

321170



321170

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de Sres. ALLEN GENE PITTMAN y WILLIAM LINGEL WASLEY

con domicilio en 2006 Carquinez Avenue, El Cerrito, California
y 1819 Thousand Oaks Road, Berkeley, California
de nacionalidad (respectivamente)
Ciudadanos de los Estados Unidos.

por " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETHERES GLI-
CIDILICOS FLUORINADOS "

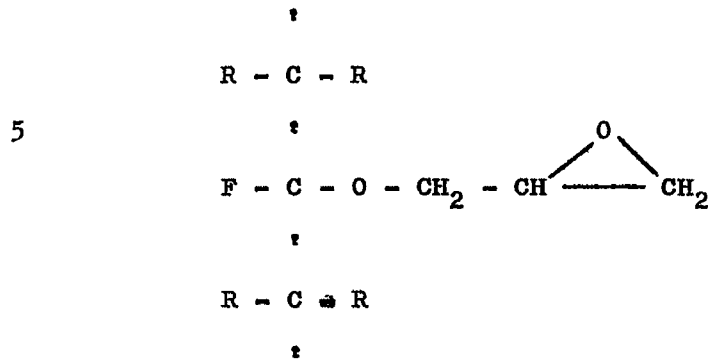
de la que es inventor, Los Solicitantes.

Reivindicándose prioridad de la Patente depositada en
Estados Unidos el 24 de Diciembre de 1.964 bajo el número
421.128.



321170

Esta invención se relaciona con éteres glicídicos que tienen la estructura



10 en las que las R's representan hidrógeno, grupos de hidrocarbón alifático substituído o insubstituído o halógeno y por lo menos dos de las R's son flúor. Esta invención se relaciona con un proceso para producir estos éteres, a los éteres mismos, a la polimerización de estos éteres consigo mismos o con otros com-

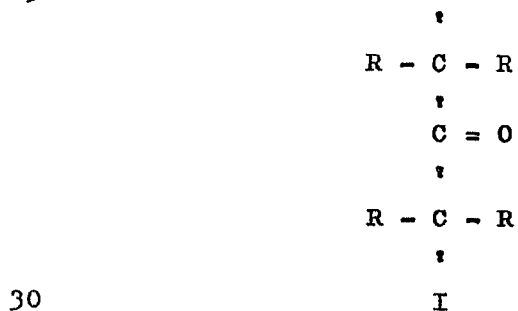
15 puestos, a los polímeros resultantes y al uso de dichos éteres y polímeros para tratar substratos, principalmente materiales fibrosos tales como textiles.

Para convenciencia, se llamará frecuentemente



En nuestra solicitud de Patente nº 317.675, presentada el 21 de Septiembre de 1.965, hemos descrito un proceso en el cual una cetona alifática con la estructura

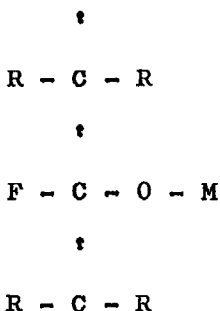
25



321170



es convertida a un fluorocarbinolato metálico



5

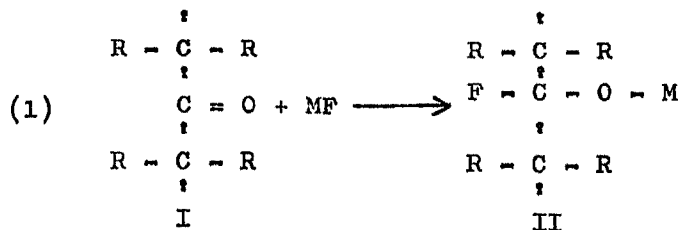
II

10 al reaccionar la cetona I con un fluoruro metálico. En las estructuras I y II, los R's quedan conforme se definió con anterioridad, ésto es, hidrógeno, halógeno o hidrocarbón alifático substituído o insubstituído y por lo menos dos de las R's son flúor. Los

15 grados restantes de valencia pueden ser satisfechos por grupos R, o los dos extremos de la cadena de átomos de tres carbonos mostrados pueden ser unidos como en una cetona cicloalifática.

20 Como se declaró en nuestra solicitud anterior de patente, número 317.675, si hay dos o más fluoros en los átomos de carbón adyacentes al grupo carbonílico de I, activan el grupo carbonílico y, dependiendo de los otros substituyentes, son efectivos para hacer que la cetona I reaccione con un fluoruro metá-

25 lico tal como fluoruro de sodio, potasio o cesio, para formar un carbinolato metálico, así:



30

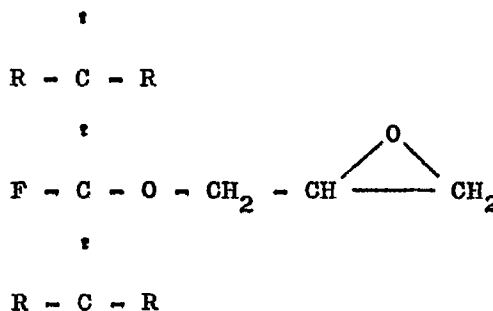
321170^{24 DIC}



en donde M es el equivalente hidrógeno del metal se-
leccionado; por ejemplo, M es un sólo átomo metáli-
co en el caso de un metal monovalente tal como so-
dio, potasio, o cesio.

5 Como se declaró en nuestra solicitud anterior
número 317.675 los fluorocarbinolatos II metálicos
pueden facilmente ser convertidos a esteros que son
útiles por sí mismos, o como polímeros para tales pro-
pósitos como el tratamiento de materiales textiles pa-
10 ra impartir repelencia al agua y/o repelencia al acei-
te.

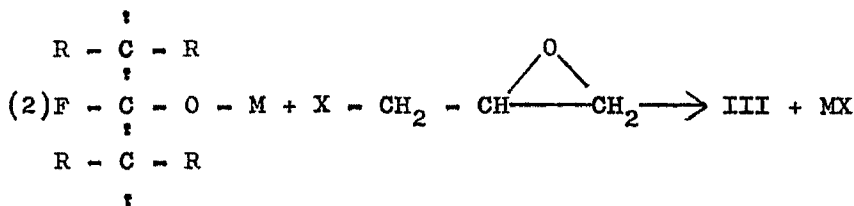
 En conformidad con la presente invención, los mis-
mos fluorocarbinolatos metálicos son preparados en la
misma forma, pero son convertidos a éteres glicidíli-
15 cos,



20

III

por la reacción del fluorocarbinolato II metálico con
una epihalohidrina tal como epiclorohidrina, epibromo-
25 hidrina, o epiyodohidrina, así:



30

321170

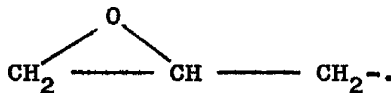


en donde X representa un halógeno.

Estos éteres glicidílicos tienen un eslabonaje de éter, que es hidrolíticamente más estable que un eslabonaje de ester; y ellos y sus polímeros son útiles como agentes para tratar materiales textiles para impartir repelencia al agua y al aceite.

Se obtienen resultados especialmente buenos cuando los átomos de carbón adyacentes al radical carbonílico de I contienen radicales halógenos (esto es, F, Cl, Br, ó I) además del mínimo de dos grupos de fluor. En este aspecto puede notarse que aun cuando halógenos de un peso atómico mayor que el fluor - esto es, Cl, Br, e I -- no son efectivos por sí mismos para activar el grupo carbonílico, pueden ser empleados para suplementar la influencia activadora de grupos de fluor. Mas allá de las posiciones adyacentes al grupo carbonílico, la estructura de la cetona no es en ninguna forma crítica al proceso y se pueden ocupar los sitios disponibles, por ejemplo, por hidrógeno o halógeno.

Se dan a continuación ejemplos típicos de cetonas a las que se puede aplicar el proceso de la invención, así como los productos correspondientes de éter, por vía de ilustración pero no de limitación. Como ya se hizo notar con anterioridad, el símbolo "Gly" representa el radical glicidílico



321170



	Cetona (Compuesto iniciador)	Eter glicidílico (Producto)
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{C}-(\text{CF}_2)_{n'}-\text{CF}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gly-O} \\ \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{C}-(\text{CF}_2)_{n'}-\text{CF}_3 \\ \text{F} \end{array}$
	En donde n y n' cada uno son un número del 0 al 10	
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gly-O} \\ \\ (\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \\ \text{F} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gly-O} \\ \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$
	En donde n es un número del 0 al 18	
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gly-O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$
	En donde R representa el radical heptafluorociclobutilo	
20	$\text{O} = \text{C} \left(\text{CF}_2 \right)_n$	$\text{Gly-O-C-F} \left(\text{CF}_2 \right)_n$
	En donde n es un número del 3 al 10	
25		
30		



321170

Compuestos que contienen otros átomos de halógeno en adición al fluor (Y es Cl, Br, ó I)



En donde n es un número del 0 al 18



En donde n es un número del 0 al 18

321170



Compuestos que contienen hidrógeno en adición al flúor (n y n' cada uno son un número del 1 al 18).



20

En donde R representa un grupo alquílico
conteniendo 1 a 18 átomos de carbón o un
grupo cicloalquílico tal como ciclopropilo,
ciclobutilo, o ciclohexilo.

25

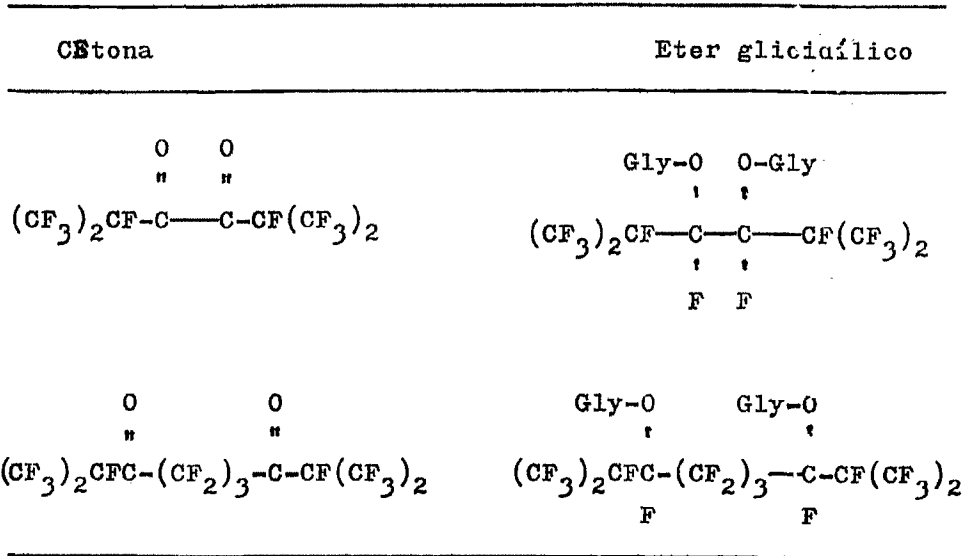
También está dentro del amplio alcance de la invención, el utilizar, como material principiante, cetonas que contengan más de un grupo carbonílico por medio del ajuste de las proporciones de los reactivos en línea con las relaciones usuales estequiométricas, se producen diéteres. Típicos en es-

30

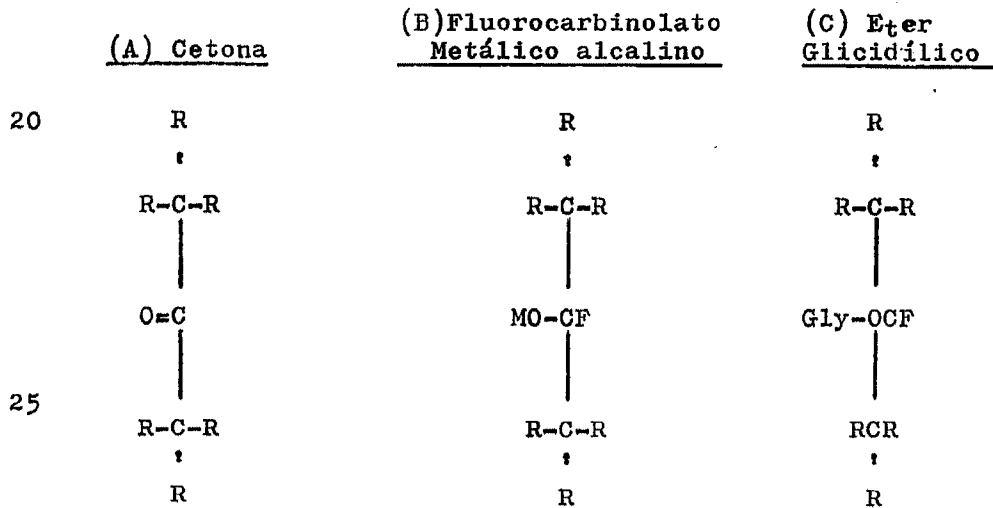
321170



ta categoría son los siguientes:



Genéricamente, se pueden representar una clase preferida de cetonas que pueden usadas en el proceso de la invención y los intermedios y los éteres glicidílicos formados de las mismas por las siguientes estructuras:



En donde cada R representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, cicloalquilo, y ha-

321170



24 DIC. 1963

locicloalquilo y en donde por lo menos dos de los R's son fluor. M representa unmetal alcalino.

5 Los éteres glicidílicos que responden a la estructura que se acaba de dar en la columna C son nuevos compuestos, que no se habian preparado hasta ahora ni se habían descrito. Otro grupo de compuestos nuevos son los éteres glicidílicos cíclicos, por ejemplo, aquellos que responden a la fórmula:

10



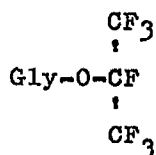
en donde n es un número del 3 al 10, que puede ser prparado de las cetonas cíclicas correspondientes:

15

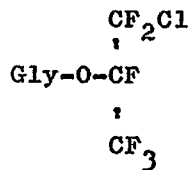


Preferidas especialmente para tratar materiales fibrosos, por ejmplo, textiles, son los éteres glicidílicos de la estructura que se muestra a continuación y los polímeros derivados de estos éteres:

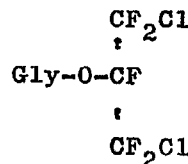
20



25



30



321170



Como se dijo con anterioridad, en el primer paso de la síntesis la fluorocetona es hecha reaccionar con un fluoruro metal alcalino, tales como los fluoruros de potasio, sodio, cesio, y rubidio, que también puede usarse. La reacción es conducida generalmente en un solvente inerte para la cetona, por ejemplo, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofuran, sulfona de tetrametileno, diglima (un nombre abreviado de eter dimetilo de glicol dietileno), etc. El fluoruro metálico alcalino es solamente ligeramente soluble en estos solventes y la desaparición del fluoruro metálico alcalino no disuelto durante la reacción proporciona una indicación útil de la formación de la intermedia deseada (que es soluble). La temperatura de la reacción no es crítica. Generalmente, la reacción es conducida a temperatura ambiente por conveniencia, pero sí tiene lugar a temperaturas mucho más bajas. En donde la cetona principiadora es un gas (por ejemplo, hexafluoroacetona) se prefiere enfriar el sistema primero para meter a la cetona en la solución. Entonces, se puede aumentar la temperatura --por ejemplo, se permite que se caliente a temperatura ambiente-- para acelerar la reacción. Para evitar la hidrólisis de la intermedia, la reacción es efectuada bajo condiciones anhídricas. También ayuda eliminar el aire (que puede contener humedad), purgando el receptáculo de la reacción con un gas inerte, seco, tal como nitrógeno. Cuando se ha formado la intermedia --según queda evidenciado por la desaparición de fluoruro metáli-

321170



co alcalino no disuelto--el sistema está listo para tratamiento adicional.

Será aparente, sin embargo, que la intermedia (el fluorocarbinolato metálico) puede ser preparado en un momento o, lugar diferente y luego hecha reaccionar con una epihalohidrina para producir un éter glicidílico; Sin embargo, el fluorocarbinolato metálico no es aislado sino que es empleado tal y como es formado. La eterificación es efectuada simplemente agregando la epihalohidrina (esto es, epiclorohidrina, epibromohidrina o epiyodohidrina) al sistema de reacción que contiene la intermedia y agitándola. La temperatura a la cual es efectuada la eterificación no es un factor crítico y puede variar, por ejemplo, de 20 a 100° C. Generalmente, se prefieren las temperaturas más elevadas en esta variación, es decir, alrededor de 50 a 100° C., para incrementar la velocidad de la reacción.

El éter glicidílico es recuperado del sistema de reacción en la siguiente manera: El haloide inorgánico precipitado (por ejemplo, bromuro de potasio en donde los reactivos son epibromohidrina y un fluorocarbinolato de potasio) es quitado y se le agrega agua a la mezcla de reacción. La fase orgánica conteniendo el éter glicidílico es separada de la fase acuosa y luego secada y el producto separado por destilación. En la alternativa, la mezcla de reacción puede ser filtrada para quitar la sal metálica alcalina y el producto aislado por destilación.

Los éteres glicidílicos producidos en confor-

321170



midad con la invención pueden ser utilizados en muchas áreas en donde se emplean epóxidos en general, por ejemplo, como intermedios en reacciones que involucran el anillo oxirano. Sin embargo, los éteres glicidílicos son polimerizables y pueden ser formados en homopolímeros o copolímeros por técnicas standard utilizadas en la polimerización de epóxidos. Se pueden producir homopolímeros, por ejemplo, mezclando el éter glicidílico con una cantidad catalítica de un ácido Lewis tal como trifluoruro de boro o cloruro férrico o trifluoruro-eterato de boro. Se pueden producir copolímeros aplicando el mismo procedimiento a una mezcla del éter glicidílico mas un monómero epóxido diferente, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina, éter glicidílico fenílico, óxido de estireno, o semejantes. Se pueden obtener polímeros sólidos de gran peso molecular calentando los monómeros a 70-80° C. con una pequeña cantidad de un zinc de dietilo/agua en el sistema catalizador. Estos polímeros son materiales altamente elásticos que son útiles en la preparación de hules que han de usarse con extremos de temperaturas bajas y altas y/o bajo condiciones en donde se requiere resistencia a solventes ordinarios. Pueden ser empleadas en tales aplicaciones como revestimientos y como adhesivos en la laminación de materiales de hoja. De especial interés es que estos polímeros sólidos de gran peso molecular exhiben una baja solubilidad en solventes comunes, tales como benceno, tolueno, xileno, etc., mientras que son solubles en sol-



321170

24

ventes fluorinados tales como benzotrifluoruro,
benceno o,3-bis-trifluorometilo, y semejantes.
Así, los polímeros en cuestión pueden ser utiliza-
dos en aplicaciones de revestimientos y adhesión
5 en donde otros materiales poliméricos no son con-
venientes debido a su solubilidad en solventes or-
gánicos comunes.

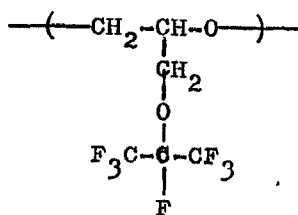
Una fase especial de la presente invención es-
tá relacionada con el tratamiento de materiales fi-
10 brosos, tales como textiles, a fin de mejorar sus
propiedades, por ejemplo, paara mejorar su repeelen-
cia al aceite y a la tierra. Al practicar esta fa-
se de la invención, se prepara un éter glicidílico
conforme ya se ha descrito en la presente y es apli-
15 cado al material fibroso, utilizando uno de dos pro-
cedimientos. En un procedimiento, el éter glicidíli-
co monomérico es aplicado al material fibroso y po-
limerizado en su lugar sobre el mismo por la apli-
cación de un catalista de polimerización de epóxido
20 convencional, tal como un sistema catalizador básic-
o o ácido (HCl, BF_3 , trietilamina, etc.). Este
procedimiento puede conducir a un polímero que es po-
dado a las moléculas de la fibra cuando el material
fibroso contiene grupos tales como carboxil, hidro-
25 xil, o emino, que reaccionan con, y forman, eslabo-
namientos covalentes por la reacción con los siste-
mas de anillo oxirano. Típicos de tales materiales
fibrosos son la lana, rayones de viscosa, algodón,
papel y semejante. En una aplicación típica de es-
30 te procedimiento, la capa inferior fibrosa, tal como



321170

tela de lana, es acojinada por una solución de metanol conteniendo del 5 al 40 % del éter glicídico y 10 % (basado sobre el peso del éter glicídico) de un catalizador de fluoborato de cinc a un empapamiento de un 80 a 100 %. La tela es se-
 cada luego y vulcanizada durante 5 a 10 minutos a una temperatura de 100 a 125° C. En una incorpo-
 ración preferida de la invención, el éter glicídico es primeramente polimerizado y luego aplica-
 do al material fibroso. El polímero puede ser un homopolímero, es decir, uno que consiste de unida-
 des recurrentes del éter glicídico, o puede ser un copolímero, esto es, un polímero que contiene unida-
 des recurrentes del éter glicídico intercaladas con unidades derivadas de un monómero de epoxido di-
 ferente, tales como óxido de estireno, óxido de propinelo, óxido de etileno, epiclorohidrina, éter glicídico fenilo y semejantes. Los polímeros son pre-
 parados por técnicas convencionales. Por ejemplo, el éter glicídico por sí o mezclado con un monó-
 mero epóxido diferente es calentado a unos 70 a 80° C. en la presencia de una pequeña cantidad de cinc de dietilo/agua. Como ejemplos ilustrativos de este procedimiento, cuando se forma éter glicídico heptafluoroisopropilo en un homopolímero, el producto es un polímero que contiene en su cadena esquelética unidades repetidas de esta estructura:

30

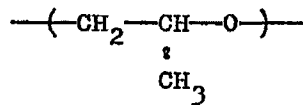


24 DEC. 1954



321170

En el caso de que el mismo éter glicidílico es copolimerizado con óxido de propileno, por ejemplo, el producto de copolímero contiene en su cadena esquelética unidades repetidas del tipo anterior además de unidades repetidas derivadas del óxido de propileno, esto es,



10 En cualquier caso, lospolímeros (homo- ó copolímeros) son aplicados al material fibroso en forma convencional. Típicamente, el polímero es disuelto en un solvente inerte y volátil--por ejemplo, benzotrifluoruro o benceno 1,3-bis-trifluorometilo--y la solución resultante es aplicada al material fibroso por una técnica convencional de baño y acojinamiento. Con variar la concentración del polímero en la solución y el grado de acojinamiento, puede variarse la cantidad de polímero depositado sobre el material. Típicamente, la cantidad de polímero puede ser desde 0.1 al 20 %, basado sobre el peso del material fibroso, pero es obvio que se pueden utilizar proporciones mayores o menores si se desean. Generalmente, al tratar textiles tales como telas, 25 la cantidad de polímero es limitada a un 0.1 al 10 % para lograr el mejoramiento deseado de repelencia sin interferir con el tacto del textil. Generalmente, se prefiere sujetar al material fibroso a una operación convencional de curación después de la aplicación de la solución de polímero al mismo a fin de adherir el 30



321170

polímero a las fibras, Como un ejemplo de tal tratamiento, el material fibroso es calentado en el alcance de aproximadamente 50 a 150° C. por un periodo de unos 5 a 30 minutos. El solvente (de la solución del polímero) puede ser evaporado en un paso por separado con anterioridad a la curación o simplemente puede ser evaporado durante la operación de curación. En un procedimiento alterno, los polímeros son aplicados al material fibroso en la forma de una solución acuosa, luego se aplica la curación. Los materiales fibrosos tratados con los polímeros de la invención muestran una resistencia aumentada a ser manchados porque repelen tierras y manchas llevadas por el agua y el aceite. Aún más, los mejoramientos así proporcionados son durables--son retenidos a pesar del lavado y del lavado en seco del producto. Se logran resultados especialmente buenos (durabilidad de la repelencia impartida) en donde el material fibroso contiene grupos tales como el hidroxilo, carboxilo, amino, etc. (como en el caso con la lana, algodón, rayones de viscosa, y otras fibras donadoras de hidrógeno) por lo cual el polímero aplicado es adherido químicamente (podado) a las moléculas de la fibra.

La invención puede ser utilizada para mejorar las propiedades de toda clase de materiales fibrosos, por ejemplo, papel; algodón; lino; cáñamo; yute; ramio; sisal. rayones de acetato celulósico, rayones de acetato-butirato celolósico; rayones de acetato saponificado; rayones de viscosa; artiselas de cupramonio;

321170



celulosa de etilo; fibras preparadas de amilosa, al-
ginas o pectinas; lana; seda; pelo de animales; pe-
lo de camello; cueros; pieles; fibras de proteína
regenerada preparadas de caseína; soya, proteínas
5 de maní, zeína, gluten, albúmina de huevo, colagena,
o keratinas; nylon; fibras de poliuretano; fibras
de poliester tales como tereftalato de polietileno;
fibras con base de poliacrilonitrilo; o fibras de
origen inorgánico, tales como asbestos, vidrio, etc.
10 La invención puede ser aplicada a materiales texti-
les que están en la forma de fibras burdas, filamen-
tos, hilazas, hilos, astillas, hilos de primera tor-
sión, toldos, tejidos, cordel, cintas, telas teji-
das o entretejidas; fieltros u otras telas no teji-
15 das, prendas de vestir o partes de prendas de ves-
tir.

EJEMPLOS

La invención queda demostrada adicionalmente
por los siguientes ejemplos ilustrativos. Las diversas
20 pruebas descritas en los ejemplos fueron efectuadas
como se describe a continuación:

Repelencia al aceite: La prueba 3M de repelen-
cia al aceite, descrita por Grajeck y Petersen, Tex-
tile Research Journal, 32, páginas 320-321, 1962. Las
25 graduaciones son del 0 al 150, con los valores más al-
tos significando mayor resistencia a la penetración
del aceite.

Repelencia al agua: Prueba AATC de rociamien-
to, método 22-1952. Las graduaciones son del 0 al 100,
30 con los valores más altos significando mayor resis-

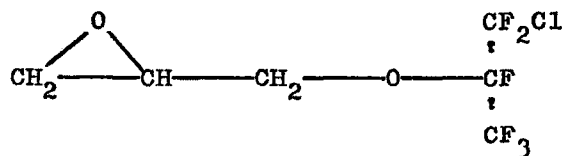


321170

pa inferior (fluorocarbon) fué quitada y lavada tres veces con porciones de 50 cc. de agua. Se obtuvieron treinta gramos (rendimiento del 80 %) de producto crudo. Este producto fué purificado por destilación fraccional, rindiendo 18 gramos de puro éter glicidílico, con punto de ebullición de 117 a 118° C. a 760 mm.; N_D^{20} 1.3169. Calculado para $C_6F_7H_5O_2$: C, 29.75%; F, 54.96%; H, 2.06%. Se encontraron: C, 29.69%; F, 54.87%; H, 2.01%. Calculado N. W. 242. Se encontró (titración HBr): 240. Los espectros infrarrojos y NMR estuvieron de conformidad con la estructura citada arriba.

EJEMPLO II

Preparación del éter glicidílico β -clorohexafluoroisopropilo.



Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo I, se aplicaron los siguientes materiales a la reacción:

Fluorúo de cesio	22.8 gramos
Diglima (solvente)	70 cc.
Monocloropentafluoroacetona	29 gramos
Epibromohidrina	20.5 gramos

El eter glicidílico fué obtenido en un rendimiento del 62 %, con punto de ebullición de 139.5-140° C./760 mm., N_D^{23} 1.3634.

EJEMPLO III

Preparación del éter glicidílico β, β' -Dicloro

321170



el solvente residual y el monómero. Se obtuvo una conversión del 80 % a un polímero sólido altamente elástico. Una solución del 1 % del polímero en benzotrifluoruro dió una viscosidad inherente de 0,5 a 5 25° C. El análisis diferencial térmico (DTA) del polímero reveló una reacción endotérmica a cerca de -43° C., la que se supone es la temperatura de transición del vidrio, con la descomposición térmica principiando alrededor de los 27P° C.

10 Se probó la solubilidad del polímero colocando una pequeña cantidad del polímero en un frasco con tapón de rosca conteniendo solvente y sacudiéndolo durante 15 horas a 25° C. Bajo estas condiciones, el polímero fácilmente se disolvió en benzotrifluoruro 15 pero no se disolvió ni pareció esponjarse en benceno, p-dioxano, o N,N-dimetilformamida.

EJEMPLO V

POLIMERIZACION DEL ETER GLICIDILICO HEPTA-
FLUOROISOPROPILO CON BF₃ ETERATO.

20 Se colocaron diez partes de eter glicidílico heptafluoroisopropilo en un tubo de vidrio y se enfriaron en un baño de hielo seco-acetona. Entonces se agregó una parte de eterato trifluoruro de boro y el tubo fué sellado y se le permitió calentarse a tempe- 25 ratura ambiente . Conforme alcanzaba el sistema la temperatura ambiente se observó que se estaba efectuando una vigorosa reacción exotérmica. El sistema fué calentado durante 20 horas a 70° C. y el producto fué sujeto al vacío para quitarle el trifluoruro 30 de boro de monómero y el éter. El producto fué un po-

321170



límero líquido viscoso, obtenido en una cantidad que representaba cerca del 60% de la conversión del monómero a polímero. Era soluble en una gran variedad de solventes orgánicos, incluyendo, acetona, tolueno, dimetilformamida, diglima, etc.

EJEMPLO VI

POLIMERTIZACION DE UN ETER GLICIDILICO β -CLOROHEXA-FLUOROISOPROPILO.

Este eter glicidílico polimerizado en la misma forma según se describió en los ejemplos IV y V. Por ejemplo, unapolimerización de éter glicidílico β - clorohexafluoroisopropilo, utilizando 10% de BF_3 éter dietilo como catalizador, dió una conversión del 72% a un polímero líquido viscoso soluble en una gran variedad de solventes orgánicos.

EJEMPLO VII

APLICACION DE POLI-(ETER GLICIDILICO HEPTAFLUORO-ISOPROPILO) A TELAS DE LANA.

El polímero sólido elastomérico descrito en el Ejemplo IV fué disuelto en benzotrifluoruro, Se prepararon soluciones conteniendo del 0.4 al 10% del polímero. Muestras de tela de lana fueron sumetgidas en la solución de polímero, exprimidas para obtener cerca del 100% de absorción húmeda, secadas y curadas a 105° C. durante 15 minutos. Se dan a continuación las tasas de repelencia de aceite y agua para las telas tratadas:

<u>% de peso de la resina en la tela</u>	<u>Tasa de repelencia al aceite</u>	<u>Tasa de repelencia al agua</u>
--	-------------------------------------	-----------------------------------

321170

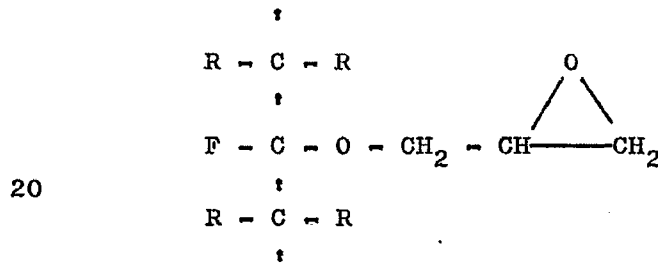


	10	110	100
	5	90	100
	2.5	80	100
	1.7	60	100
5	0.8	60	100
	0.4	60	100
	Control, no tratado	0	50

N O T A

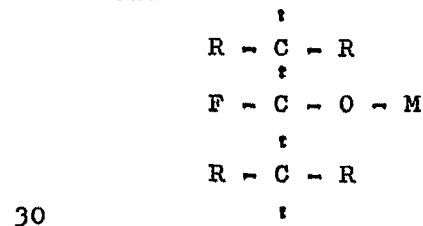
10 Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de la Patente depositada en Estados Unidos el 24 de Diciembre de 1.964 bajo el nº 421.128, los puntos siguientes:

15 1.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, con la estructura



en donde las R's son hidrógeno, halógeno, o grupos alifáticos sustituidos o no sustituidos, por lo menos dos de las R' son fluor, lo que comprende proporcionar un fluorocarbonato metálico con la estructura

25



321170

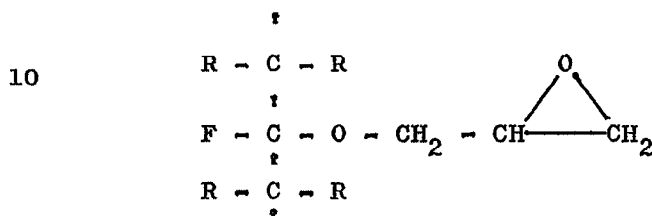
24 DI



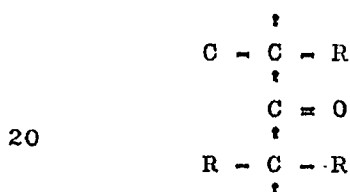
en las que las R's son como quedan definidas arriba, y en la que se condensa el carbinolato con una epihalohidrina.

2.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 1, en donde las R's son fluor.

3.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, con la estructura



en donde las R's son hidrógeno, halógeno, o grupos alifáticos substituidos o insubstituidos, por lo menos dos de las R's son fluor, lo que comprende proporcionar una cetona con la estructura



en donde las R's son como queda definidas arriba, reaccionando la cetona con un fluoruro metálico para producir un carbinolato metálico y condensando el carbinolato metálico con una epihalohidrina para producir el éter glicidílico.

4.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 3, en donde hay por lo menos dos sustituyentes fluorícos en cada átomo de carbón adyacentes al grupo carboníli-

321170



24

co.

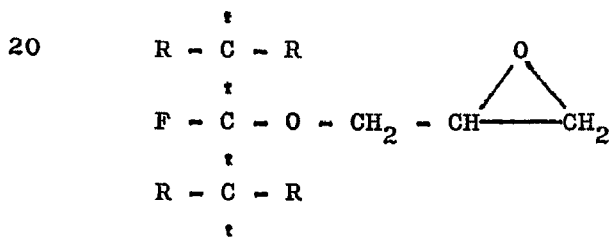
5.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el fluoruro metálico que es hecho reaccionar con la cetona es un fluoruro metálico alcalino.

6.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 5, en donde la cetona es $CF_3 - CO - CF_3$.

7.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 5, en donde la cetona es $CF_2Cl - CO - CF_3$.

8.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 5, en donde la cetona es $CF_2Cl - CO - CF_2Cl$.

9.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por éteres glicidílicos con la estructura



en donde las R's son hidrógeno, halógeno o grupos alifáticos substituidos o no substituidos, siendo por lo menos dos de las R's fluor.

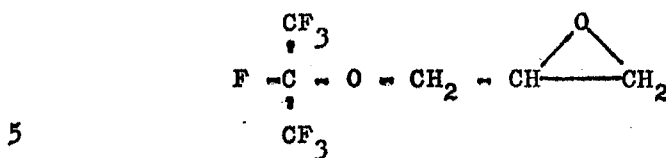
10.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según la reivindicación 9, en donde todas las R's son flúor.

11.- Procedimiento para la preparación de éteres

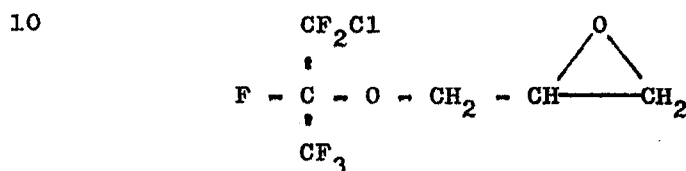


321170

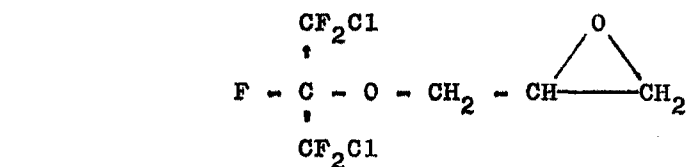
glicidílicos fluorinados, caracterizado por el compuesto



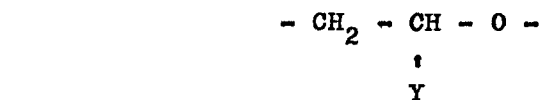
12.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el compuesto



13.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el compuesto



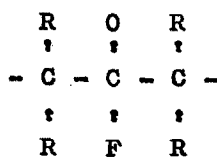
14.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado porque para producir polímeros con una cadena esquelética conteniendo unidades repetidas representadas por la fórmula



en donde la Y es el radical

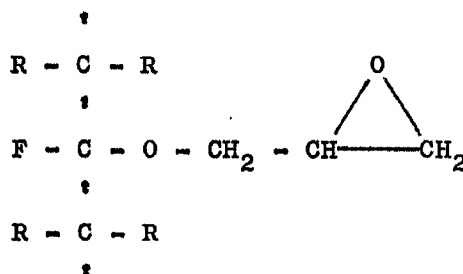


321170



fijada a la cadena por su grupo de metileno, siendo las R's hidrógeno, halógeno, o grupos alifáticos substituidos omno substituidos, siendo por lo menos dos delas R's flúor, comprendiendo dicho proceso la homopolimerización o interpolimerización de un éter glicidílico con la estructura.

10



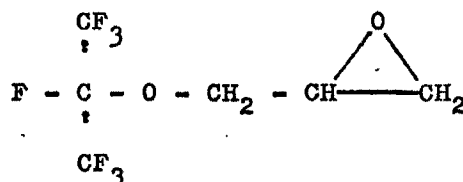
15 en donde las R's son como quedan definidas con anterioridad.

15.- Procedimiento para la preparacion de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 14, en donde todas las R's son flúor .

20

16.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 14, en donde el éter glicidílico consiste, por lo menos en parte, del compuesto

25



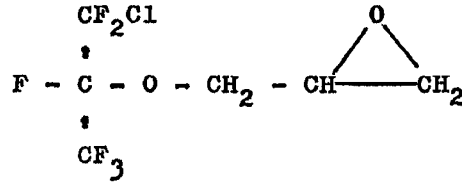
30

17.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 14, en donde el éter glicidílico consiste, en parte

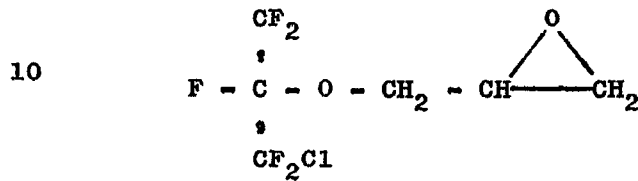
321170



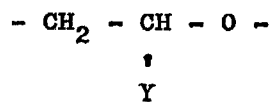
por lo menos, del compuesto



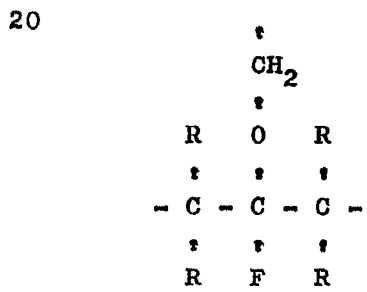
5 18.- Procedimiento para la preparación de éte-
 res glicidílicos fluorinados, según reivindicación
 14, en donde el éter glicidílico consiste, por lo
 menos en parte, del compuesto



15 19.- Procedimiento para la preparación de éte-
 res glicidílicos fluorinados, caracterizado por un
 polímero con una cadena esquelética conteniendo uni-
 dades repetidas representadas por la fórmula



en donde Y es el radical



fijado a la cadena por su grupo metileno y las R's
 son hidrógeno, halógeno, o grupos alifáticos substi-
 tuídos o no substituídos, siendo por lo menos dos de
 las R's flúor.

30 20.- Procedimiento para la preparación de éte-

321170

24 D



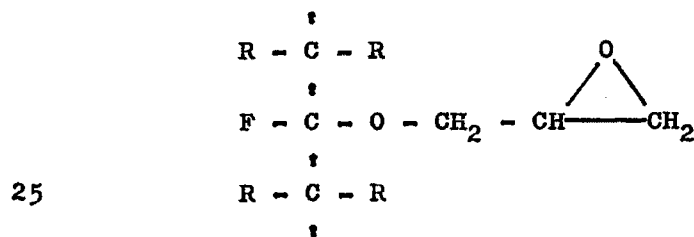
res glicidílicos fluorinados, según reivindicación 19, en donde todas las R's son flúor.

21.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 19, en donde una proporción considerable de las cadenas laterales Y son derivadas de $CF_3 - CO - CF_3$.

22.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 19, en donde una proporción considerable de las cadenas laterales Y son derivadas de $CF_2Cl - CO - CF_3$.

23.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 19, en donde una proporción considerable de las cadenas laterales Y son derivadas de $CF_2Cl - CO - CF_2Cl$.

24.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por que para tratar una capa inferior para mejorar sus propiedades, que comprende la aplicación al substrato de un material que es un éter glicidílico con la estructura.



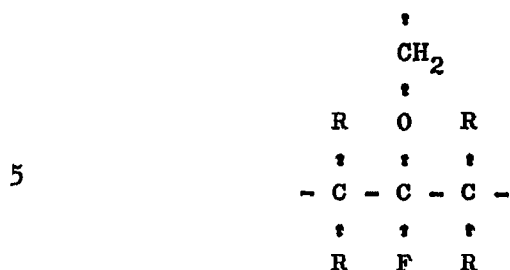
o un polímero con una cadena esquelética conteniendo unidades repetidas representadas por la fórmula



321170



en donde Y es el radical,



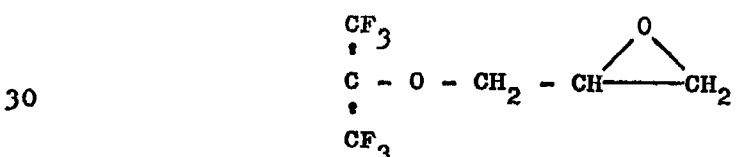
10 fijado a la cadena por su grupo metilo, siendo las R's arriba citadas hidrógeno, halógeno, o grupos alifáticos substituídos o no substituídos, siendo por lo menos dos de las R's flúor.

15 25.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 23, en donde el material aplicado a substrato es un éter glicidílico.

20 26.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según reivindicación 23, en donde el material aplicado a substrato es un polímero.

27.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado porque en conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 24 á 26, en donde todas las R's son flúor.

25 28.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el tratamiento de un substrato para mejorar sus propiedades, que comprende la aplicación de substrato del éter glicidílico,



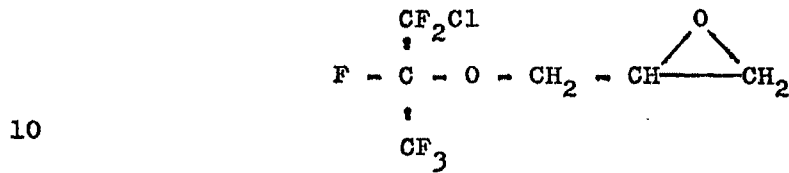
321170

24



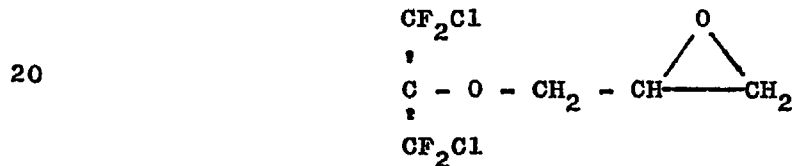
o un homopolímero o interpolímero de dicho éter glicidílico.

29.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos, fluorinados, caracterizado por el tratamiento de un sustrato para mejorar sus propiedades, que comprende la aplicación al sustrato del éter glicidílico,



o un homopolímero o interpolímero de dicho éter glicidílico.

30.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el tratamiento de un sustrato para mejorar sus propiedades, que comprende la aplicación al sustrato del éter glicidílico



o un homopolímero o interpolímero de dicho éter glicidílico.

31.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, en las que el sustrato es un material fibroso.

32.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, según cualquiera de

321170



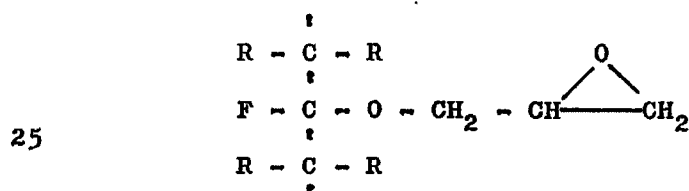
las reivindicaciones 24 a 30, en las que el substrato es un material textil.

33.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por un substrato tratado en conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 24 a 32.

34.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado porque el substrato de la reivindicación 33, en donde el substrato es un material fibroso.

35.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por la capa inferior o substrato tratado de la reivindicación 33, en donde la capa inferior o substrato es un material textil.

36.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por un agente para el tratamiento de los materiales fibrosos para mejorar las propiedades, tales como la repelencia al agua y al aceite, que comprende una solución o una emulsión en un líquido, inerte, volátil, de un éter glicidílico con la estructura



o un polímero con una cadena esquelética conteniendo unidades repetidas representadas por la fórmula

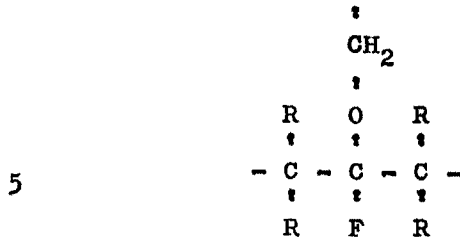


321170



24 DIC

en donde Y es el radical

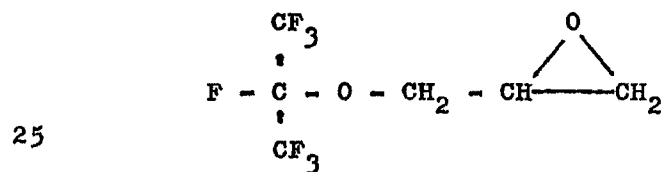


10 fijado a la cadena por su grupo metilo, siendo las R's arriba citadas hidrógeno, halógeno, y grupos alifáticos substituídos o no substituídos, siendo por lo menos dos de las R's flúor.

37.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por que el agente de la reivindicación 36 en la forma de una emulsión en agua.

15 38.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado porque el agente de la reivindicación 36 en la forma de una solución en un solvente orgánico.

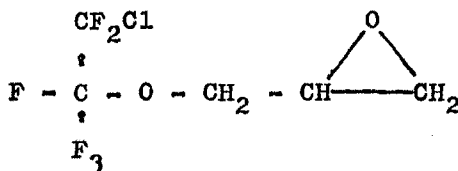
20 39.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el agente de cualquiera de las reivindicaciones 36 a 38, en donde el éter glicidílico es



o un polímero preparado de dicho éter.

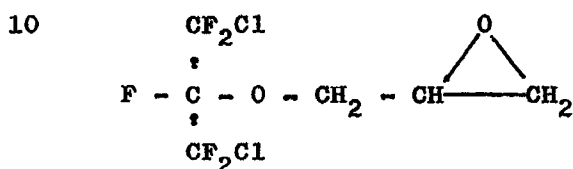
30 40.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el agente de cualesquiera de las reivindicaciones 36 a 38, en donde el éter glicidílico es

321170



5 o un polímero preparado de dicho éter.

41.- Procedimiento para la preparación de éteres glicidílicos fluorinados, caracterizado por el agente de cualesquiera de las reivindicaciones 36 a 38, en donde el éter glicidílico es



o un polímero preparado de dicho éter.

15 42.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETTERES GLICIDILICOS FLUORINADOS.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede y se reivindica en su Nota.

20 Esta memoria consta de treinta y cinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Diciembre de 1.965

ALLEN GENE PITTMAN y

WILLIAM LINGEL WASLEY

P. A.
 ERNESTO BOTELLA MONTOYA
 P. P.