



P.- 31.676

U.S. Serial Nº 456542

325828

325828

4 MAY. 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E DE I N V E N C I O N

formulada el 22 de Abril de 1.966

con el núm. 325.828

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA TRATAR ARTICULOS DOMESTICOS Y DE VESTIR"

La presente invención se refiere a un método nuevo para tratar artículos de ajuar. Más particularmente esta invención se refiere a un método para proporcionar a los artículos de ajuar y ropaje una repelencia al agua y a la grasa, una resistencia a las manchas de naturaleza acuosa y grasa y una resistencia al ensuciamiento por partículas de suciedad mientras que al mismo tiempo los limpia.

Todos los materiales de la técnica anterior para producir la repelencia al agua o la resistencia a las

325828



4 MAY 1958

manchas de origen acuoso o graso, son materiales industria-  
les vendidos para su aplicación en fábrica por los fabri-  
cantes de textiles o por los terminadores de textiles. Ade-  
más, todos estos materiales de la técnica anterior fallan  
5 al tratar de proporcionar una resistencia al ensuciamiento  
por partículas de suciedad y casi ninguno o ninguno de es-  
tos materiales son apropiados para el uso doméstico.

Inesperadamente ha sido ahora descubierto que se  
puede fácil y convenientemente comunicar en casa, a los ar-  
tículos de ajuar y de ropaje las deseadas propiedades de  
10 duración en uso, repelencia al agua, repelencia a la grasa,  
resistencia a manchas de origen acuoso, resistencia a man-  
chas de origen graso, resistencia al ensuciamiento por par-  
tículas de suciedad y mayor facilidad para el subsiguiente  
15 lavado y planchado, lavando estos artículos y tratándolos  
al mismo tiempo con una solución diluída de una composi-  
ción substantiva que contiene hidrocarburos fluorados o  
fluorocarbonos y secando después los artículos así trata-  
dos. En lo que sigue y por razones de brevedad, la denomi-  
20 nación fluorocarbonos se usará para designar los hidrocar-  
buros fluorados.

En contraste con los métodos industriales relati-  
vamente inflexibles de una producción a alta velocidad, de  
miles demetros de tejido por hora, los métodos que son usa-  
25 dos en la presente invención son significativamente diferen-  
tes. En el lavado convencional doméstico, que es el método  
empleado en la presente invención, el método es flexible y  
por lo tanto no es necesario un control cuidadoso del tiem-  
po, temperatura, cantidades de materiales, instrumentos es-  
30 peciales ni operarios entrenados especialmente. Además, el

325828



método no utiliza composiciones que sean corrosivas para el metal, la tela y la piel, ni que sean tóxicas o que produzcan olores ofensivos.

5 Es esencial en la presente invención que las composiciones que contienen hidrocarburos fluorados sean substantivas y capaces de ser usadas en soluciones diluídas. Las composiciones substantivas diluídas permiten el completo agotamiento de la composición desde el baño sobre el artículo de ajuar, dejando un baño que está esencialmente libre de la composición de tratamiento. Además, las composiciones de tratamiento deben ser adaptables para que puedan ser fijadas sobre las fibras del artículo de ajuar por medio de una variedad amplia de temperaturas de secado, es decir, como las que se encuentran en el secado al aire libre, en una secadora de ropa calentada, en el planchado, en el tratamiento con vapor de agua, y en otras técnicas de secado similares. Las composiciones de tratamiento también deben ser capaces de poder ser usadas en una variedad amplia de artículos de ajuar hechos de diversas fibras naturales o artificiales y mezclas de ambas, que pueden haber sido sometidos a otros tratamientos químicos previos, y tanto si dichos artículos son lavados individualmente o juntos. Se podrá ver que las composiciones que tienen estas propiedades permiten lo siguiente:

- 25 (1) el uso de soluciones diluídas relativamente baratas;
- (2) agotamiento de la composición desde el baño sobre el tejido;
- (3) el uso de métodos convencionales de lavado doméstico para comunicar a los artículos de ajuar las pro-
- 30

325828

4 MAY



5      piedades deseadas de repelencia al agua, repelencia a las  
grasas, resistencia a las manchas de origen acuoso, resis-  
tencia a las manchas de origen graso, resistencia al ensu-  
ciamiento por partículas de suciedad y una mayor facilidad  
para el subsiguiente lavado y planchado, así como una ma-  
yor duración en uso.

10      Las composiciones usadas en la presente invención  
pueden ser utilizadas en baños que también contienen uno o  
más de otros aditamentos, tales como suavizadores de teji-  
dos, agentes antiestáticos, almidones y otros auxiliares  
usuales del lavado, siempre que éstos no interfieran con  
la obtención de las propiedades deseadas. Todas las compo-  
siciones de la presente invención proporcionarán las ca-  
racterísticas descritas arriba, pero también se ha encon-  
15      trado que muchas de las composiciones también proporciona-  
rán a los tejidos una resistencia a las arrugas, retención  
de la forma, y las llamadas "propiedades de lavar y usar",  
tan conocidas ahora.

20      Aunque generalmente el agente de terminación o  
composiciones sustantivas que contienen hidrocarburos fluo-  
rados descritos en lo que sigue, se emplean en el ciclo de  
enjuague de una operación de lavado que consiste general-  
mente en un ciclo de lavado y un ciclo de enjuague, es tam-  
bién posible emplear estos agentes de terminación en el ci-  
25      clo de lavado cuando se usan composiciones detergentes com-  
patibles. Preferiblemente, sin embargo, las composiciones  
serán usadas en el ciclo de enjuague último para así obte-  
ner un máximo de eficiencia.

30      El método de lavado de la presente invención pre-  
feriblemente consiste en un ciclo de lavado donde los artícu

325828



5 los de ajuar son mojados, agitados en presencia de una composición detergente y escurridos y, por lo menos, en un ciclo de enjuague usando agua substancialmente libre de detergente en donde una composición substantiva conteniendo fluc  
carbono está presente por lo menos durante parte del proce-  
so de lavado. Opcionalmente, en el caso de artículos de -  
ajuar blancos se puede emplear el blanqueo en una forma -  
convencional.

10 Las composiciones detergentes que pueden ser em-  
pleadas en la presente invención son cualquiera de las com-  
posiciones comunes detergentes aniónicas, no iónicas y ca-  
tiónicas bien conocidas en el hogar, que contienen usual-  
mente materiales mejorados de la detergencia y otros mate-  
riales coadyuvantes. Por lo tanto, se pueden usar detergen-  
tes aniónicos tales como las sales de sodio o de potasio de  
15 uno o más ácidos grasos, es decir, la tradicional pastilla  
de jabón, escamas de jabón, o jabón líquido o las más mo-  
dernas mezclas de detergentes que comprenden los detergen-  
tes sintéticos sulfatados y/o sulfanados, con o sin materia-  
les mejoradores de detergencia, ablandadores de agua, agen-  
tes para evitar la nueva deposición de la suciedad, blanquea  
20 dores ópticos, materiales mejoradores de detergencia o ex-  
tendedores, perfume y otros similares. Estos detergentes  
aniónicos generalmente tienen de 8 a 26, y usualmente de la  
25 12 a 22 átomos de carbono en la molécula. Además, los jabo-  
nes son generalmente las sales solubles en agua de ácidos  
grasos superiores o de ácidos de colofonia y son usualmen-  
te derivados de las grasas, aceites y ceras de origen ani-  
mal, vegetal o marino, como por ejemplo, sebo, aceite de co-  
30 co, aceite de resina o de fall, etc., aunque por supuesto,



estos ácidos carboxílicos pueden ser también preparados sintéticamente, tal como por medio de la oxidación de hidrocarburos apropiados.

5 Los compuestos detergentes sulfatados y sulfonados que pueden ser empleados son bien conocidos en la técnica y pueden ser preparados a partir de materiales orgánicos apropiados que son aplicables a la sulfonación ("la verdadera sulfonación y/o sulfatación") incluyendo los aceites grasos, los ácidos grasos insaturados, los aceites minerales, los ésteres parciales y de ácidos grasos compuestos alcohólicos, compuestos aromáticos y compuestos aromáticos alcoholados, alcoholes, olefinas, etc. De la gran variedad de sulfatos y sulfonatos apropiados como ingredientes activos en las composiciones detergentes, se prefiere  
10 usar los sulfatos y sulfonatos alifáticos de 8 a 22 átomos de carbono y los sulfonatos alcohol-aromáticos.  
15

Los de sulfonatos alcohol-aromáticos detergentes a que se hace referencia pueden ser de estructura mononuclear o polinuclear. Más particularmente, el núcleo aromático puede ser derivado del benceno, tolueno, xileno, fenol, cresoles, éteres de fenólicos, naftaleno, derivados  
20 de los núcleos de fenantreno, etc. También se ha encontrado que el grupo de alcoholilo puede variar similarmente. Por lo tanto, por ejemplo, el grupo alcoholilo puede ser de cadena recta o ramificada y puede consistir en radicales tales como dodecilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, cerilo,  
25 alcoholos mixtos derivados de materiales grasos, olefinas de cera de parafina craqueada, y polímeros de mono olefinas inferiores, etc. Aunque el número de grupos de ácido sulfónico presentes en el núcleo puede variar, es usual  
30

325828

4 M



que haya presente solamente uno de dichos grupos para conservar tanto como sea posible un equilibrio entre las porciones hidrófilas e hidrófobas de la molécula.

5                   Dentro del alcance de los términos "tensiactivo sulfatado" o "compuestos alifáticos sulfonados" se hallan los ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes polivalentes no completamente esterificados con ácidos grasos superiores, como, por ejemplo, el monosulfato de monoglicérido de aceite de coco, el monosulfato de diglicérido de sebo; 10 los sulfatos de alcohol puros o mixtos de cadena larga, como por ejemplo el sulfato de laurilo, el sulfato de cetilo, los ésteres de ácidos grasos superiores hidroxisulfonados como por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos superiores de ácidos alcohol sulfónicos de peso molecular 15 bajo, como por ejemplo, el éster del ácido oleico del ácido isetiónico; los ácidos grasos de los sulfatos de etanolamida; las amidas de ácidos grasos de los ácidos aminoalcohol sulfónicos, por ejemplo, la amida láurica de taurina y similares.

20                   Detergentes catiónicos típicos que pueden ser empleados son los compuestos de amonio cuaternario de alcohol de cadena larga, como por ejemplo, las sales de amonio cuaternario de cetilo. Dentro de este grupo se incluyen aquellas sales en las que el átomo de nitrógeno puede 25 ser parte de una cadena abierta o de una estructura heterocíclica, tal como el cloruro de cetil-trimetil amonio y el cloruro de cetil piridinio. Otro agente catiónico equivalente es el producto de dietileno amino etiloleil amida.

30                   Los agentes no iónicos son también bien conocidos en la técnica incluyendo los éteres polioxietilénicos

325828

4



de cuerpos hidroxialcohol aromáticos (por ejemplo, los polioxietileno fenoles alcoholados y los éteres polioxietilénicos de alcoholes alifáticos de cadena larga.

5 Los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos son comúnmente usados en forma de sus sales solubles en agua. Para los compuestos aniónicos sintéticos, se prefieren las sales de metales alcalinos (por ejemplo, de sodio y potasio) y las sales de amonio, aunque si se desea, se pueden usar también como sales de aminas, alcohololaminas y metales alcalino-térreos (por ejemplo, calcio y magnesio). Para los agentes catiónicos las sales cloruro, sulfato, acetato, y otras similares, pueden ser empleadas satisfactoriamente.

10

15 La concentración de estos ingredientes activos y sus mezclas en las composiciones detergentes varía ampliamente, según el campo de aplicación considerado. Por lo tanto, en lo que respecta a jabones caseros en forma de partículas, la composición puede consistir en un jabón prácticamente puro con muy poco agente mejorador de detergencia o casi nada, mientras que otros tipos de jabones en polvo -

20 pueden contener una cantidad substancial de agentes mejorados de detergencia, tales como carbonato sódico, fosfatos, bórax, etc., junto con el jabón. Los detergentes sintéticos concebidos para la limpieza doméstica e industrial, contienen, generalmente un 5% y, preferiblemente, en peso un 10%

25 de ingrediente activo, con relación total de sólidos. Las composiciones con concentraciones muy altas de un ingrediente activo sintético del orden de hasta alrededor de un 90% son preparadas generalmente para usos especiales. Sin embargo, con composiciones que contienen agentes mejoradores de

30

325828

4 MA



5 detergencia, se prefiere usar un contenido de ingredien-  
te activo en una concentración de 10 a 50%. El resto de la  
composición comprende, generalmente sales inórganicas ta-  
les como sulfato de sodio, cloruro de sodio, fosfatos,  
carbonatos, etc.

10 Si se desea, se pueden usar en esta invención,  
para proporcionar otros beneficios auxiliares coadyuvan-  
tes del lavado compatibles, tales como almidones, compo-  
siciones azuleantes, suavizadores y blanqueadores ópti-  
cos.

15 Aunque es bien conocido que en la aplicación  
usual en las fábricas textiles de agentes repelentes al  
agua y a la grasa, los tejidos que están siendo tratados  
deben estar absolutamente libres de detergentes, sales,  
agentes humectantes y otros materiales hidrófilos sueltos,  
se ha encontrado inesperadamente en el método de la presen-  
te invención que con el uso de compuestos substantivos de  
hidrocarburos fluorados los artículos domésticos que con-  
tienen una cantidad normal de detergentes, sales, agentes  
20 humectantes y material hidrófilo suelto, pueden ser provis-  
tos en el proceso de lavado, de un alto grado de repelen-  
cia al agua y al aceite, de resistencia a las manchas de  
origen graso y acuoso y al ensuciamiento por partículas de  
suciedad.

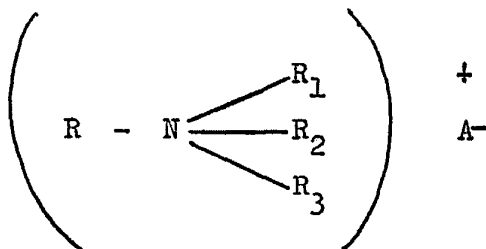
25 Las composiciones substantivas que contienen hi-  
drocarburos fluorados a las que se hace referencia aquí  
son composiciones que contienen un radical de hidrocarburo  
fluorado unido a un núcleo susbtantivo. El radical de hidro-  
carburo fluorado debe ser derivado de un compuesto que ten-  
ga un grupo funcional reactivo y los compuestos usados co-  
30



5 no materias primas de partida para su preparación, pueden  
 ser seleccionadas de los ácidos de fluoro, alcoholes, al-  
 dehidros, cetonas, ésteres, cloruros, isocianatos, cetonas,  
 aminas y amidas. Los radicales de hidrocarburo fluorado  
 también deben tener una longitud de cadena de por lo menos  
 cuatro átomos de carbono y, preferiblemente, más de seis  
 átomos de carbono. Substancialmente todos y, preferiblemen-  
 te, un 70% por lo menos de los átomos de hidrógeno deben  
 haber sido reemplazados por átomos defluor. El núcleo subs-  
 10 tantivo deber ser una porción que tenga afinidad por los  
 tejidos textiles. Son típicos de porciones los óxidos de  
 metales trivalentes, los compuestos de amonio cuaternario  
 derivados de las bases de nitrógeno y fosfina, compuestos  
 amídicos de amonio cuaternario, sales de metales pesados,  
 15 resinas catiónicas, compuestos de aziridinilo, óxidos me-  
 tállicos coloidales y similares.

Cuando la composición que contiene hidrocarburos  
 fluorados se desea usar, no contiene un núcleo substantivo,  
 la composición puede hacerse substantiva mezclándola con  
 20 compuestos de amonio cuaternario, resinas catiónicas o sa-  
 les polivalentes de ácidos débiles, seleccionados.

Los compuestos de amonio cuaternario empleados  
 para proporcionar composiciones substantivas que contienen  
 hidrocarburos fluorados, pueden ser aquellos que tengan una  
 25 composición correspondiente a la fórmula,



325828



5 en donde R es un radical alquilo o arilo de  $C_6-C_{22}$  y preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ ;  $R_1$  es un radical alquilo de  $C_1-C_{22}$  y preferiblemente  $C_{18}$ ,  $R_2$  es lo mismo que  $R_1$  o un radical de polioxialquilano;  $R_3$  es H o un radical alquilo o arilo de  $C_1 - C_{22}$  átomos de carbono que también pueden contener otros susbtituyentes secundarios; y  $A^-$  es un ión seleccionado del grupo que consta de halógenos, acetato, formiato, lactato, etosulfato y otros aniones monovalentes. Compuestos típicos de esta fórmula son el cloruro de dietearil dimetil amonio, el cloruro de cetil-esteariledimetil amonio, el etosulfato de dietearil dimetil amonio, el dihidróxido de cloruro de dihidroxi-isopropil-metil sebo hidrogenado amonio, el cloruro de octilfenoxietoxibutil dimetil amonio, el cloruro de octilfenoxietoxi metil bencildimetil amonio, el bromuro de dilauril dimetil amonio, el bromuro de cetil piridinio, el cloruro de octadecil trimetil amonio, el sulfato de hexadecil dimetil amonio y otros tensio-activos catiónicos similares.

10

15

Las resinas catiónicas que pueden ser empleadas para proporcionar composiciones substantivas que contienen hidrocarburos fluorados están caracterizadas por una fuerte afinidad con las superficies aniónicas, son solubles en agua y contienen por lo menos un átomo de nitrógeno básico. Pueden ser usados todos los polímeros catiónicos con un átomo básico seleccionado de N y P que son solubles en un solvente seleccionado del grupo que consta de agua y soluciones acuosas de ácido. Ejemplos típicos de tales resinas son las resinas de guanidina-formaldehído, las polietileno iminas, el óxido de trisaziridinil-fosfina, el coloide ácido de melamina-formaldehído, las resinas de diclandiamida-

20

25

30



325828

4 MA

5 formaldehído, el almidón catiónico, los productos coordi-  
nados de poliamina-cobre, las resinas de urea-amina-formal-  
dehído y las resinas naturales catiónicas, como por ejem-  
plo las proteínas tales como la gelatina, la cola y la qui-  
tina desacilada.

10 Las sales de metales polivalentes de ácidos dé-  
biles que pueden ser empleadas para proporcionar composi-  
ciones substantivas que contienen hidrocarburos fluorados  
son sales de ácidos débiles que tienen una constante de ioni-  
zación de  $1 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^{-10}$ . Preferiblemente, son emplea-  
das las sales de metales di- tri- y tetravalentes, tales co-  
mo el zirconio, aluminio, zinc, cobre, cobalto y cromo y,  
más preferiblemente, las sales de zirconio y aluminio. Ejem-  
plos típicos de sales de aluminio y zirconio que son emplea-  
das en la presente invención son el formiato de aluminio,  
15 el acetado de aluminio, el lactato de aluminio, el clorohi-  
dróxido de aluminio, el acetato de zirconio, el oxiclóru-  
ro de zirconio, el clorohidróxido de zirconio y el glicolato  
de zirconio.

20 Una clase de compuesto de hidrocarburos fluorados  
útil en la preparación de los compuestos substantivos de  
hidrocarburos fluorados de la presente invención son los  
ácidos carboxílicos altamente fluorados que tienen la fór-  
mula  $[Z] \text{COOH}$  en donde la Z es un radical de fluocarbono  
25 que contiene por lo menos 3 átomos de carbono y preferible-  
mente de 7 a 17 átomos de carbono en donde substancialmente  
todos y preferiblemente por lo menos un 70% de los átomos  
de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor y  
el radical hidrocarburo no contiene grupos hidrófilos. Al-  
30 gunos ácidos substancialmente fluorados son conocidos en la



325828

técnica y, generalmente, tienen una larga cadena alifática saturada dentro del margen de 6 a 18 y, preferiblemente, de 8 a 12 átomos de carbono, en la que por lo menos la cantidad mayor y preferiblemente por lo menos un 70% de los átomos de hidrógeno reemplazables unidos a átomos de carbono, han sido reemplazados por átomos de fluor y el carbono final es  $\text{CHF}_2$  y preferiblemente  $\text{CF}_3$ .

Con más preferencia los fluoroácidos empleados son aquellos que tienen la fórmula  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$  en donde n es un entero en el margen de 3 a 17 y preferiblemente de 7 a 11. Ejemplos de los mismos son ácidos perfluoro octa-noico, caprílicos, cáprico, láurico, mirístico, trideca-noico, palmítico y esteárico. Estos materiales perfluora-dos pueden contener mezclas de longitudes de cadena varia-bles dependiendo de su método de fabricación, y el uso de estas mezclas es usualmente económico y se encuentra dentro del alcance de la invención.

Los 'ácidos fluorados de longitud de cadena co-rrespondiente que tienen un número menor de átomos de hi-drógeno unidos a los carbonos pueden ser también empleados y son conocidos en la técnica. Ejemplos de éstos son los ácidos fluorados en los que uno o dos átomos de hidrógeno están unidos a átomos de carbono, tales como los átomos de carbono alfa, beta o gamma, o los carbonos finales del grupo carboxílico. Incluidos en los mismos están los com-puestos de fórmula  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ , tales como el ácido 7-hi-dro perfluoro heptanoico, el ácido 9-hidro perfluoro noa-nóico, el ácido 11-hidro perfluoro undecilénico y otros ácidos similares como se describen arriba, Ejemplos de los fluoroácidos con hidrogenos intermedios en la cadena son los



ácidos 1, 2 ó 3 hidro perfluoro hexanoico, octanoico, nonoico y decanoico; ácidos 1,1 di-hidro perfluoro octanoico y decanoico; y ácidos 1,2 di-hidro perfluoro hexanoico, octanoico y decanoico. La cadena lífatíca fluorada puede estar  
5 sustituida por otros sustituyentes que son inertes o que no afectan en esencia adversamente a las propiedades deseadas y en particular a la repelencia a la grasa, agua y suciedad.

Otros materiales útiles en la preparación de composiciones sustantivas de fluocarbono son los perfluoro ácidos que tienen una cantidad menor de cloruro sustituida en  
10 los mismos, tal como en los átomos de carbono alfa, beta, intermedios o finales. Ejemplos de éstos son los mismos ácidos descritos arriba en los que una cantidad mínima de los sustituyentes de hidrógeno están reemplazados por átomos de  
15 cloro, como por ejemplo, los ácidos 8-cloro perfluoro octanoico y 7-cloro perfluoro heptanoico; y los ácidos 1, 2 ó 3 cloro perfluoro octanoico, 1,1 dicloro o 1,2 dicloro perfluoro octanoico y decanoico, y otros similares, Además de los ácidos fluorados conocidos de la técnica anterior que  
20 pueden ser empleados, es también posible utilizar ácidos fluorados carboxílicos que contienen sustituyentes aromáticos. Ejemplos típicos de estos ácidos son el ácido perfluoro benzoico y el ácido para pentadecil fluoro octa-benzoico.

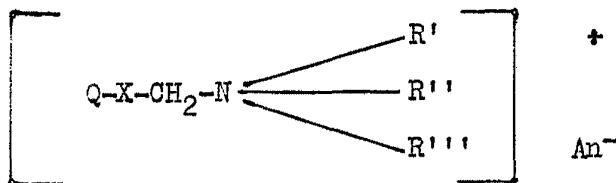
Aunque la descripción arriba expuesta se ha referido específicamente a la funcionalidad carboxílica de ciertos compuestos, se debe entender que radicales de compuestos fluorados análogos pueden estar unidos a otros grupos reactivos, tales como alcoholes, aldehidos, cetonas, ésteres, cloruros, isocianatos, cetenas, aminas y amidas.

30 Algunos de los compuestos sustantivos de fluocar-

325828



bono que pueden ser usados en la presente invención son:  
 1. Compuestos de perfluoroalkanamidometilo-amonio cuaternario solubles en agua con una composición correspondiente a la fórmula:



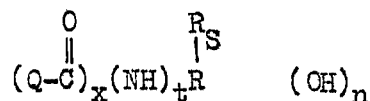
5 en la que X es  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-NH-}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ , y  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$ , R', R'' y R''' son grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono de los cuales 2 átomos de carbono adyacentes forman con nitrógeno un grupo heterocíclico de 5 ó 6 átomos de carbono, o en la que R', R'' y R''' pueden ser grupos aromáticos. R', R'' y  
 10 R''' pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo o grupos aromáticos o dos de R', R'' y R''' pueden ser grupos alquilo o cicloalquilo y el otro puede ser un grupo aromático; y Q es un radical alifático de 3 a 21 átomos de carbono y de siete a cuarenta y tres átomos de hidrógeno de  
 15 los cuales átomos de hidrógeno por lo menos un 70% está reemplazado por átomos de fluor y el grupo del carbono final es  $\text{CHF}_2$  o  $\text{CF}_3$ .

2. Perfluoroalkanamidas de metilol tales como los sólidos de cera, insolubles en agua y solubles en alcohol, que comprenden por lo menos un derivado de metilol de perfluoroalkanamida, la parte de perfluoro de la perfluoroalkanamida  
 20 tiene de 3 a 21 átomos de carbono y los grupos finales de dicha parte de perfluoro están seleccionados de  $\text{CHF}_2$  y  $\text{CF}_3$ .



2. Perfluoroalkanamidas de metilol tales como los ácidos de cera, insolubles en agua y solubles en alcohol, que comprenden por lo menos un derivado de metilol de perfluoroalkanamida, la parte de perfluoro de la perfluoroalkanamida tiene de 3 a 21 átomos de carbono y los grupos finales de dicha parte de perfluoro están seleccionados de  $\text{CHF}_2$  y  $\text{CF}_3$ .

3. Compuestos aminohidroxi aromáticos hidroximetilados y fluoroacilados, tales como el compuesto perfluoroacilaminohidroxi aromático que tiene una composición correspondiente a la fórmula

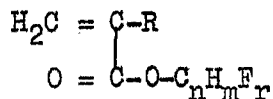


en donde R es el núcleo de un compuesto aminohidroxi aromático de un solo anillo, dos anillos condensador o tres anillos condensados y, por lo menos, dos hidrógenos activos; R' es hidrógeno o alquilo de uno a cinco átomos de carbono; Q es un grupo alquilo de 3 a 21 átomos de carbono en el que por lo menos un 70 % de los 5 a 81 átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor; n es 1 ó 2; t es 1 ó 2; x es lo mismo que t; s es un entero de 6, 8 ó 10  $-(n + t)$ .

4. Composiciones que contienen mezclas de:

a) copolímeros de fluocarbono reactivos o no reactivos, termoplásticos, tales como un copolímero de por lo menos un monómero de acrilato de perfluoroalquilo y por lo menos un monómero copolimerizable con el perfluoroalquiloacrilato en donde el monómero de acrilato de perfluoroalquiloa tiene una composición correspondiente a la fórmula:

325828

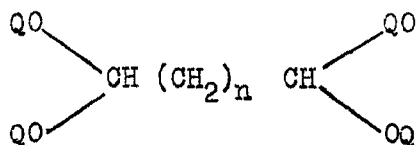


en donde F es fluor, n es de 4 a 22, m es de 0,1 n a 0,25 n, r es de 0,9 n a 0,75 n, y el grupo final de  $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_r$  es  $\text{CHF}_2$  o  $\text{CF}_3$  y cuando R es  $\text{CH}_3$  el grupo final de  $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_r$  es  $\text{CHF}_2$ ; y

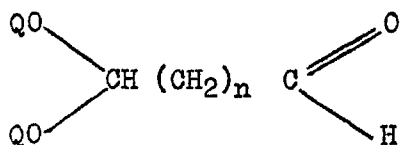
5 b) un compuesto de amonio cuaternario, una resina catiónica o sales de metales polivalentes de ácidos débiles.

5. Composiciones que contienen una mezcla de:

a) fluoroalquilacetales de dialdehidos, tales como los perfluoroalquilacetales de dialdehidos que tienen una composición correspondiente a las fórmulas:



y



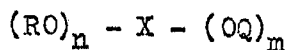
10 en donde Q es un grupo alquilo de 3 a 22 átomos de carbono, con un grupo final  $\text{CHF}_2$  ó un grupo final  $\text{CF}_3$ , y por lo menos un 70 % de átomos de hidrógeno del grupo alquilo del alcohol padre original está reemplazado por átomos de fluor, y la

15 22; y

b) un compuesto de amonio cuaternario, una resina catiónica o sales de metales polivalentes de ácidos débiles

6. Composiciones que contienen una mezcla de:

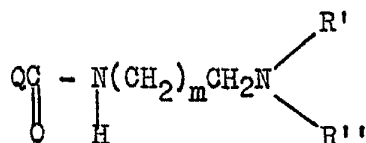
20 a) ortoésteres de silicato y titanato tales como los sólidos de cera que tienen una composición correspondiente a la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, Q es el grupo alquilo fluorado de un alcohol alifático de 1 a 21 átomos de carbono y de tres a cuarenta y cinco átomos de hidrógeno, de los cuales por lo menos un 70 % ha sido reemplazado por fluor y el grupo final está seleccionado de  $CHF_2$  y  $CF_3$ ; n es de 0 a 3; m es de 4 a 1; y x es Si ó Ti; y

b) un compuesto de amonio cuaternario, una resina catiónica o sales de metales polivalentes de ácidos débiles.

7. Los derivados de amonio cuaternario de ácidos carboxílicos altamente fluorados tales como los derivados de aminoalquilamido de ácidos carboxílicos alifáticos altamente fluorados que tienen composiciones correspondientes a la fórmula:

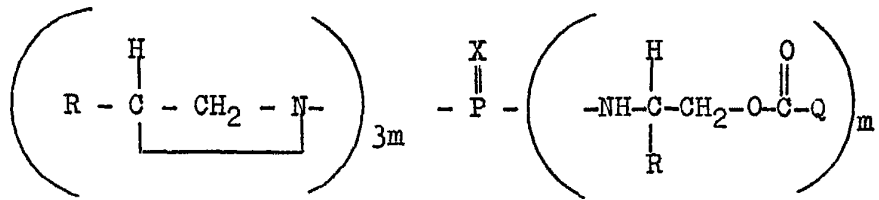


en donde Q es un radical de hidrocarburo de 3 a 21 átomos de carbono y de siete a cuarenta y tres átomos de hidrógeno de cuyos átomos de hidrógeno por lo menos un 70 a un 100 % han sido reemplazados con átomos de fluor y por lo menos dos átomos de fluor están unidos al átomo de carbono final; R' y R'' son el mismo o diferente grupo alquilo teniendo de uno a seis átomos de carbono.

8. Un derivado fluorácido de óxidos y sulfuros de triaziridinil fosfina tales como los derivados de ácido perfluoroalkanoico del óxido y sulfuro de aziridinil fosfina que tienen una composición correspondiente a la fórmula:

25

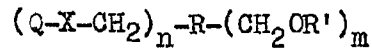
325828



en donde R es hidrógeno CH<sub>3</sub>, N es nitrógeno, P es fósforo, X es oxígeno o azufre, m es 1, 2 ó 3, Q es el grupo alquilo de un ácido alcanoico que tiene de cuatro a veinte y dos átomos de carbono que tiene un grupo final CF<sub>3</sub> y de 75 a 100 % de los hidrógenos distintos del carboxílico hidrógeno, reemplazados por átomos de fluor.

9. Composiciones que contienen una mezcla de:

a) derivados de fluoralkilo de compuestos de aminoaldehydos tales como las bases nitrogenadas heterocíclicas de composiciones correspondientes a la fórmula:

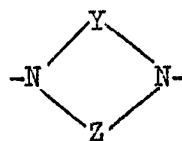


en donde Q es un grupo de fluoralkilo de cuatro a doce (inclusive) átomos de carbono en el que por lo menos de un 70 a un 100 % de (2n+1) los átomos de hidrógeno (n es de 4 a 12) han sido reemplazados por átomos de fluor y por lo menos dos y preferiblemente tres átomos de fluor están unidos a los átomos de carbono finales u omega;

X es O

-C-NH- ó -O-, R' es hidrógeno, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-; m es de uno a cinco dependiendo de la funcionabilidad del resto amídico; n es por lo menos 1; (m+n) es de dos a seis inclusive, R es un radical divalente seleccionado del grupo

Ureas Monocíclicas



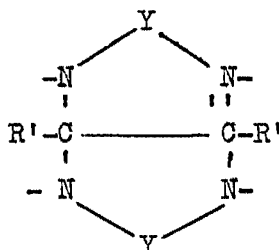
en donde Y es C=O, C=NH, C=S, y Z es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,



$-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{N}}$ ,  $-\text{CH}_2$ , y  $\text{R}'$  tiene la significación dada

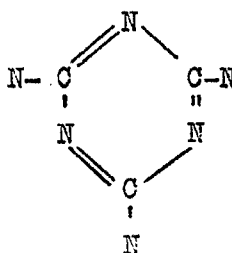
aquí anteriormente.

Ureas Diheterocíclicas

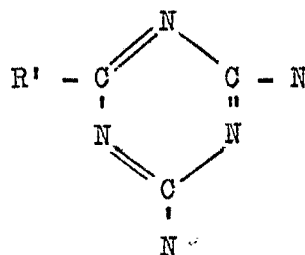


en donde Y y  $\text{R}'$  tienen la significación dada aquí anteriormente,

Triazinas



Guanaminas



5 y etilenurea, propilenurea, uron, triazonas, acetilendiurea, dimetil-acetilen diurea, melamina y acetoguanamina; y

b) un compuesto de amonio cuaternario, una resina catiónica o sales de metales polivalentes de ácidos débiles

10. Un producto de reacción hidro-oleofóbico preparado a partir de un óxido inorgánico hidrofílico catiónico, inso-



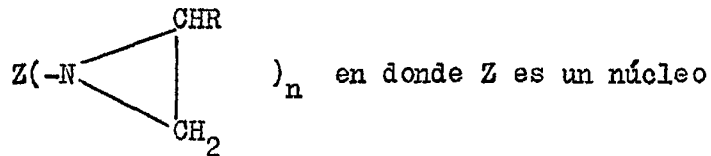
luble en agua, y un ácido perfluoro alifático monocarboxílico.

11. Una mezcla de un halohidrato de aluminio y un ácido superior sustancialmente fluorado.

5 12.- Una mezcla de sal de zirconio de un ácido débil y un ácido superior sustancialmente fluorado.

13. Una mezcla de un oxihaluro de zirconio y un ácido superior sustancialmente fluorado.

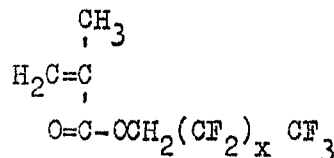
10 14. Una mezcla de un compuesto representado por la fórmula:



polivalente, R es un miembro del grupo que consta de átomos de hidrógeno, grupos alquilo y grupos arilo y n es un entero de 2 a 4 y un ácido superior sustancialmente fluorado.

15 15. Composiciones que contienen una mezcla de:

a) ésteres de ácido omega-fluoro metacrílico con una composición correspondiente a la fórmula

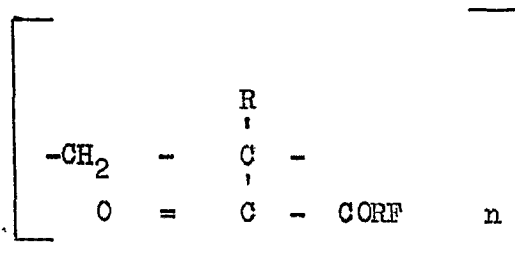


en donde F es fluor y x es de 1 a 20; y

20 b) un compuesto de amonio cuaternario, una resina catiónica o sales de metales polivalentes de ácidos débiles.

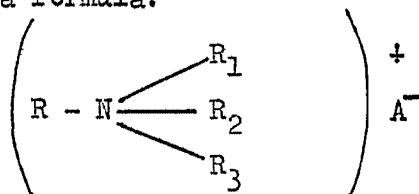
16. Una mezcla de una sal de metal polivalente de un ácido débil y un polímero en emulsión de base perfluoro acrílico representado por la fórmula:

325828

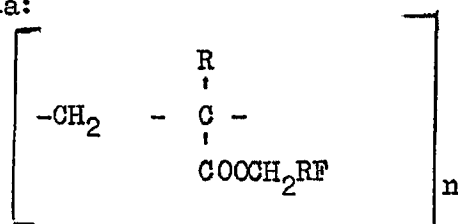


en donde R es H o CH<sub>3</sub>, RF es un radical fluoro alquilo, alcarilo o arilo y n es un entero de 10 a 1000 en el que sustancialmente todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor.

- 5 17.- Una mezcla de un tensioactivo catiónico representado por la fórmula:



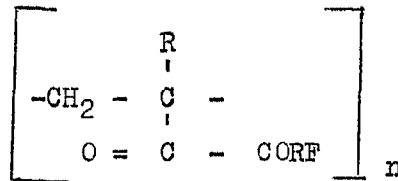
- 10 en donde R es un radical seleccionado del grupo que consta de alquilo y arilo con una longitud de cadena de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, R<sub>1</sub> es un radical alquilo de una longitud de cadena de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, R<sub>2</sub> es un radical seleccionado del grupo que consta de radicales alquilo de una longitud de cadena de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> o un polioxialkaleno, R<sub>3</sub> es un radical seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, alquilo y arilo, en donde los radicales alquilo y arilo tienen una longitud de cadena de grupo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> y A<sup>-</sup> es un ión seleccionado del grupo que consta de halógenos, acetato, formiato, lactato, etosulfato y otros iones monovalentes y un polímero en emulsión de base perfluoro acrílico representado por la
- 15 fórmula:
- 19





en donde R es H o CH<sub>3</sub>, RF<sub>n</sub> es un fluoro alquilo, alkarilo, o arilo y n es un entero de 10 a 1000, en el que por lo menos un 70% de los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor.

- 5 18. Una mezcla de una resina catiónica soluble en agua y un polímero en emulsión de base perfluoro acrílico, representado por la fórmula:



10 en donde R es H o CH<sub>3</sub>, RF es un radical fluoro alquilo, alkarilo o arilo y n es un entero de 10 a 1000 en el que sustancialmente todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor.

Al llevar a cabo la presente invención las composiciones químicas sustantivas de fluocarbono empleadas son generalmente empleadas a un nivel o concentración de 0.1 a 15 10% y preferiblemente de 0.1 a 1% en peso del tejido que se va a tratar. En la presente invención niveles mayores que el 10% en peso del tejido no son deseables, ya que estos niveles no proporcionan efectos beneficiosos adicionales y solamente aumentan el costo para el consumidor. A 20 niveles más bajos las propiedades deseadas no son obtenidas en un grado suficiente para proporcionar resultados aceptables.

Se hizo un número de evaluaciones en tejidos tratados con composiciones típicas como las descritas con anterioridad. Las muestras fueron evaluadas en relación con 25 su repelencia al agua, repelencia a la grasa y repelencia

325828



a la suciedad seca. El ensayo o prueba usada para la repelencia al agua fué el "Standard Test Method 22-1961" descrito en el 1962 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists".

5

La prueba usada para la repelencia a la grasa fué el "3M Oil Repellency Test" descrito en un boletín de la "Minnesota Mining and Manufacturing Company", St. Paul, Minnesota, titulado "3M Company, Chemical Division, Textile Chemicals, Appendix A Test Methods", páginas 1 y 2. La siguiente es la prueba de 3M de repelencia a la grasa.

10

La prueba 3M de repelencia a la grasa está basada en las diferentes propiedades de penetración de los hidrocarburos líquidos, aceite mineral ("Nujol") y n-heptano. Mezclas de estos líquidos son miscibles en todas proporciones y muestran propiedades de penetración proporcionales al contenido de n-heptano de la mezcla.

15

Los índices de evaluación de la repelencia a la grasa fueron escogidos para que correspondieran con los de la "A.A.T.C.C. Standard Spray Ratings" que están siendo usadas ahora para probar los acabados repelentes al agua. Las proporciones de Nujol-heptano para cada evaluación fueron seleccionadas para dar una resistencia a las manchas de grasa algo comparable a la resistencia a las manchas de origen acuoso correspondiente a cada una de las del "Standard Spray Test Ratings".

20

25



<u>Evaluación de la repelencia a la grasa.</u>	<u>% Heptano</u>	<u>% "Nujol"</u>
100+	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
50	0	100
0	-	Sin resistencia al "Nujol"

‡Porcentaje en volumen

Medida de la Repelencia a la Grasa

5 Para medir la repelencia a la grasa de un tejido tratado, muestras de tejido de 20 x 20 cm. fueron colocadas extendidas sobre una mesa usando varias pesas pequeñas para sostener los bordes en su lugar. Una gota de cada muestra de ensayo fué colocada suavemente sobre la superficie del tejido, preferiblemente en dos partes diferentes de la muestra de tejido. Las gotas se dejaron estar sin perturbación

10 durante tres (3) minutos. El aspecto de la grasa de ensayo fué observado sobre el tejido a través de la gota. El número correspondiente a la mezcla que contenía el porcentaje más alto de heptano que no penetró o mojó el tejido después de un contacto de 3 minutos fué considerado como índice de repelencia al aceite de la muestra. La división entre el fallo

15 o resistencia de mezclas sucesivas fué generalmente bastante brusca.

20 No ha sido reconocida prueba oficial alguna para ensuciar y ensayar artículos domésticos y el efecto de varios tratamientos, pero se ha encontrado que el procedimien-

325828



to indicado a continuación, empleando una suiedad normalizada, seca y sintética, descrito en lo que sigue da resultados comparables.

5 De quince a veinte muestras de 15 x 20 cm. (normalmente de algodón 80 x 80), incluyendo por lo menos un control no tratado, fueron volteadas durante treinta minutos con un 10% de suiedad con relación al peso del tejido.

10 La suiedad fué preparada por el método descrito por "salisbury y otros" en un artículo titulado "Soil Resistant Treatment of Fabrics", en la publicación "American Dyestuff Reporter" del 26 de Marzo de 1.956, página 199. La suiedad tenía la siguiente composición:

	<u>Material</u>	<u>% por peso</u>
	Musgo de pantano o turba	38
15	Cemento	17
	Arcilla de caolín, Peerless (R. T. Vanderbilt)	17
	Sílice de 74 micras de tamaño de grano (Davidson Chemical)	17
	Negro de horno Molacco (Benny & Smith Co.)	1.75
20	Oxido de hierro rojo (C. K. Williams Co.)	0.50
	Aceite mineral	8.75

25 Los ingredientes secos fueron mezclados concienzudamente, secados en un horno de convección de tiro forzado durante 8 horas a 50°C., después fueron molidos con bolas de cerámica durante 25 horas y almacenados en una bolsa de polietileno.



El volteo se llevó a cabo en un aparato "Five minute Homer Cleasser", de 5 litros de capacidad, a 44 r.p.m.; seis tapones del No. 8 de caucho de Neopreno fueron distribuidos entre las muestras para aumentar la acción mecánica. Al terminar el volteo las muestras fueron sacadas y cada una fué sacudida a mano de arriba a abajo quince veces para eliminar la suciedad de la superficie.

Las muestras fueron entonces cortadas en dos para producir dos piezas de 5 x 15 cm. La mitad fueron lavadas con 50 gramos de un detergente comercial, en un ciclo de algodón, con una carga de 5 libras en una máquina lavadora doméstica automática y, después, fueron colgadas a secar y ligeramente planchadas debajo de una tela de algodón limpia.

El grado de suciedad es determinado midiendo la reflexión de la luz con un medidor de reflexión Photovolt (Filtro tripe Azul). Se utiliza un promedio de seis lecturas por muestra.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la presente invención.

#### Ejemplo 1

Las siguientes composiciones sustantivas de fluorocarbonos fueron preparadas con un látex acrílico de perfluorosulfonamida y auxiliares sustantivos:

- a) 3 partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida  
 0.3 partes de cloruro de distearil-dimetilamonio  
 3.3 de sólidos totales
- b) 3 partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida

325828



7.5 partes de acetato de aluminio  
10.5 de sólidos totales

c) 3 partes de látex acrílico de perfluorosul-  
fonamida

5 7.5 partes de resina de dicianidamida-formal-  
dehido

10.5 de sólidos totales

Estas fueron dispersadas en agua para dar respectivamente un 0.33%, un 1.05% y un 1.05% de ingredientes activos en la dispersión. Por cada parte de tela de algodón, fueron usadas 10 partes de estas dispersiones en la fase de enjuague de un procedimiento de lavado en el que la tela fué primeramente lavada en un detergente comercial y después enjuagadas en un aparato "Launder-Ometer". El "Launder-Ometer" usado en todos los ejemplos era del tipo descrito en el 15 1962 Technical Manual of the American Assoc. of Textile Chemists and Colorists", Vol. 38, páginas B-51 y B-52. Las muestras fueron retiradas al final del agotamiento y secadas por tres procedimientos diferentes: a la temperatura ambiente durante 24 horas, ó a 149°C durante 5 minutos en 20 un horno de circulación de aire, o por planchado a mano a la temperatura para algodón de 204°C de la plancha eléctrica. Los resultados de repelencia a la grasa obtenidos fueron los siguientes:

<u>Composición</u>	<u>Secado</u>		
	<u>Temperatura Ambiente</u>	<u>5/149°C.</u>	<u>Planchado a 204°C.</u>
a.	50	50	80
b.	90	90	90
c.	80	90	90
Control no tratado	0	0	0



Los resultados muestran que una repelencia efectiva a la grasa fué comunicada a los tejidos de algodón por la composición sustantiva de fluorocarbono usando cualquiera de los tres procedimientos de secado.

Ejemplo 2

5                    Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con las siguientes composiciones sustantivas de fluorocarbono:

	d.	3	partes de látex acrílico perfluorosulfonamida
		0.3	partes de cloruro de dihidroxi-isopropil-metil sebo hidrogenado de amonio
		<u>          </u>	
10		3.3	de sólidos totales
	e.	3	partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida
		<u>7.5</u>	partes de clorohidróxido de aluminio
		10.5	partes de sólidos totales
	f.	3	partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida
15		<u>15</u>	partes acetato de aluminio
		18	partes de sólidos totales
	g.	3	partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida
		<u>7.5</u>	partes de resina de diciandiamida-HCHO
		10.5	partes de sólidos totales
20	h.	3	partes látex acrílico de perfluoro-sulfonamida
		0.3	partes etosulfato diestearil-dimetil-amonio
		<u>          </u>	
		3.3	partes de sólidos totales

25                    Estas fueron dispersadas en agua para dar respectivamente un 0.33%, un 1.05%, un 1.8%, un 1.05% y un 0.33% de ingredientes activos en la dispersión acuosa. Por cada parte de una tela de algodón, fueron usadas 10 partes de estas dis-

325828

4 MAY 1958

persiones en el "Launder-Ometer". Después del agotamiento, las muestras fueron retiradas y secadas al aire a la temperatura ambiente. Después, fueron planchadas a mano en la siguiente forma:

- 5                    N = sin planchado a mano  
                      L = planchado ligero  
                      M = planchado medio  
                      H = planchado intenso

10 Las muestras fueron entonces sometidas a ensayo para determinar su repelencia al agua y a la grasa. Los resultados son mostrados abajo:

	<u>Composición</u>				<u>Repelencia al Agua</u>				<u>Repelencia a la Grasa</u>			
	<u>N</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>H</u>
d.	50	50	50	70	90	80	90	90				
15 e.	50	50	50	70	70	70	70	70				
f.	50	50	70	70	100	100	90	90				
g.	50	50	50	70	80	90	90	80				
h.	50	50	70	70	70	80	90	90				
No tratada	0	0	0	0	0	0	0	0				

20 Los resultados muestran que cada una de las cinco composiciones sustantivas de fluocarbono producen repelencias efectivas bajo diversas condiciones de planchado.

### Ejemplo 3

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 usando la siguiente composición sustantiva de fluocarbono:



- i. 3 partes de un complejo Werner de cromo  
y ácido perfluoro-octanoico  
97 partes de agua

100 partes

5 Por cada pedazo de tela, se usaron 10 partes de esta solución para dar un 0.3% de sólidos totales en el baño de tratamiento. Los resultados son mostrados en la tabla indicada abajo.

	<u>Composición</u>	<u>Repelencia al Agua</u>				<u>Repelencia a la Grasa</u>			
		⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
		<u>N</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>H</u>
10	i.	70	80	70	80	70	70	80	70
	No tratada	0	0	0	0	0	0	0	0

⌘ se refiere al planchado a mano como se expone en el Ejemplo 2.

#### Ejemplo 4

15 Tejidos de algodón que habían sido lavados con un detergente sintético comercial que contenía alrededor de: 2,0% monoetanolamida láurica, 9,0% de alquilo-superior-bencenosulfonato sódico, 8,0% de (alcohol graso de coco), sulfato de sodio, 0,05% de tolueno-sulfonato-sodio, 6,5% pirofosfato de sodio, 48,0% tripolifosfato de sodio, 4,0% silicato de sodio, 3,5% carbonato de sodio, 12,0% sulfato de sodio, 0,5% carboximetilcelulosa de sodio y materiales auxiliares, fueron tratados en el ciclo de "enjuague" del "Launder-Ometer" con tres composiciones sustantivas de fluc

20 carbono. Los tejidos lavados fueron tratados hasta que contuvieron diferentes partes por millón (PPM) de detergente retenido. Las composiciones usadas como anteriormente fue-

25

325828



ron la a. del Ejemplo 1 y la d. y e. del Ejemplo 2. Las muestras fueron secadas durante 5 minutos a 149°C. Los resultados de los ensayos de repelencia al agua y a la grasa fueron los siguientes:

	<u>Composición</u>	<u>PPM de Detergente Retenido</u>	<u>Repelencia</u>	
			<u>Agua</u>	<u>Grasa</u>
5	a.	0	80	100
	a.	5	80	90
	a.	10	80	80
	a.	50	80	80
	aa	100	80	80
10	a.	1000	70	50
	d.	0	70	80
	d.	5	80	80
	d.	10	70	0
	d.	50	70	50
15	d.	100	70	50
	d.	1000	50	90
	e.	0	80	50
	e.	5	80	50
	e.	10	70	50
20	e.	50	70	0
	e.	100	70	80
	e.	1000	70	50

Estos resultados muestran que, incluso en tejidos escasamente enjuagados, las composiciones sustantivas de fluo-  
 25 carbono producen una repelencia efectiva.

Ejemplo 5

La composición sustantiva de fluocarbono a. del Ejemplo 4 fué mezclada nuevamente con los siguientes dife-

325828

rentes agentes auxiliares para así dar una concentración de un 1,5% de dicho agente en un baño de tratamiento.

- j. Acetato de aluminio más la composición a. del Ejemplo 1.
- k. Poli (acetato de vinilo) (almidón permanente) más la composición a. del Ejemplo 1.
- 5 l. Resina de urea-formaldehído-guanadina más la composición a. del Ejemplo 1.

Se llevó a cabo el procedimiento como en el Ejemplo 1 y las muestras fueron secadas a 149°C durante 5 minutos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Composición	Repelencia		
	Agua	Grasa	Suciedad Seca % de Reflexion
10 j.	70	90	51
k.	50	100	46
l.	50	50	48
No tratada y ensuciada	0	0	36
15 Control (no tratada y no ensuciada)	0	0	80

Las tres composiciones ternarias mejoraron la repelencia al agua y a la grasa y la resistencia al ensuciamiento por partículas de suciedad.

Ejemplo, 6

- 20 Las siguientes composiciones sustantivas ternarias que contenían 3 partes de látex acrílico de perfluorosulfonamida, 0,9 partes de alúmina coloidal y 0,3 partes de un compuesto seleccionado entre los m., n., o. y p. indicados a continuación, fueron diluídas, dispersadas y aplicadas
- 25 como en el Ejemplo 1 a tejidos de algodón en el "Launder-Ometer":

325828



- m. Clorohidróxido de aluminio
- n. Cloruro de distearil dimetil amonio
- o. Cloruro de octil fenoxietoxibencil dimetil amonio
- p. Gelatina

5 Las siguientes repelencias fueron encontradas después de un secado durante 5 minutos a 149°C.

Composición	Repelencia		
	Agua	Grasa	Suciedad Seca (% de Reflexión)
m.	80	80	57
10 n.	70	70	50
o.	50	50	61
p.	70	100	51
No tratada y ensuciada	0	0	27
15 Control (no tratada y no ensuciada)	0	0	80

Todas estas composiciones mejoraron las repelencias al agua y a la grasa y la resistencia al ensuciamiento por partículas de suciedad.

Ejemplo 7

20 Las siguientes composiciones sustantivas de fluorocarbono fueron usadas para tratar tejidos de algodón, en el "Lauder-Ometer", y secadas durante cinco minutos a 149°C:

- q. 1 parte de ácido perfluoro octanoico
- 0.5 partes de clorohidróxido de aluminio
- 1.5 partes de sólidos totales
- r. 1 Parte de ácido perfluoro octanoico
- 0.5 partes acetato de circonilo
- 1.5 partes de sólidos totales



- s. 1 parte de ácido perfluoro octanoico  
1 parte de acetato de aluminio  
 2 partes de sólidos totales
- t. 1 parte de ácido perfluoro octanoico  
 5 3 partes de óxido de tris-aziridinil fosfina  
 4 partes de sólidos totales

Estas fueron aplicadas en diluciones al 0,10%, 0,15%, 0,2% y 0,4 respectivamente. Las siguientes repelencias fueron obtenidas:

Composición	Repelencia		
	Agua	Grasa	Suciedad Seca (% de Reflexión)
q.	70	50-	54
r.	50	50-	59
s.	70	50	66
15 t.	50	50	46
No tratada y ensuciada	0	0	35
Control (no tratada y no ensuciada)	0	0	82

20 Todas estas composiciones mejoraron la repelencia al agua y a la grasa y la resistencia al ensuciamiento por partículas de suciedad.

#### Ejemplo 8

25 La composición sustantiva de fluocarbono consistente en acetato de perfluoro-octanamidometil-piridinio, fué aplicada en el "Lauder-Ometer" a concentraciones de 0,3, 0,6 y 0,9% y después secada. Los tejidos terminados tenían un índice de repelencia a la grasa de 90, 90 y 90, respectivamente.

#### Ejemplo 9

30 Una aplicación en el "Lauder-Ometer" a tejidos de

325828

4



algodón, de una composición sustantiva de fluocarbono en partículas, de ácido perfluoro octanoico hidrato de aluminio (u.) dió por resultado la siguiente repelencia a la suciedad seca (% de reflexión):

<u>Composición</u>	<u>Antes del lavado</u>	<u>Después del lavado</u>
No tratados y ensuciados	37	76
u. (tratados y ensuciados)	59	79

5 Los tejidos tratados con la composición u. no solamente resistieron al ensuciamiento, sino que también tenían la propiedad de recobrar su blancura original después de haber sido lavados.

Ejemplo 10

10 Un tejido de algodón con un terminado estabilizador de urea-formaldehido fué expuesto a una composición sustantiva de fluocarbono (v.) al 1 % y, a continuación, fué secado durante 5 minutos a 149°C. El fluocarbono era un bromuro de perfluoro-octanamidopropildietilamonio. Se  
15 obtuvieron las siguientes repelencias a la grasa y a la suciedad:

<u>Composición</u>	Repelencia a la Grasa.	Repelencia a la suciedad seca (% de Reflexión)	
		<u>Antes del lavado</u>	<u>Después del lavado</u>
No tratado	0	31	79
v.	100	55	80

20 El tejido tratado con la composición v. no solamente resistió al ensuciamiento sino que también tenía la propiedad de recobrar su blancura original después de haber sido lavado.



Ejemplo 11

Se lavó un tejido de algodón en el "Launder-Ometer" con un 0,5 % de un sistema detergente compatible no iónico que contenía un 45,6 % de tripolifosfato de sodio, un 45,6 % de asilicato de sodio, un 6,6 % de óxido de etileno-nonil fenol con 9,5 a 10 moles de óxido de etileno, un 1,76 % de carboximetilcelulosa de sodio (calidad LOD-du Pont), 0,044 % de abrillantadores ópticos y 1 % de una composición sustantiva de fluocarbono que comprendía una mezcla de un látex acrílico de perfluorosulfonamida y un cloruro de distearil dimetil amonio, en una proporción de 10:1 en peso. Después del lavado, enjuague y secado, el tejido mostró las siguientes repelencias: un índice de 50 para la grasa y un índice de 50 para rociado.

15

Ejemplo 12

Las siguientes composiciones sustantivas de fluocarbono son típicas de aquellas que pueden ser preparadas para los propósitos de la presente invención. Una variación amplia puede hacerse en las proporciones relativas de los varios componentes siempre que se mantengan las repelencias. Los resultados son típicos de aquellos que estas composiciones pueden producir cuando se usan de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, sobre tejidos de lana, nylon, acetato de celulosa y poliéster, y se indican a continuación (todos los pesos están dados con relación a una base sólida y son iguales al 1% del producto fluorado en el baño de tratamiento):

20

25

30

- w. 3 partes de sólidos de látex de fluoro-acrilato.
- 25 partes de resina catiónica de urea-formaldehído
- 1 parte de cloruro de octilfenoxietoximetil bencil dimetil amonio.



# 325828

- 71 partes de agua
- x. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato.  
40 partes de urea-formaldehído metilada  
1 parte de cloruro de octilfenoxietoximetil bencil dimetil amonio
- 5 56 partes de agua
- y. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
25 partes de dimetilol etileno urea  
1 parte de cloruro de octilfenoxietoximetil bencil dimetil amonio
- 71 partes de agua
- 10 z. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
25 partes de resina de triazina-HCHO  
1 parte de óxido de octilfenoxi polietileno  
1 parte de catalizador:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$   
70 partes de agua

<u>Composición</u>	<u>Repelencia a la Grasa</u>			
	<u>Lana</u>	<u>Nylon</u>	<u>Dacron</u>	<u>Acetato</u>
w.	100	90	100	90
x.	90	50	100	50
y.	100	80	100	100
z.	80	100	100	100

### Ejemplo 13

- 15 Otras composiciones concentradas sustantivas de fluorocarbono son las que se detallan más abajo. Los resultados que éstas pueden producir en tejidos de algodón son típicos de los que pueden producir cuando son usadas de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, y
- 20 son mostrados abajo para soluciones de aplicación diluidas (es decir, alrededor de 0,5 -1% con relación al componente

325828



de producto fluorado:

- ZZ. 3 partes de un compuesto Werner de cromo del ácido perfluoro octanoico  
40 partes de dimetoximetil urea  
42 partes de agua  
5 Resultado: repelencia al agua 100  
repelencia a la grasa 70
- YY. 3 partes de un compuesto Werner de cromo del ácido perfluoro octanoico.  
25 partes de resina de urea-formaldehido catiónica  
57 partes de agua  
10 Resultado: repelencia al agua 100  
repelencia a la grasa 80
- XX. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
1 parte de cloruro de octilfenoxietoxibencil dimetil amonio  
16 partes de agua  
15 Resultado: repelencia al agua 80  
repelencia a la grasa 70
- WW. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
25 partes de dimetilol triazone  
82 partes de agua  
20 Resultado: repelencia a la grasa 100  
repelencia al agua 70
- VV. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
75 partes de dimetilol etileno urea  
1 parte cloruro de octilfenoxietoximetil bencil dimetil amonio  
25 82 partes de agua  
Resultado: repelencia a la grasa 80  
repelencia al agua 70
- UU. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato  
30 25 partes de acetato de polivinilo

325828

4



- 1 parte de cloruro de octilfenoxietoximetil ben-  
cil dimetil amonio
- 57 partes de agua
- Resultado: Repelencia a la grasa 90  
repelencia al agua 70
- 5 TT. 3 partes de sólidos de látex de fluoroacrilato
- 50 partes de una emulsión de cera de parafina y  
acetato AL
- 1 parte de tensioactivo no iónico
- 107 partes de agua
- Resultado: repelencia a la grasa 90  
repelencia al agua 100
- 10 SS. 3 partes de copolímero de estireno y acrilato de  
trihidrofluoroalquilo C<sub>7</sub>
- 97 partes de agua
- Resultado: repelencia al agua 70  
repelencia a la grasa 50

Ejemplo 14

- 15 Una carga de 2,3 Kg de artículos domésticos mez-  
clados, secos, de algodón, nylon, y dacrón manchados con  
café puro fué lavada en una lavadora automática doméstica  
del tipo convencional con 1/2 taza del detergente sintéti-  
co del Ejemplo 4. Después de terminado el primer ciclo de  
20 lavado, una composición sustantiva de fluocarbono que com-  
prendía 225 gramos de un polímero comercial de acrilato de  
perfluoro octilo (30 % de sólidos) y 22,5 gramos de cloruro  
de dihidroxil isopropil metil (sebo hidrogenado) amonio fué  
agregado el agua en el segundo ciclo de lavado y se conti-  
25 nuó la agitación durante 10 minutos. Al final del ciclo de



5 escurrido por centrifugación, la carga de ropa fué secada en una secadora de volteo doméstica, automática, de tipo convencional. Las ropas secadas fueron después planchadas a una temperatura de planchado apropiada para cada tipo particular de tejido. Los resultados obtenidos son expuestos en la siguiente tabla, que muestra el efecto de una de las composiciones en el lavado doméstico.

	<u>Prueba de la Grasa</u>		<u>Prueba de Rociado</u>	
	<u>No planchada</u>	<u>Planchada</u>	<u>No planchada</u>	<u>planchada</u>
Algodón	100	100	0	50/0
Nylon	50/0	0	70	70-
Dacrón	80	80	50/0	0

	<u>% de Reflexión</u>			
	<u>Original</u>	<u>Manchado Antes</u>	<u>Después del lavado</u>	
	<u>No Tratado</u>	<u>del lavado</u>	<u>No planchado</u>	<u>planchado</u>
Algodón	82	50	79	79
Nylon	78	58	75	77
Dacrón	79	43	78	79

10 Los resultados muestran claramente que el tratamiento no sólo permitía una restauración de la blancura original del tejido, sino que también hacía al tejido repelente a la grasa y al agua y resistente a las manchas de origen acuoso y graso y al ensuciamiento por partículas de suciedad.

15 Por lo tanto, se puede ver que con el uso de la presente invención es posible lavar artículos domésticos para limpiarlos y simultáneamente dotarlos de propiedades que reduzcan la tendencia al ensuciamiento entre lavados y

325828



5 así hacer los lavados subsiguientes más fáciles. Es también posible al llevar a cabo la presente invención, el tratar los artículos domésticos, después que el lavado ha sido completado, pero este método es menos deseable que el método descrito aquí con anterioridad, ya que lleva consigo operaciones de trabajo adicionales.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 17 de Mayo de 1.965, con el nº 456.542, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método para tratar artículos domésticos y de vestir para dotarlos de repelencia al agua y a la grasa, resistencia a las manchas de origen acuoso y graso y resistencia al ensuciamiento por partículas de suciedad, a la vez que de una mayor facilidad para el lavado, planchado y duración en uso subsiguientes, que comprende lavar y tratar dichos artículos con una composición sustantiva que contiene hidrocarburos fluorados y secar dichos artículos tratados.

25 2.- Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el cual dichos artículos son tratados con la composición sustantiva que contiene hidrocarburos fluorados al mismo tiempo que se lavan estos artículos.

30

325828

4 MA



5 3.- Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual los artículos son tratados con la composición substantiva que contiene hidrocarburos fluorados en una cantidad de 0,1 a 10% en peso con relación a dichos artículos.

4.- Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1-3, en el que el radical de hidrocarburo fluorado de dicha composición procede de un fluorácido de una longitud de cadena de por lo menos 4 átomos de carbono.

10 5.- Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el radical de hidrocarburo fluorado de dicha composición procede de un fluorácido de la fórmula  $Z-COOH$ , en donde Z es un radical de hidrocarburo fluorado de 7 a 17 átomos de carbono, y sustancialmente todos los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor y el radical de hidrocarburo no contiene grupos hidrófilos.

15 6.- Un método como se reivindica en la reivindicación 5, en el cual sustancialmente por lo menos un 70 % de los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de fluor.

20 7.- Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1-3 en el que el radical de hidrocarburo fluorado de dicha composición procede de un fluorácido de la fórmula  $F(CF_2)_nCOOH$  en donde n es un entero del orden de 7 a 11.

25 8.- Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1-3, en el cual el radical de hidrocarburo fluorado de dicha composición procede del grupo que consta de fluor Alcoholes, fluor Aldehidos, fluor Acetona, fluor éste-

325828 4 MAY



res, fluorocloruros, fluoroisocianatos, fluorocetenas, fluoroaminas y fluoroamidas que tienen una longitud de cadena de por lo menos 4 átomos de carbono.

5 9.- Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1-3, en el cual el radical de hidrocarburo fluorado de dicha composición es un fluoroácido de la fórmula  $F(CF_2)_nCOOH$  en donde n es un entero del orden de 3 a 17.

10 10.- Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende lavar dichos artículos, tratar dichos artículos lavados con la composición substantiva que contiene hidrocarburos fluorados y secar dichos artículos tratados.

15 11.- Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende lavar dichos artículos, eliminar el agua de dichos artículos, tratar dichos artículos de los cuales se ha eliminado el agua, con una solución acuosa de una composición substantiva que contiene hidrocarburos fluorados, y secar dichos artículos tratados.

20 12.- Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende lavar dichos artículos, eliminar el agua de dichos artículos, aclarar dichos artículos de los cuales se ha eliminado el agua, eliminar el agua de dichos artículos aclarados, tratar dichos artículos aclarados de los cuales se ha eliminado el  
25 agua, con una solución acuosa de una composición substantiva que contiene hidrocarburos fluorados y secar dichos artículos tratados.

30 13.- Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual los artículos

325828

4 M



son tratados con la composición substantiva que contiene hidrocarburos fluorados en una cantidad de 0,1 a 1 % en peso con relación a dichos artículos.

5

14.- Un método para tratar artículos domésticos y de vestir.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, ' 4 MAY. 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu  
For Foreign

P. C. *MA*