



ESPAÑA

(FALL 181)

(19) ES	(11) NUMERO 434523	(10) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 7 FEB. 1975	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 24 06 002.4	(32) FECHA 8-2-74	(33) PAIS Alemania
---	----------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D06M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(74) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELEOFOBACION E HIDROFOBACION SIMULTANEAS DE MATERIALES DE FIBRA"

(71) SOLICITANTE (S)

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

8900 Augsburg Färberstrasse 4 (Alemania)

(72) INVENTOR (ES)

Hans DEINER,
Bernhard SANDNER,
Dr. Willy BERNHEIM.

(73) TITULAR (ES)

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Sabido es que los homopolimerizados y copolimerizados con una pluralidad de grupos perfluoroalquílicos dan, empleados en emulsión acuosa, buena oleofobación sobre los materiales de fibra. Sin embargo, estos productos son sólo limitadamente aptos para hacer al mismo tiempo hidrófobos los materiales de fibra. Por lo tanto, junto con los homopolimerizados y copolimerizados fluorados se utilizan normalmente emulsiones de agentes hidrofobantes.
5. En calidad de agentes hidrofobantes (llamados también "extensores") se usan en este caso las conocidas emulsiones de circonio-parafina o, en particular, emulsiones de resinas sintéticas con un resto alquilo de cadena larga. Estos productos dan junto con dichos polimerizados buena oleofobación e hidrofobación, pero se afecta desfavorablemente el tacto de los materiales de fibra tratados y resulta de ello un tacto demasiado rígido y demasiado seco.
- 10.
- 15.

- Son totalmente impropios como extensores los productos corrientes a base de silicona, pues ya en pequeña concentración reducen considerablemente los índices de aceite o incluso llegan en parte a desvanecer por completo la oleofobación. En cambio, el tacto, cuando se emplean conjuntamente productos de silicona, debe caracterizarse como de grata suavidad y superficialmente liso.
- 20.
- 25.

Se ha intentado ahora hallar un extensor que presente tanto el agradable "tacto de la silicona" como buen efecto hidrofobante sin afectar por ello negativamente los efectos oleóforos, y se ha descubierto que un

extensor que constituye un producto de adición de ciertos compuestos insaturados alquilhidropolisiloxanos reúne en sí todas las propiedades ventajosas.

- Este invento se refiere pues a un procedimiento para la oleofobación y la hidrofobación simultánea de materiales de fibra por imbibición con baños que contienen homopolimerizados y copolimerizados con una pluralidad de grupos perfluoroalquílicos provistos de 4 átomos de C a lo menos en cada radical alquílico y agentes hidrofobantes como extensores, secado y calentamiento consecutivo, caracterizado por emplearse en calidad de extensores productos de adición de olefinas, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada, éteres vinílicos y alílicos que tienen en cada caso 4 átomos de carbono a lo menos en el radical alquílicos y/o haluros de vinilo a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, productos que después de originados en la adición presentan por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico y en los que por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico.
5. to para la oleofobación y la hidrofobación simultánea de materiales de fibra por imbibición con baños que contienen homopolimerizados y copolimerizados con una pluralidad de grupos perfluoroalquílicos provistos de 4 átomos de C a lo menos en cada radical alquílico y agentes hidrofobantes como extensores, secado y calentamiento consecutivo, caracterizado por emplearse en calidad de extensores productos de adición de olefinas, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada, éteres vinílicos y alílicos que tienen en cada caso 4 átomos de carbono a lo menos en el radical alquílicos y/o haluros de vinilo a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, productos que después de originados en la adición presentan por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico y en los que por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico.
10. caracterizado por emplearse en calidad de extensores productos de adición de olefinas, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada, éteres vinílicos y alílicos que tienen en cada caso 4 átomos de carbono a lo menos en el radical alquílicos y/o haluros de vinilo a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, productos que después de originados en la adición presentan por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico y en los que por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico.
15. haluros de vinilo a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, productos que después de originados en la adición presentan por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico y en los que por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico.
20. los que por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico.

- Los homopolimerizados y copolimerizados empleados con una pluralidad de grupos perfluoroalquílicos de 4 átomos de carbono a lo menos son ya conocidos. A título de ejemplos merecen citarse los siguientes:
25. de ejemplos merecen citarse los siguientes:

En la patente norteamericana nº 2.642,416 se describen dispersiones acuosas de polimerizados o polimerizados mixtos de ésteres de ácido 1,1-dihidroperfluoroalquilaacrílico. Se emplean además para lograr la oleofoba

ción dispersiones acuosas de polimerizados o polimerizados mixtos hechos de monómeros de la fórmula general

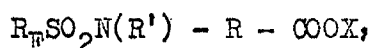


en la que

5. R_F es un grupo perfluoroalquílico con 4 átomos de carbono por lo menos,
 R' es hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono,
 R es un radical de hidrocarburo alifático di-
10. valente con 1 a 12 átomos de carbono
y
 Z es un radical de ácido acrílico o metacrílico

(véase por ejemplo, la patente norteamericana nº 2.803,615).

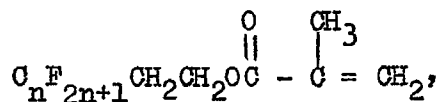
15. Por otra parte entran en cuenta para este fin polimerizados y copolimerizados de monómeros de la fórmula general



en la que

20. R_F , R' y R tienen el mismo significado que en el caso del compuesto anterior y
 X es un radical polimerizable, como un radical de alilo, metalilo o vinilo,

- en forma de dispersiones acuosas. Por último, cabe citar
25. como ejemplo de polimerizados de adición oleófila los que contienen monómeros de la fórmula general



donde

n significa un número entero por valor de
3 a 14.

(véase, por ejemplo, la patente alemana nº 1.236.787).

También son utilizables soluciones orgánicas de estos polimerizados, las cuales se preparan de manera conocida.

5.

Los productos empleados según este invento como extensores constituyen productos de adición de olefinas, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada, ésteres vinílicos y alílicos con 4 átomos de carbono a lo menos en cada caso en el radical alquílico y/o haluros de vinilo a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio.

10.

En calidad de organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio entran en consideración particularmente los alquilhidropolisiloxanos conocidos, sobre todo los metil- y los etil-hidropolisiloxanos, de los que se emplean con preferencia los primeros. Pero también es posible hidrolizar conjuntamente, para la preparación de los organopolisiloxanos, silanos que contengan un átomo de hidrógeno ligado a silicio con silanos que no contengan ningún átomo de hidrógeno ligado a silicio y utilizar los cohidrolizados así obtenidos, que pueden presentar también alto grado de polimerización y que por lo tanto tienen gran viscosidad, para la preparación de los extensores usados según este invento. Como se comprende, en los polisiloxanos empleados pueden estar contenidos, además de los grupos alquílicos, otros grupos (por ejemplo, grupos arílicos). Asimismo son aptos los

20.

25.

compuestos que en posición terminal llevan todavía grupos reactivos, como grupos de OH.

- Los compuestos insaturados empleados para la adición son olefinas (en particular, alfa-olefinas), ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada y/o éteres vinílicos y alílicos con 4 átomos de carbono a lo menos en el radical alquílico. También pueden emplearse para la adición haluros de vinilo. Pero los compuestos insaturados con 4 a 7 átomos de carbono en el radical alquílico no pueden usarse solos para la preparación de los extensores utilizados según este invento, ya que al recurrir a estos productos de adición se empeora la oleofobación. Es pues necesario, o incluso preferido, añadir estos compuestos insaturados junto con compuestos insaturados que tenga un radical alquílico más alto, en particular un radical alquílico con 12 a 18 átomos de carbono, para que después de la adición queden añadidos radicales alquílicos con más de 7 átomos de carbono por término medio. Como es lógico, también resulta posible con seguir buenos extensores si se añaden solos compuestos vinílicos que tenga un radical alquílico más largo, en particular de 8 a 18 átomos de carbono. Cabe destacar en concepto de compuestos vinílicos los éteres isobutilvinílicos (cuando se emplean en combinación con compuestos vinílicos de cadena alquílica más larga), los éteres alquilvinílicos con 12 a 18 átomos de carbono en el radical alquílico (como el éter octadecilvinílico), los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos secundarios y terciarios con 9 a 11 átomos de carbono (véase la revista "Seifen-Ole-Fette-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Wachse", 88, página 438 -1962-) y las alfa-olefinas con 8 a 18 átomos de carbono.

- Para lograr extensores que no menoscaben la oleofobación o impartan el buen tacto de silicona deseado es necesario añadir a lo menos 0,20 moles de un compuesto de vinilo por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano, con lo cual los productos originados después de la adición contienen por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico. Se prefieren especialmente los productos de adición de esta índole en los que a cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano se añaden de 0,25 a 0,75 moles de compuesto de vinilo. Si se añaden (como es preferido) mezclas de compuestos de vinilo con 4 a 7 átomos de carbono (1) y de compuestos de vinilo con un radical alquílico más largo, en particular de 12 a 18 átomos de carbono (2), se emplean del compuesto (1) de 0,05 a 0,9 moles y del compuesto (2) de 0,1 a 0,75 moles, con la condición de que la suma de (1) y (2) importe 0,20 moles a lo menos y 1,0 mol a lo sumo. Los extensores preparados por adición mixta se distinguen por un tacto de silicona muy bueno y de ellos son especialmente ventajosos los productos de adición en los que la cantidad molar de compuesto (1) es por lo menos igual, y preferentemente dos a tres veces mayor, que la del compuesto (2).
25. La adición de los compuestos insaturados a dichos organopolisiloxanos se efectúa por lo general esencialmente de manera ya conocida. Por ejemplo, puede procederse a mezclar los monómeros con el organopolisiloxano, depositar una parte de esta mezcla y calentarla y, des -

- pués de añadir un catalizador de los corrientes (como el ácido hexacloroplatínico) en cantidad de $5 \cdot 10^{-2}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ g aproximadamente por mol de compuesto de vinilo (cuando se actúa en disolvente y cuando se emplean copolímeros de organopolisiloxano se introducen cantidades más altas),
5. iniciar la reacción. La adición transcurre con fuerte exotermia y la temperatura es mantenida a 160-180°C, eventualmente mediante refrigeración. Para completar la reacción se hace afluir el resto de la mezcla, se mantiene
10. por breve tiempo a temperatura alta y se separan en lo posible, por destilación en vacío, los monómeros no reaccionados. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional se inactiva el catalizador por adición de compuestos de azufre orgánicos, en particular tioácidos, ésteres de tioácido o mercaptanos. La adición puede realizarse también
15. en presencia de disolventes de punto de ebullición alto.

- Para la preparación de los productos de adición puede procederse también depositando los monómeros o el monómero, calentado después de agregar el catalizador
20. (también aquí se emplea con preferencia el ácido hexacloroplatínico, disuelto en un disolvente apropiado, en particular isobutanol) y añadiendo luego despacio el organopolisiloxano que contiene átomos de hidrógeno ligados a silicio. La reacción se lleva a cabo entonces de manera
25. semejante a la descrita antes, alrededor de 140 - 170°C, se deja todavía terminar la reacción por breve tiempo, se separan eventualmente por destilación en vacío los monómeros no convertidos, se enfría la mezcla y se inactiva el catalizador para impedir una reticulación indeseada del

producto de adición, con lo que normalmente se obtiene un producto límpido, muy viscoso hasta céreo.

5. Como se comprende, cuando se emplean compuestos de vinilo (1) y compuestos de vinilo (2) es también posible añadir los monómeros uno tras otro, en cuyo caso rigen igualmente las proporciones cuantitativas que se han indicado antes. No obstante, esta modalidad operatoria es más entretenida y por lo tanto menos apta.

10. Cuando las partidas son pequeñas o siempre que exista la posibilidad de derivar el calor de la reacción es también posible, sin embargo, mezclar preliminarmente todos los compuestos de partida y efectuar la reacción de manera semejante a la que se ha expuesto.

15. Los productos de adición resultantes se utilizan en forma de emulsiones acuosas o en solución orgánica.

20. La preparación de las emulsiones se efectúa de manera conocida. Los productos de adición empleados como extensores según este invento, en forma de una solución en un disolvente orgánico apropiado, insoluble en agua (tetracloroetileno, tricloroetileno, fracciones de bencina altas, tolueno, mezclas de estos disolventes, etc.), se convierten, con adición de emulgentes, en emulsiones al 8 a 25% aproximadamente (respecto al producto de adición). También los emulgentes son conocidos. Como tales se emplean
25. alcoholes polivinílicos en solución acuosa, amidas de ácido graso etoxiladas y aminas grasas etoxiladas, incluso en forma de sus sales con ácidos orgánicos de peso molecular bajo o con ácidos minerales; lo mismo que compuestos amónicos cuaternarios, como el cloruro de octadeciloxi -

metilpiridinio. Estos emulgentes se utilizan sobre todo para el emulsiónamiento de organopolisiloxanos (véase, por ejemplo, las patentes alemanas núms. 1.060,347 y 1.444.551, la memoria alemana de exposición nº 1.052,943 y las publicaciones de patente alemana núms. 1.917,701, 1.965.068 y 2.032,381). También las cantidades con que se emplean los emulgentes oscilan dentro de los límites usuales; es decir, se incluye alrededor de 2 a 20% en peso, y particularmente de 6 a 15 % en peso, respecto al producto de adición.

El tratamiento de los materiales de fibra con el que se les imparten propiedades oleóforas e hidróforas se realiza igualmente de manera conocida. Por lo general se incluyen de la emulsión acuosa del homopolimerizado o copolimerizado fluorado, que normalmente se halla al 20-35 %, de 20 a 50 g por litro. De la emulsión de extensor se emplean, igual que en el estado de la técnica, alrededor de 30 a 70 g por litro, pero hay que señalar que no es necesaria la adición de un catalizador del endurecimiento. Los materiales de fibra, y preferentemente los textiles, se fulardean con los baños hasta una absorción de líquido de 60 a 100% aproximadamente, se secan brevemente a 80 - 110°C y se condensan durante algunos minutos (en particular, 3 a 8 minutos) a unos 130-170°C. Como se comprende, son aptos también otros métodos de aplicación conocidos, como rociadura, fulardeo por una cara, en cuyo caso las cantidades de formulación deben variarse de acuerdo con la absorción de líquido.

Por lo general, como ya se ha expuesto, la emul-

- sión del homopolimerizado y copolimerizado y la emulsión del extensor se mantienen separadas y se utilizan de ellas las cantidades indicadas para la preparación del baño de apresto. Pero también es posible, y por motivos sobre todo de simplificación en el almacenamiento resulta ventajoso, mezclar de antemano ambas emulsiones en la relación deseada (normalmente en la relación de 1 parte de la emulsión de polimerizado por 1,4 a 2 partes aproximadamente de la emulsión de extensor) y luego emplear para la preparación del baño de apresto, en las cantidades correspondientes, la emulsión así obtenida. El apresto se realiza a continuación de la manera conocida.
- 5.
- 10.

- La preparación del producto de un solo componente se logra de manera sencilla produciendo tal como se ha descrito antes la emulsión de extensor e introduciendo por agitación, en la cantidad correspondiente, la emulsión lista del polimerizado fluorado.
- 15.

- Como ya se ha expuesto antes, es también posible el empleo en disolventes. Para ello, después de la precipitación de manera conocida, se disuelven en disolventes apropiados (metiletilcetona, acetato de butilo) los homopolimerizados o copolimerizados fluorados, se diluye con los disolventes insolubles en agua corriente, se añade la solución de extensor, incluyendo las cantidades correspondientes para el uso en medio acuoso, y se tratan los materiales de fibra de manera conocida, por inmersión y expresión, aspersion, etc.
- 20.
- 25.

Como es lógico, pueden añadirse al baño de apresto otros agentes coadyuvantes usuales en la industria tex

til. Cabe destacar aquí especialmente los agentes con los que se puede mejorar la resistencia al arrugamiento. Pero también es posible una combinación con resinas de relleno y agentes ignífugantes, así como con los catalizadores pertinentes. En la aplicación con disolventes sólo son aptos, como se comprende, productos correspondientemente solubles.

5. Por el procedimiento de este invento puede impartirse simultáneamente apresto oleóforo e hidróforo a materiales de fibra de toda clase. Como materiales de fibra cabe citar en especial los textiles, de los que a su vez muestran aptitud particularmente buena los constituidos por fibras de celulosa o que contienen, en parte a lo menos, fibras de celulosa. En concepto de fibras mixtas entran en cuenta lo mismo las fibras sintéticas, como las 10. fibras de poliéster, la poliamida o de poliacrilonitrilo, que la lana. Pero naturalmente el procedimiento de este invento puede aplicarse también al apresto de materiales puramente de fibra sintética o puramente de fibra de lana.

15. Las ventajas del procedimiento de este invento radican sobre todo en que con el empleo de dichos productos de adición como extensores se logra impartir a los materiales de fibra, además de muy buen apresto hidróforo y oleóforo, un tacto extraordinariamente suave, de lisura 20. superficial, el típico "tacto de silicona". También es posible con el procedimiento de este invento reunir todas las ventajas del apresto oleóforo con polimerizados fluorados y el apresto hidróforo con siliconas, cosa que no cabía esperar según el estado de la técnica. Como ventaja es-

- pecial hay que destacar que los efectos oleó-fobos e hidró-fobos que se obtienen son en alto grado resistentes al lavado y a la limpieza. Otra ventaja del procedimiento de este invento consiste en que el apresto se consigue sin tener que emplear a la vez un agente endurecedor.
5. Como los ensayos han demostrado, mediante la utilización precisamente de los agentes endurecedores usuales no se puede conseguir ninguna mejora de las propiedades oleó-fobas e hidró-fobas, lo cual debe considerarse sorprenden-te, sin embargo, a causa de no hallarse en el baño ningún endurecedor es posible con mucha facilidad una combinación con otros aprestantes, porque no hay que temer una in-fluencia recíproca de los diversos productos.
- 10.

- La preparación de los productos de adición se realiza de la manera siguiente:
- 15.

- A 1) En un recipiente de 1 litro se mezcla 300 g de metilhidropolisiloxano a base de unidades de la fórmula $-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ (viscosidad a 20° C: 30 centipoises), 1,5 moles de éter vinilisobutilico y 0,5 moles de éter viniloo-tadecílico.
- 20.

- Se depositan 125 g de la mezcla en un matraz de tres cuellos y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y depósito de afluen-cia, y se calienta a 65-75°C. Después de apartar la fuen-te de calor, se añaden a la mezcla 0,3 cc de solución de ácido hexacloroplatínico (al 0,5% en isobutanol) con lo cual se inicia una reacción fuertemente exotérmica y una espumación del producto de la reacción. La temperatura del contenido del matraz sube así hasta 170-180°C. A con-
- 25.

- tinuación se añade a través del depósito de afluencia el resto de la mezcla en el curso de una hora aproximadamente, durante lo cual hay que mantener una temperatura de 160°C. Se mantiene la preparación por 30 minutos todavía
5. a 140°C, se aplica vacío de chorro de agua para excluir los restos de monómeros y se agita a dicha temperatura por una hora más. Después del enfriamiento de la preparación hasta 80°C, se añaden 0,6 g de inactivador para el catalizador (aducto de óxido de propileno a glicerina esterificado con ácido tioglicólico, de peso molecular
10. 4000 aproximadamente) y se enfría en vacío hasta 20°C. Se obtiene un producto claro, viscoso, ligeramente turbio, que presenta una viscosidad (medida con el cuerpo medidor 2 del viscosímetro Epprecht) de 600 centipoises aproximadamente y un desdoblamiento de hidrógeno alcalino de 132 cc/g aproximadamente.
- A 2) Se prepara como en A 1) un producto de adición, pero empleando 2,5 moles de éter vinilisobutílico y 2,5 moles de éter viniloctadecílico.
20. A 3) Se prepara un producto de adición procediendo como en A 1); pero empleando 2,5 moles de éter vinilisobutílico y 0,8 moles de éter viniloctadecílico.
- A 4) Se prepara un producto de adición procediendo como en A 1), pero empleando 0,5 moles de éter vinilisobutílico y 0,75 moles de éter viniloctadecílico.
25. B) En el matraz de tres cuellos que se ha descrito antes se depositan 1,4 moles de un éster vinílico de un ácido graso sintético (alrededor de 10% de ácido secundario y 90% aproximadamente de ácido terciario con 10 átomos de

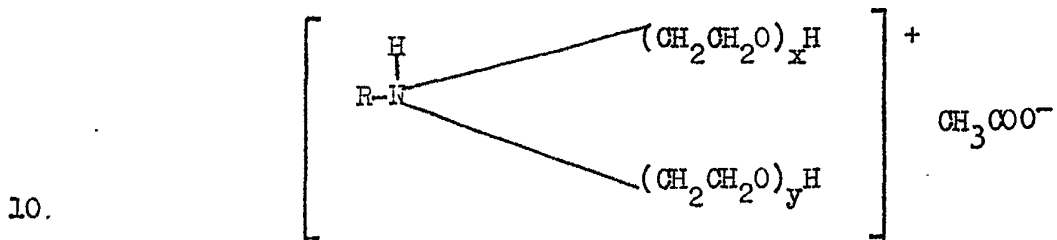
- C por término medio; índice de saponificación de los ácidos: 300 aproximadamente) y 0,8 cc de la solución de ácido hexacloroplatínico al 0,5% que se ha mencionado antes. Después de calentar hasta 100°C, se añaden despacio por el depósito de afluencia 148 g de etilhidropolisiloxano (viscosidad a 20°C: 42 centipoises). La temperatura sube hasta 150°C y es mantenida a este nivel durante la afluencia. Una vez añadido todo el polisiloxano, se agita por una hora todavía a 150°C, se enfría hasta 60°C, se añaden 0,5 g de inactivador (véase A 1) y se agita en frío. Se origina un producto de adición claro, muy viscoso.
- 5.
- 10.
- 0) Se mezclan 60 g de metilhidropolisiloxano (viscosidad a 20°C: 40 centipoises), 20 g de alfa-olefina (con 6 a 8 átomos de carbono por término medio; peso molecular: 100 aproximadamente) y 0,2 moles de éter viniloctadecílico en un matraz de tres cuellos y 500 cc de capacidad, equipado como en A 1), y se calienta la mezcla a 65-70°C. Después de añadir 0,5 cc de solución de ácido hexacloroplatínico la temperatura sube hasta unos 140°C. Se agita a esta temperatura por 20 minutos todavía y a continuación se enfría y se añaden como inactivador 0,2 g del compuesto de azufre mencionado en A 1). El producto final es límpido y presenta una viscosidad de 450 centipoises aproximadamente.
- 15.
- 20
- 25.
- D) En lugar de la mezcla de monómeros mencionada en C) se introducen 0,5 moles de éter octadecilvinílico y además se reemplaza el metilhidropolisiloxano por 110 g de un metilhidropolisiloxano (relación de los átomos de hidrógeno ligados a Si respecto a los grupos metílicos:

1:3, viscosidad a 20°C: 200 centipoises). Después del enfriamiento se obtiene un producto de adición blando-córeo.

- E) En un matraz de tres cuellos y 500 cc de capacidad, provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo y refrigerador de destilación con conexión para vacío y depósito colector se depositan 66 g de una solución al 42% de un polímero de silicona en acetato de etilo/xileno 1:1 (la solución desdobra alcalinamente alrededor de 70 cc/g de hidrógeno y presenta a 25°C una viscosidad de 4500 centipoises, medida con el cuerpo medidor 2 del viscosímetro Epprecht. Además de los grupos metílicos existe en el polímero 2 % de grupos fenílicos) y 100 g de tetrametilbenceno con porciones de trimetilbenceno (punto de ebullición: alrededor de 182°C) y con agitación constante, vacío débil y a unos 130°C se destilan en gran parte los disolventes acetato de etilo y xileno. Se airea la instalación y se cambia el refrigerador de destilación por un refrigerador de reflujo. Se añaden entonces 15 g de una alfa-olefina (con 16 átomos de carbono por término medio y un peso molecular de 224 aproximadamente) y 0,3 cc de la solución del catalizador ya mencionado. A causa de la reacción de adición que se inicia la temperatura sube hasta 150-160°C y es mantenida a este nivel por unos 20 minutos. Se deja luego enfriar la mezcla en débil vacío; se añade a unos 80°C el agente inactivador mencionado en A) 1 para el catalizador y por último se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene una solución de producto de adición que puede emulsionarse directamente.

La preparación de una emulsión acuosa de los productos de adición preparados según A 1) hasta E) puede efectuarse así :

5. Se mezclan 40 g de una solución al 25% de cloruro de octadeciloximetilpiridinio con 10 g de un emulgente de la fórmula



donde

R = 16 átomos de carbono por término medio y

x + y = 10,

15. se diluye con 200 cc de agua y se introduce despacio por turbinación una solución de 120 g de los productos de adición A 1) hasta D) en 160 g de tetracloroetileno (de la solución según E) se incluyen directamente 400 g). Luego se homogeneiza la solución a 20°C y 250 atmósferas absolutas en una homogeneizadora de alta presión y a continuación se completa con agua hasta 1000 g.

20. Como es lógico, también resulta posible emplear, en lugar de las mezclas de emulgentes, los más diversos emulgentes conocidos por sí solos, con lo que naturalmente pueden prepararse también emulsiones más diluidas y más concentradas de los productos de adición. El procedimiento según este invento se realiza de la manera siguiente :

25

EJEMPLO 1

Se empapa un tejido de popelín de algodón (peso

- por m²: 160 g) con un baño que contenga 30 g/litro de la emulsión de copolimerizado preparada en el Ejemplo 8 de la patente norteamericana núm. 2.803,615, 50 g/litro de una solución acuosa al 48% de resina de aminoplasto (mezcla de dimetiloletilenurea y de pentametilmelamina ete-
5. rificada con metanol, en la relación ponderal de 7:3), 5 cc/litro de una solución al 30% de nitrato de zinc (pH 1 aproximadamente, ajustado con ácido clorhídrico) y 50 g/litro cada vez de las emulsiones de extensor preparadas
10. con los productos A 1) hasta A 4), se le exprime hasta retención del 70% de baño, se lo seca a 100°C y se lo condensa durante 5 minutos a 150°C (aprestos A 1 hasta A 4).

- Para comparación, se trata el mismo popelín de la misma manera, empleando como extensor de una parte
15. 50 g/litro de una emulsión acuosa de una resina de melamina modificada con un resto alquilo de cadena larga, preparada según el Ejemplo 1 de la patente alemana núm 1 233,874 (al 12 %), y cloruro de octadeciloximetilpiridinio (al 1,5 %) como emulgente, y de otra parte 50 g/litro
20 de una emulsión de polisiloxano igualmente al 12% (dime-tilpolisiloxano con viscosidad de 750 centipoises y metilhidropolisiloxano con viscosidad de 30 centipoises en la relación de 80 : 20 = preparación como en A 1 hasta A 4). (Aprestos B y C).

25. Los efectos obtenidos están compendiados en la tabla que sigue:

El examen de la absorción de agua y del efecto de perleo se realiza según la norma DIN 53.888, mientras que la oleofobación se determinó según la norma AATCO

118-1966 T.

		Prueba de riesgo		Óleo	T a c t o
		Absorción de agua en %	Efecto de perleo	de baci6n	
5.	A 1	8	4-4-4	5	excelente tacto de silicona
	A 2	6	5-5-5	5	muy buen tacto de silicona
	A 3	9	4-4-4	5	buen tacto de silicona
10.	A 4	9	4-4-4	4	buen tacto de silicona
	B	8	5-5-5	5	tacto r6gido, seco
	C (estado de la t6cnica)	10	4-4-4	0	excelente tacto de silicona

15.

EJEMPLO 2

Se empapan un tejido de poli6ster-algod6n 35/65 (peso por m²: 133 g), un tejido de poliamida-algod6n 20/80 (peso por m²: 112 g) y un tejido de poli6ster (peso por m²: alrededor de 260 g) con el ba6o de tratamiento siguiente :

20

40 g/litro de la emulsi6n de polimerizado descrita en el ejemplo de la patente alemana n^o 1.236,787,

25.

50 g/litro de la emulsi6n de extensor preparada con empleo del producto B) (contenido de producto de adici6n: 15 %),

22 g/litro de dimetiloldihidroxi-etileno urea (en forma de una soluci6n acuosa al 44%) y

2,5 g/litro de hexahidrato de nitrato de zinc.

5. Se exprimen luego los tejidos hasta una retención de líquido de 65 a 75%, se seca a 110°C y se condensa durante 6 minutos a 155°C. Los materiales aprestados muestran muy buen efecto hidrófobo. También el efecto oleofobo es excelente. Las muestras aprestadas se distinguen además por un tacto suave y liso.

EJEMPLO 3

10. Se empapa un tejido de algodón (peso por m²:170 g) con un baño que contiene 25 g/litro de la emulsión de polimerizado preparada en el Ejemplo 3 de la patente norteamericana nº 2.803,615, 40 g/litro de una emulsión de extensor (al 12 %) preparada con empleo del producto C), 30 g/litro de éter pentametilolmelamintrimetilico (en forma de solución acuosa al 60%) y 5 cc/litro de una solución de nitrato de zinc al 30% (pH 1 aproximadamente, ajustado con ácido clorhídrico), se le exprime hasta una retención de líquido del 70% aproximadamente, se le seca brevemente a 100°C y se le condensa durante 5 minutos a 155°C. El tejido así tratado muestra un efecto hidrófobo muy bueno, buen efecto de perleo, excelente efecto oleofobo y tacto grato y suave.

15. Esta emulsión de extensor puede reemplazarse por 60 g/litro de una emulsión de extensor preparada con empleo del producto E), con lo que resulta igualmente buenos efectos.
- 20
- 25.

EJEMPLO 4

Con un baño de tratamiento que contiene 30 g/litro de la emulsión de polimerizado mencionada en el Ejemplo 1 y 50 g/litro de la emulsión de extensor (al 14%) prepa-

- rada con empleo del producto D) se empapa un tejido de poliamida (peso por m²: 75 g), que luego se exprime hasta el 65% de retención de líquido, se seca a 110°C y se condensa durante 7 minutos a 145°C. El tejido tratado muestra buen efecto oleóphobo e hidróphobo y no deja nada que desear en el tacto.
- 5.

EJEMPLO 5

- Agitando, se trata con una cantidad de isopropanol aproximadamente triple la emulsión de copolimerizado mencionada en el ejemplo 2 D) de la patente suiza nº 501.677, se separa por filtración el polimerizado precipitado y se le seca en vacío. El producto así preparado de manera conocida se disuelve a continuación en benceno para formar una solución al 8 %.
- 10.

- Se empapa un poplecín de algodón (peso por m² : 160 g) con un baño de apresto que contiene por litro de tetracloroetileno 90 g de la solución de polimerizado preparada tal como se ha descrito antes y 6 g del producto B) (disueltos en 50 g de tetracloroetileno), se le exprime hasta un 100% de retención de líquido, se lo seca y se lo condensa durante 5 minutos a 155°C. Se obtienen buenos índices de oleofobación e hidrofobación. El tacto es suave y de lisura superficial.
- 15.
- 20.

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 24 06 002 4 del 8 de febrero de 1974.
- 25.

1.- Procedimiento para la oleofobación e hi -

- drofobación simultáneas de materiales de fibra por imbibición con baños que contienen homopolimerizados y copolimerizados con una pluralidad de grupos perfluoroalquílicos provistos de 4 átomos de carbono a lo menos en cada radical alquílico y agentes hidrofobantes como extensores, secamiento y calentamiento ulterior, caracterizado por tratarse el material de fibra con un baño que contiene una emulsión del homopolimerizado o copolimerizado fluorado y la emulsión de un extensor que constituye un producto de adición de olefinas, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos alifáticos de cadena lineal y de cadena ramificada, éteres vinílicos y alílicos con 4 átomos de carbono a lo menos, en cada caso, en el radical alquílico y/o haluros vinílicos a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, los cuales productos originados después de la adición presentan por término medio más de 7 átomos de carbono en el radical alquílico y en ellos están adionacos, por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano, a lo menos 0,20 moles del compuesto vinílico; secarse luego a 80-110°C y a continuación condensarse a 130-170°C, conteniendo el baño cantidades tales de emulsión de polimerizado y de emulsión de extensor que después del secamiento y la condensación estén depositados de 2,4 a 17,5 % en peso del polimerizado y 1,44 a 17,5 % en peso del extensor, respecto al material de fibra.

2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado por utilizarse en calidad de extensores, productos de adición a metil-hidropolisiloxanos, más especialmente productos de adición que contienen aña

dados 0,25 a 0,75 moles del compuesto de vinilo por cada átomo-gramo de hidrógeno del siloxano, en particular productos de adición de compuestos de vinilo con 8 a 18 átomos de carbono.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por utilizarse en calidad de extensores productos de adición constituidos por la adición de 0,05 a 0,9 moles de compuesto de vinilo con 4 a 7 átomos de carbono en el radical alquílico (1) y de 0,1 a 0,75 moles de compuesto de vinilo con 12 a 18 átomos de carbono en el radical alquílico (2) con la condición de que la suma de (1) y (2) importe a lo sumo 1 mol, y más particularmente productos de adición en los que la cantidad molar de compuesto (1) es por lo menos igual a la cantidad molar del compuesto (2).
- 10.
- 15.

4.- Procedimiento para la oleofobación e hidrofobación simultánea de materiales de fibra.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 7 Febrero 1975

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA