 cP. Índice de saponificación = 30 , 4 % acetaldehído ligado), terminándose la emulsión previa la adición de otros 400 gramos de agua, en una máquina homogeneizadora de alta presión.

Descrito suficientemente el objeto de la patente de invención que nos ocupa, hemos de señalar que los ejemplos descritos lo son a título de ejemplo y unas de las muy variadas formas de realización práctica, sin que sus modificaciones de forma de realización, productos químicos y primeras materias empleadas, operaciones mecánicas, físicas y químicas alteren la esencialidad de su objeto.

N O T A

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

1ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, caracterizado por el hecho de que se transforman:

- 610.- a) Un mol de poli-isocianato aromático, alicíclico o alifático, con
- b) 0,3 a 0,6 moles aproximadamente, por cada grupo de isocianato de un compuesto con la siguiente formula:

615.- $R_FSO_2NR_1R_2$
en la cual R_F representa a un resto perfluorado con un mínimo de cuatro átomos carbónicos , R_1



620.- a un hidrógeno o a un resto alifático con un máximo de 6 átomos carbónicos , y R2 es un hidrógeno o un resto de ω-oxialquilo de 2 y hasta 5 átomos carbónicos, y con

c) 0,1 hasta 0,5 moles por cada grupo de isocianato de un compuesto de la siguiente formula:



625.- en la que R3 es un resto alifático con más de 12 átomos carbónicos y X representa un grupo de amidoácidos carbónicos, ácido carbónico, amino o ácido hidroxilo, calentando todo si fuese necesario en presencia de un disolvente

630.- indiferente.

2ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que

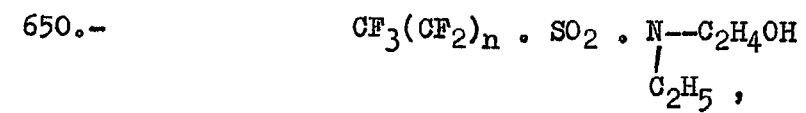
635.- la transformación se realiza en etapas, transformando primero los compuestos del grupo a), con los del grupo b) ó c), y efectuándose luego la posterior transformación de los compuestos c) ó b), respectivamente.

3ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de

640.- que se transforman un mol del compuesto del grupo a), aproximadamente con 0,33 de mol por cada grupo de isocianato del compuesto del grupo b), y también aproximadamente con 0,33 de mol de un compuesto del grupo c).

4ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según todas las antecedentes reivindicaciones, caracterizado por el

645.- hecho de que se transforman un di o tri-isocianato aromático con un compuesto de fluor con la formula





en la que n es un número superior a 5, y un alcohol alifático con un mínimo de 16 átomos carbónicos.

655.- 5ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, caracterizado por las mismas transformaciones que se citan en la primera reivindicación y por el hecho de que se calientan todos los referidos compuestos, si fuese necesario, en presencia del disolvente indiferente o neutro hasta obtener un producto soluble en los disolventes orgánicos normalmente usados para la impregnación en seco.

660.- 6ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la quinta reivindicación caracterizado por el hecho de que se empapan las fibras textiles que hayan de tratarse en soluciones orgánicas de los compuestos substituidos de perfluoralquilo, secándose a continuación.

665.- 7ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la quinta reivindicación, caracterizado por el hecho de que las fibras textiles se empaparán para su tratamiento en dispersiones acuosas de los compuestos substituidos de perfluoralquilo, secándolas seguidamente.

670.- 8ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que las emulsiones acuosas de los compuestos substituidos por perfluoralquilo se han obtenido a base de soluciones acuosas de alcohol polivinílico y si fuese necesario parcialmente acidulado o acetalizado.

675.- 9ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la séptima reivindicación, caracterizado por el hecho de que las emulsiones acuosas de los compuestos substituidos por perfluoralquilo con soluciones acuosas o dispersiones de productos de



685.- transformación , neutralizados o acidificados, de compuestos alifáticos o aromáticos que contengan grupos de epóxido, están obtenidas a base de di o poliáminas de la serie alifática, cicloalifática o heterocíclica.

10^a.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION
690.- DE COMPUESTOS DE SUSBTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que las emulsiones acuosas de los compuestos substituidos por perfluoralquilo están obtenidas a base de los productos de condensación de los productos de transformación de los compuestos que contengan epoxigrupos, con di o poliáminas, con monoaldehidos o dialdehidos alifáticos bajos y especialmente el formaldehido.

11^a.-PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION
700.- DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO, según las reivindicaciones séptima a décima, caracterizado por el hecho de que las emulsiones acuosas contienen a los compuestos substituidos de perfluoralquilo en forma de sus soluciones en un disolvente orgánico.

12^a.-"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y APLICACION
705.- DE COMPUESTOS DE SUBSTITUCION DE PERFLUORALQUILO".

Todo tal y conforma queda descrito y reivindicado.

Esta memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina y foliadas por una sola de sus caras, conteniendo
709.- un total de setecientas nueve líneas.

MADRID A 3 DE MARZO DE 1965.

P.A.

MANUEL DE ARPE.