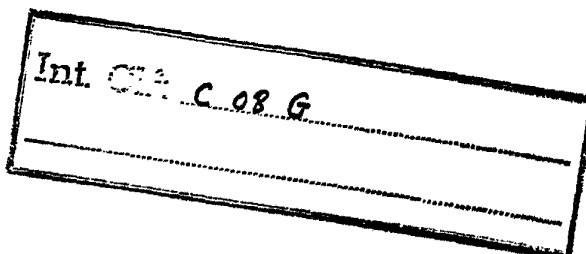


FALL 182/183

435.442



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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIALES DE FIBRA", a favor de la firma alemana CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH. residente en AUGSBURG (Alemania).

= . =

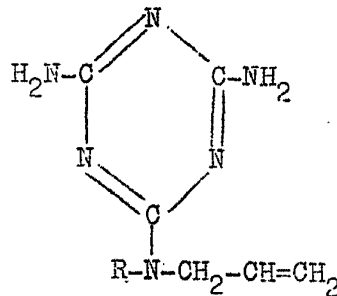
MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se conoce ya el hacer reaccionar compuestos insaturados, como olefinas, alquinas, ésteres vinílicos y compuestos acrílicos, con organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio. Los polimerizados macromoleculares y con contenido de silicio que se originan, y que según la relación de siloxano respecto a los polímeros aparecen como líquidos muy viscosos, geles o polvos, pueden sin más ser prensados. No obstante, estos productos son impropios para impartir a los materiales fibrosos una buena hidrofobia resistente al lavado.
- 5.
- 10.



Se conoce además el apresto hidrofobante, y en particular resistente al agua, de materiales fibrosos con mezclas de organopolisiloxanos y, entre otras materias, alilmelamina metilolada, en la relación de 1:9 a 9:1. Este procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de que los efectos hidrófobos que se obtienen sólo son moderados y de que, sobre todo, la resistencia al lavado sólo aparece en grado insatisfactorio.

El invento que ahora aquí se revela atañe a un procedimiento para fabricar productos de adición de compuestos que contienen radicales insaturados a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, el cual se caracteriza por adicionarse compuestos de la fórmula general

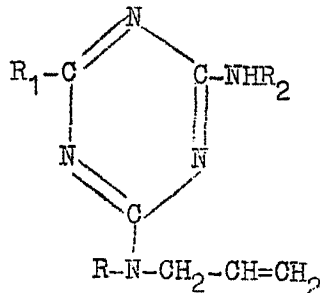


(I)

en la que

R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o un radical alquílico con 1 a 10 átomos de C,

compuestos de la fórmula general

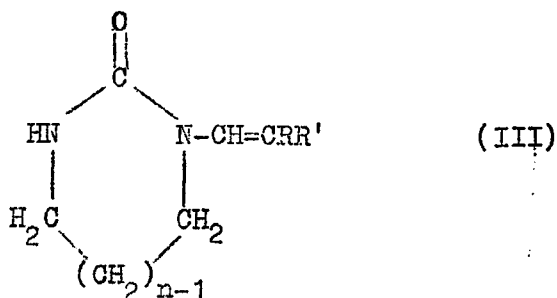


(II)



en la que

- R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o hidrógeno,
5.  $R_1$  es un radical alquílico lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 6 átomos de C, un radical fenílico, bencílico o vinílico o hidrógeno
- y
- $R_2$  es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C, un radical fenílico o bencílico o hidrógeno,
10. compuestos de la fórmula general



15.

en la que

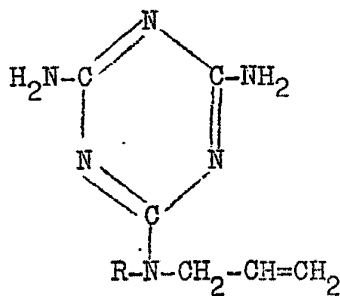
- R es igual a hidrógeno, un radical fenílico, toluílico, bencílico o ciclohexílico o un radical alquílico con 1 a 8 átomos de C,
20.  $R'$  es igual a hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C
- y
25.  $n$  significa 1 ó 2,

mono- o di-alilureas, mono- o di-aliltiureas, o sus compuestos metilólicos, preferentemente eterificados con alcoholes de 1 a 4 átomos de C, a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio en los



que la relación de silicio a hidrógeno es de 6:1 a 16:1, eventualmente en presencia de cuerpos fundamentales aminoplásticos, hallándose en forma metilolada, de preferencia eterificada con alcoholes inferiores, una parte a lo menos de los átomos de aminohidrógeno de los compuestos de las fórmulas (I), (II) ó (III), de los mono- o di-alil-ureas o -tioureas o respectivamente de los cuerpos fundamentales aminoplásticos.

- 5.
10. Se reivindica además en este invento un procedimiento para tratar de la manera ordinaria materiales fibrosos con composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano, el cual carece de los inconvenientes del procedimiento según el estado de la técnica y se caracteriza por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de compuestos de la fórmula general
- 15.

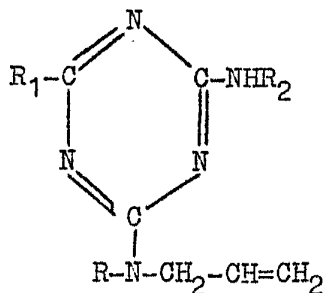


(I)

20.

en la que

25. R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o un radical alquílico con 1 a 10 átomos de C, compuestos de la fórmula general



(II)

5.

en la que

R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o hidrógeno,

10.

R<sub>1</sub> es un radical alquílico lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 6 átomos de C, un radical fenílico, bencílico o vinílico o hidrógeno

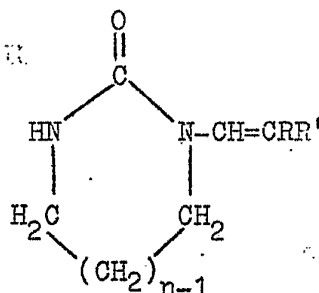
y

R<sub>2</sub> es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C,

15.

un radical fenílico o bencílico o hidrógeno,

compuestos de la fórmula general



(III)

20.

en la que

R es igual a hidrógeno, un radical fenílico, toluílico, bencílico o ciclohexílico o un radical alquílico con 1 a 8 átomos de C,

25.

R' es igual a hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C

y



n es igual a 1 ó 2,

- de mono- o di-alilureas, mono- o di-aliltioureas, o sus compuestos metilólicos, preferentemente eterificados con alcoholes de 1 a 4 átomos de carbono, a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio y en los que la relación de silicio a hidrógeno es de 6 : 1 a 16 : 1, eventualmente en presencia de cuerpos fundamentales aminoplásticos, hallándose en forma metilolada, de preferencia eterificada con alcoholes inferiores, una parte a lo menos de los átomos de amino hidrógeno de los compuestos de las fórmulas (I), (II) o (III), de las mono- o di-alil-ureas o -tio-ureas o respectivamente de los cuerpos fundamentales aminoplásticos.
- 5.
- 10.

- Los compuestos empleados para la adición a los organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio son conocidos. Como compuestos de la fórmula (I) cabe citar, por ejemplo, la N-octil-N-alil-melamina, la N-butil-N-alilmelamina y, especialmente preferida por la sencilla fabricación, la N,N-dialil-melamina. La preparación de estos compuestos también es conocida (véase, por ejemplo, la patente norteamericana nº 2.567,847 y la patente británica nº 837.167).
- 15.
- 20.

- Como compuestos de la fórmula (II) cabe citar, por ejemplo, la 2-dialilamino-4-amino-6-butil-triacina, la 2-alilamino-4-etilamino-6-metil-triacina, la 2-alil-amino-4-amino-triacina y la 2-dialilamino-4-amino-6-isopropil-triacina. También la preparación de estos compuestos es conocida (véase la patente británica nº 1.053,113, la memoria holandesa nº 6.501,753 y asimismo
- 25.



Chemical Abstracts (C.A.), vol. 72, 1970, nº 132,679 z,  
C.A. vol. 52, 1958, columnas 3256/3257 y C.A. vol 54,  
1960, columnas 2352/2353).

- Los compuestos de la fórmula (III) están cita -
5. dos con detalle en la patente norteamericana nº 2,880,208. Especialmente apropiadas son la N-vinil-etilen- y -propil-  
len-urea, lo mismo que la N-propenil-etilenurea. También  
las monoalil- y dialil-ureas y respectivamente las mono-  
alil- y dialil-tioureas son compuestos, conocidos, que
10. pueden prepararse, por ejemplo, mediante amonólisis par-  
cial de isocianato o tiosiocianato de alilo o mediante  
hidrólisis parcial de dialilcianamida o dialiltiocianamida.  
Como ejemplos cabe citar, además de la dialilurea y la dia-  
liltiourea simétricas y asimétricas, la N-beta-hidroxie-  
til-N'-alil-tiourea y la N-propil-N'-alilurea.
- 15.

- Los compuestos de la fórmula (I), y de ellos
- a su vez la N,N-dialilmelamina, se emplean con preferen -  
cia para la adición a los organopolisiloxanos, porque los  
productos de adición que así se originan causan en el uso
20. una hidrofobia muy destacada, lo cual se exterioriza tan-  
to en una absorción de agua extremadamente pequeña como en  
un efecto de perleo muy bueno.

- Para la adición a los organopolisiloxanos, di -
- chos compuestos, que son utilizables en calidad técnica,
25. pueden emplearse directamente. Para ello es necesario  
que en la reacción estén presentes compuestos N-meti-  
lólicos de cuerpos fundamentales aminoplásticos, prefe -  
rentemente eterificados con alcoholes inferiores, y que  
su presencia sea en cantidad, preferentemente, de 0,15



a 0,30 moles por átomo-gramo de hidrógeno del órgano-poli-siloxano. La adición de los compuestos insaturados no metilolados no es posible en ausencia de dichos compuestos metilólicos o de sus éteres.

5. De preferencia la adición se realiza con compuestos metilólicos anhidros, o respectivamente sus éteres, de las alil-ureas y -tioureas o respectivamente de los compuestos de las fórmulas (I), (II) o (III). Como es complicado conseguir los compuestos metilólicos en forma anhidra, se prefiere especialmente actuar con los compuestos metilólicos eterificados con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono. En este caso no es necesario el empleo conjunto de cuerpos fundamentales aminoplásticos o respectivamente de sus compuestos metilólicos, eventualmente eterificados. Sin embargo, en ciertos casos es también ventajoso añadir entonces en pequeña cantidad cuerpos fundamentales aminoplásticos o sus compuestos metilólicos, de preferencia en forma eterificada.
- 10.
- 15.

20. La preparación de los compuestos metilólicos se efectúa de manera conocida, depositando las alilureas, las aliltioureas o respectivamente los compuestos de las fórmulas (I), (II) o (III), tratándolos preferentemente con un exceso de formaldehído (por lo general se emplean por cada átomo-gramo de aminohidrógeno de 1,1 a 1,4 moles de formaldehído en forma de solución acuosa), calentando a 45 - 75° C con agitación y ajustando el pH a alcalinidad débil, en particular a 7,2 - 8,5. Después de mantener la mezcla a dicha temperatura alrededor de 1/2 hora a 2 horas, se excluye la mayor parte del agua bajo presión
- 25.



reducida.

- En el caso de que para la preparación de los compuestos de adición tenga que partirse de los compuestos metilólicos, es necesario, como se comprende, excluir el agua en todo lo posible y secar con precaución el producto obtenido, lo mejor en vacío.
- 5.

- Se utilizan preferentemente para la adición los compuestos metilólicos eterificados, y la eterificación se efectúa de manera conocida. Por ejemplo, el producto de condensación, liberado de la mayor parte del agua se deslíe en el alcohol respectivo, en particular metanol e isobutanol (el alcohol se emplea en cantidad de unas 2 a 6 veces la cantidad necesaria teóricamente para la eterificación), se ajusta el pH a 1 - 3 con un ácido fuerte (en particular, ácido clorhídrico) y se agita a la temperatura del ambiente durante 20 a 40 minutos. También puede dejarse reposar la mezcla durante la noche, por ejemplo. Luego se neutraliza, se filtra y se evapora la solución alcohólica, de preferencia en vacío. Después de haber separado por succión la sal común precipitada, se obtiene un producto en gran parte anhidro. La eterificación, en particular la de los compuestos de la fórmula (I), puede efectuarse también por el procedimiento de la memoria alemana nº 2.005.166 (que corresponde a la patente norteamericana nº 3.824.232).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En calidad de organopolisiloxanos se emplean para la preparación de los productos de adición los que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, y se hace uso exclusivamente de cohidrolizados de silanos



- hidrolizables, que contienen un átomo de hidrógeno ligado a silicio, con silanos hidrolizables que no contienen ningún átomo de hidrógeno ligado a silicio. En tal caso la relación molar de los silanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio respecto a los silanos que no contienen ningún átomo de hidrógeno ligado a silicio es de 1 : 5 a 1 : 15, y en particular de 1:6 a 1 : 12, por lo que los copolimerizados resultantes presentan una relación de silicio a hidrógeno de 6 : 1 a 16 : 1, y en particular de 7 : 1 a 13 : 1. El peso molecular de estos organopolisiloxanos es aproximadamente de 2800 a 16.000 (viscosidad a 20°C: alrededor de 30 a 350 centistokes). Con especial preferencia se hidroliza metilhidrodiclorosilano junto con dimetildiclorosilano.
5. Como es lógico, pueden emplearse también los cohidrolizados en los que en lugar de los grupos metílicos existen grupos etílicos o fenílicos. Los cohidrolizados en los que la relación de silicio a hidrógeno es mayor o menor resultan menos aptos como elementos para la adición, porque los productos de adición que con ellos se obtienen dan en el uso resultados sólo moderados.
10. 15. 20.

La adición de dichos compuestos insaturados, que de preferencia están metilolados, respectivamente eterificados, con alcoholes inferiores, se efectúa por lo general en substancia. Para ello se deposita el organopolisiloxano, se añade el compuesto mencionado y después de añadir un catalizador corriente, como el ácido hexacloroplatínico, disuelto en un disolvente apropiado (de preferencia isopropanol o isobutanol) en cantidad de  $1 \times 10^{-1}$

25.



- a  $1 \times 10^{-3}$  g por átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano, con agitación enérgica se calienta durante 1 1/2 a 2 1/2 horas uniformemente hasta 160°C - 200°C y por último se sigue agitando a esta temperatura durante 1/2 a 1 1/2 horas. Se deja reposar el producto resultante durante algunas horas, de preferencia hasta el día siguiente, se excluye el poso que se ha originado y se obtiene con un rendimiento de 60 a 90 % en promedio el producto de adición deseado. Por otra parte es también posible recoger en disolventes el producto obtenido de la reacción, separarlo del poso y excluir otra vez el disolvente. Naturalmente, la adición puede efectuarse también en presencia de disolventes, pero esto es menos conveniente.
5. La adición de las alilureas o aliltioureas no metiloladas y respectivamente de los compuestos no metilolados de las fórmulas (I), (II) ó (III) debe efectuarse, como ya se ha dicho, en presencia de cuerpos fundamentales aminoplásticos metilolados, como, por ejemplo, compuestos metilólicos de etilenurea, propilenurea, urea, etilcarbamato o, en particular, diciandiamida o melamina, que preferentemente, se hallan en forma eterificada con alcoholes inferiores. Los cuerpos fundamentales aminoplásticos metilolados, preferentemente eterificados, se emplean en tal caso preferentemente en cantidades de 0,15 a 0,30 moles por cada átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En cambio, si se adicionan (como se prefiere)



los compuestos insaturados en forma de los compuestos metilólicos, de preferencia eterificados con alcoholes monovalentes inferiores, la adición de cuerpos fundamentales aminoplásticos no es estrictamente necesaria. Los productos de adición que entonces se obtienen dan en el uso buena hidrofobia. Pero la adición se desarrolla más uniformemente si se la realiza en presencia de 0,05 a 0,33, y en particular de 0,05 a 0,20, moles de cuerpos fundamentales aminoplásticos, de los compuestos metilólicos de éstos o de los compuestos metilólicos eterificados con alcoholes inferiores por cada átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano.

La cantidad empleada para la adición es como máximo de 0,5 moles de compuestos con dos enlaces dobles (por ejemplo, compuestos de dialilo) y como máximo de un mol de compuestos con un enlace doble solamente (por ejemplo, compuestos monoalílicos) por cada átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano. Hacia abajo los límites se hallan en 0,125, y en particular 0,25, moles de compuestos diinsaturados y respectivamente en 0,25, y en particular 0,5, moles de compuestos monoinsaturados por átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano. Los productos de adición resultantes se emplean de manera conocida, en forma de soluciones en disolventes orgánicos o en forma de emulsiones acuosas, para el tratamiento de materiales fibrosos.

La preparación de las emulsiones se realiza de manera conocida. Para ello, los productos de adición empleados según este invento como agentes de tratamiento



- se convierten, de preferencia directamente, en emulsiones acuosas al 25 a 45 % aproximadamente (respecto al producto de adición) con adición de emulgentes. Pero también pueden emulsionarse los productos de adición en
5. forma de una solución en un disolvente orgánico apropiado, insoluble en agua (tetracloroetileno, tricloroetileno, fracciones altas de la bencina, tolueno, mezclas de estos disolventes, etc.). Los emulgentes también son conocidos. Como tales se emplean alcoholes polivinílicos en
10. solución acuosa, amidas etoxiladas de ácidos grasos y aminas grasas etoxiladas, incluso en forma de sus sales con ácidos orgánicos de peso molecular bajo o ácidos minerales, lo mismo que compuestos amónicos cuaternarios, como el cloruro de octadeciloximetilpiridinio. Estos emul
15. gentes son conocidos sobre todo para el emulsionamiento de organopolisiloxanos (véase, por ejemplo, la patente alemana nº 1.060.347 y la memoria alemana nº 1.052,943, lo mismo que la exposición alemana nº 1.917.701 y las patentes norteamericanas nº 3.320.197, 3,729,437 y 3.748,275.
20. También las cantidades empleadas de los emulgentes oscilan dentro de los límites usuales; es decir, se utiliza de un 2 a 20 % en peso, y en particular de 6 a 15 % en peso, respecto al producto de adición.

25. El tratamiento de los materiales fibrosos, con el cual se les imparte sobre todo un buen apresto hidrófobo, muy resistente al lavado, y un tacto rotundo, muy suave, se realiza igualmente de manera conocida. Por lo general se utilizan de la emulsión acuosa del producto de adición, según la concentración, de 40 a 100 g por



- litro. Suplementariamente se agregan al baño los catali -  
zadores corrientes para el endurecimiento de los organo-  
polisiloxanos, como sales de circonio, dicarboxilatos es -  
tánnicos de dialquilo, sulfato de aluminio y otros. Si  
5. para el emulsionamiento se emplean los productos de con -  
densación según las patentes norteamericanas nº 3.320,197  
ó 3.729.437, puede omitirse el empleo conjunto de un ca-  
talizador del endurecimiento suplementario. Los materia -  
les fibrosos, y preferentemente los textiles, se fular -  
10. dean con los baños hasta una absorción de líquido de un  
60 a 100 %, se secan brevemente a 80 - 110°C y se con -  
densan durante algunos minutos (en particular, de 3 a 8  
minutos) a unos 130 - 170° C. Naturalmente, son aptos tam-  
bién otros métodos conocidos de aplicación como rociadu -  
15. ra y fulardeo unilateral (Pflatschen), en cuyo caso las  
cantidades de utilización deben variarse de acuerdo con  
la absorción de líquido.

- Como ya se ha explicado, es posible también el  
empleo de disolvente. Para ello los productos de adición  
20. se disuelven en cantidades de 20 a 80 g por litro, según  
la absorción de líquido, en disolventes apropiados inso-  
lubles en agua (véase el párrafo acerca de la preparación  
de las emulsiones), se añade un catalizador oportuno y se  
realiza el tratamiento de manera conocida, por sumersión  
25. y expersión o rociadura.

Como se comprende, es posible añadir al baño  
de apresto otros agentes auxiliares usuales en la indus-  
tria textil. En particular cabe destacar aquí los agentes  
con los que se puede mejorar la resistencia al arruga -



miento. Pero también es posible una combinación con resinas de relleno o agentes ignífugantes, así como con los catalizadores pertinentes. En la aplicación con disolvente son aptos únicamente, como se comprende, productos correspondientemente solubles.

5.

Por el procedimiento aquí expuesto pueden aprestarse materiales fibrosos de toda clase. En calidad de materiales fibrosos cabe citar en especial los textiles, de los cuales a su vez son particularmente aptos los que se componen de fibras de celulosa o contienen por lo menos en parte fibras de celulosa. En calidad de fibras mixtas entran aquí en cuenta lo mismo las fibras sintéticas, como las fibras de poliéster, de poliamida o de poliacrilonitrilo, que la lana. Pero, como es lógico, el procedimiento de este invento puede utilizarse también para el apresto de materiales puros de fibra sintética y de fibra de lana.

10.

15.

Por el procedimiento conocido para la preparación de productos de reacción a partir de organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio, los compuestos insaturados se hacen reaccionar directamente con los organopolisiloxanos. La adición directa de alilmelaminas de la fórmula (I), de compuestos alilguanamínicos de la fórmula (II), de compuestos de alilurea o aliltiourea y de compuestos insaturados de la fórmula (III) únicamente se logra, sin embargo, cuando al mismo tiempo están presentes compuestos N-metilólicos o éteres de éstos. Por otra parte, es también posible adicionar estos compuestos a polisiloxanos que contengan

20.

25.



- hidrógeno si se hallan, por lo menos en parte, en forma metilolada, de preferencia en forma eterificada con alcoholes inferiores. Se obtienen así, a condición de que se empleen organopolisiloxanos muy determinados, a saber,
5. organopolisiloxanos en los que la relación de silicio a hidrógeno sea de 6 : 1 a 16 : 1, productos de ... adición que se distinguen por propiedades especiales. Se consiguen productos de adición muy utilizables, que se distinguen en el uso por una acción hidrófoba muy buena, si se
10. adicionan a dichos organopolisiloxanos compuestos de la fórmula (I). Por este procedimiento resultan asequibles polisiloxanos modificados que están capacitados tanto para una reticulación con los materiales fibrosos como para una reticulación con resinas aminoplásticas que eventualmente se emplean al mismo tiempo.
- 15.

Las ventajas del procedimiento de este invento para el tratamiento de los materiales fibrosos estriban sobre todo en que por el empleo de los productos de adición preparados tal como se ha descrito se consigue de

20. manera sencilla un apresto hidrófobo bueno, por empleo de los productos de adición preparados con los compuestos de la fórmula (I) incluso muy bueno, que resiste considerablemente al lavado. Muy digno de nota es también el tacto agradable, de superficie lisa, que se obtiene con este

25. apresto en los materiales tratados. Según el estado de la técnica, en el que en lugar de los productos de adición se emplean mezclas de los componentes individuales, no cabía esperar que fuera posible una mejora de la acción hidrofobante por la adición de los citados compuestos in-



saturados. Pero debe considerarse sobre todo como un progreso técnico importante la mejor resistencia al lavado respecto al estado de la técnica.

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

EJEMPLO 1

5. A) En un matraz de tres tubuladuras y 4 litros de capacidad, provisto de termómetro, agitador y refrigerador de reflujo, se depositan 1600 g de copolimerizado (= cohidrolizado de dimetildiclorosilano y metilhidrodiclorosilano en la relación molar de 10 : 1), 325 g de tetrametoximetildialilmelamina (cuya preparación se describe más abajo), 59 g de hexametilmelamina muy eterificada con  $\text{CH}_3\text{OH}$  y 10 cc de una solución de ácido hexacloroplatínico al 0,5 % de isobutanol. Con agitación enérgica se calienta en el curso de 2 horas hasta  $180^\circ\text{C}$  con rapidez uniforme, se prosigue durante 45 minutos la agitación a dicha temperatura y se deja reposar durante la noche bajando la temperatura. Después de decantar del pequeño peso originado, se obtienen 1600 g de producto de adición.
10. B) En lugar del cohidrolizado mencionado antes se emplea en cantidad de 1900 g, uno hecho de dimetildiclorosilano y metilhidrodiclorosilano en la relación molar de 12 : 1 (peso molecular, lo mismo que en A: alrededor de 7000).
15. 20. 25.

La tetrametoximetildialilmelamina se prepara de la manera siguiente:

Agitando, se calientan a  $60^\circ\text{C}$  1 mol de N,N-dialilmelamina y 420 g de solución acuosa de formaldehído al



- 37%, con lo cual se origina una solución límpida. Se ajusta el pH a 7.9 con trietanolamina, y después de una hora de permanencia de la preparación a dicha temperatura, se excluye la mayor parte del agua en el evaporador giratorio con vacío de chorro de agua.
- 5.

El residuo, unos 350 g, se remueve con 1,2 litros de metanol técnico, se ajusta a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado, se deja reposar durante media hora a la temperatura del ambiente y luego se neutraliza con bicarbonato sódico, se filtra y se descarga otra vez la solución obtenida, en el evaporador giratorio, de la mezcla de metanol y agua. Después de separar por succión el cloruro sódico precipitado, quedan 344 g del éter metílico (corresponde al 90 % de la teoría).

10.

15.

#### EJEMPLO 2

A) En un matraz de tres tubuladuras y 4 litros de capacidad equipado como en el Ejemplo 1 se depositan 1600 g de copolimerizado (= cohidrolizado de dimetil-diclorosilano y metilhidrodiclorosilano en la relación molar de 10 : 1; peso molecular, alrededor de 7000), 0,5 moles de 2-dialil-amino-4-amino-6-isopropil-triacina metilolada y eterificada (cuya preparación se describe más abajo) y 10 cc de una solución al 0,5 % de ácido hexacloroplatínico en isobutanol y se hace reaccionar como en A) del Ejemplo 1. Después de decantar para separar el poso originado, se obtienen 1400 g de producto de adición.

20.

25.

B) En lugar del cohidrolizado mencionado antes se emplean 1900 g del organopolisiloxano mencionado en B) del Ejemplo 1.



La 2-dialilamino-4-amino-6-isopropil-triacina se metilola y eterifica así:

5. Se calientan a 60°C, agitando, 1 mol de 2-dialilamino-4-amino-6-isopropil-triacina y 210 g de solución acuosa de formaldehído al 37%, con lo que se origina una solución límpida. Se ajusta el pH a 7,9 con trietanolamina y después de una hora de reposo de la preparación a dicha temperatura se excluye la mayor parte del agua en el evaporador giratorio, con vacío de chorro de agua.
10. El residuo, unos 350 g, se remueve con 1,4 litros de isobutanol técnico, se ajusta a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado y se deja reposar durante media hora a la temperatura del ambiente. Acabando de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtiene el éter isobutílico.
- 15.

### EJEMPLO 3

20. En la instalación descrita en el Ejemplo 1 se depositan 1008 g de copolimerizado de silicona (cohidrolizado de dimetildiclorosilano y metilhidrodiclorosilano en la relación molar de 6:1, con peso molecular de 5000 aproximadamente), 0,7 moles de la metiloldialilurea eterificada tal como se describe más abajo, 0,15 moles de diciandiamida completamente metilolada, eterificada con CH<sub>3</sub>OH, y 8 cc de solución al 0,5 % de ácido hexacloroplatínico en
25. isobutanol. Se calienta la solución hasta 170°C en el curso de 1 3/4 horas, se la mantiene a esta temperatura y con agitación durante unos 40 minutos y después de enfriarla y dejarla reposar por una noche se la descarga del poso que se ha originado, por decantación.



De la misma manera puede prepararse un producto de adición de metilolmonoalilurea eterificada, en cuyo caso se utilizan 1,4 moles de metilolmonoalilurea eterificada.

5. La preparación de la metiloldialilurea eterificada se logra de la manera siguiente:

Se calienta a 65°C, agitando, 1 mol de N,N-dialilurea y 2,4 moles de formaldehído (en forma de solución acuosa al 37%) y se ajusta a pH 8,2 con lejía de sosa cáustica al 45%. Al cabo de unos 30 minutos queda terminada la metilolación y se excluye de manera conocida la mayor parte del agua.

10.

Para la eterificación, se deslién en el residuo 300 cc de metanol técnico y se ajusta a pH 1,8 con ácido clorhídrico concentrado. Después de una media hora a unos 25°C, se neutraliza con sosa la solución, se filtra y se vuelve a evaporar en vacío, de manera conocida. Por último, se separa por succión de la sal común precipitada, con lo que se obtiene el éter metílico deseado.

15.

20.

#### EJEMPLO 4

En la instalación descrita en el Ejemplo 1 se depositan 1008 g de copolimerizado de sílicona (cohidrolizado de dimetildiclorosilano y metilhidrodiclorosilano en la relación molar de 6:1, con peso molecular de 5000 aproximadamente), 2 moles de la N-metoximetil-N'-aliltio-  
25. urea preparada tal como se describe más abajo y 10 cc de solución al 0,5 % de ácido hexacloroplatínico en isobutanol. Se calienta la solución hasta 180° en el curso de 1 1/2 horas, se la mantiene a esta temperatura por unos



45 minutos, en agitación, y después del enfriamiento hasta 100° C se la trata con 500 cc, de tolueno. Después de una noche de reposo, se filtra por succión para eliminar el poso originado y se evapora la solución en el evaporador giratorio.

5.

De la misma manera puede prepararse un producto de adición de metilol-N,N-dialiltiourea eterificada, en cuyo caso se utilizan 0,7 moles de éter de metilol-N,N-dialiltiourea.

10.

La preparación de la N-metoximetil-N'-alil-tiourea se logra de la manera siguiente:

Se calientan hasta 65°C, agitando, 1 mol de N-aliltiourea y 1,2 moles de formaldehído (en forma de una solución acuosa al 37%) y se ajusta a pH 8,2 con lejía de sosa cáustica al 45%. Al cabo de unos 30 minutos queda terminada la metilolación y se excluye de manera conocida la mayor parte del agua.

15.

Para la eterificación, se deslién en el residuo 250 cc de metanol técnico y se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a pH 1,8. Después de una noche de reposo a la temperatura del ambiente, se neutraliza con sosa la solución, se la filtra y se evapora de manera conocida, en vacío. Por último, se filtra por succión para separar de la sal común precipitada, con lo que se obtiene el éter metílico deseado.

20.

#### EJEMPLO 5

Procediendo igual que an A) del Ejemplo 1 se prepara un producto de adición añadiendo 0,95 moles de tetrametiloldialilmelamina (preparada tal como se describe al

25.



final del Ejemplo 1) a 2300 g de un copolimerizado que se ha obtenido por hidrólisis de 12 moles de dimetildiclorosilano, 2 moles de dietildiclorosilano y 1 mol de metilhidrodiclorosilano (peso molecular, alrededor de 11000). La adición se realiza en presencia de 0,2 moles de dimetiloletilenurea eterificada con  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

De la misma manera pueden adicionarse 0,95 moles de 2-dialilamino-4-amino-6-metil-triacina metilolada.

#### EJEMPLO 6

10. En el matraz que se ha descrito se mezclan 1600 g de cohidrolizado de silicona 10:1 (véase A) del Ejemplo 1), 1,75 moles de tetrametoximetil-N-octil-N-alilmelamina, 60 g de éter pentametilico de hexametilmelamina y 12 cc de ácido hexacloroplatínico al 0,5% en isobutanol. Se aumenta la temperatura hasta 190°C en el curso de 2 horas, se mantiene esta temperatura durante 1 hora y se enfría. Después de 10 horas de reposo, se decanta para separar del

15. pose, con lo que se obtienen 1500 g de producto de adición.

De la misma manera puede adicionarse 1 mol de tetrametilol-N-butil-N-alilmelamina, eterificada con  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a dicho organopolisiloxano.

20.

#### EJEMPLO 7

Se repite el Ejemplo 6 con 1,75 moles de 2-alilamino-4-amino-triacina metilolada de la manera ordinaria con 3,3 moles de HCHO por mol y eterificada con metanol.

25.

De la misma manera puede adicionarse 1 mol de una 2-alilamino-4-etilamino-6-metil-triacina metilolada y eterificada de la manera ordinaria.

#### EJEMPLO 8

Del modo expuesto en el Ejemplo 4 se hacen



reaccionar 1,0 mol de metilol-N-propenil(1)-etilenurea, eterificada con  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y 1900 g del cohidrolizado mencionado en B) del Ejemplo 1, en presencia de 9 cc de la solución de catalizador indicada.

5.

EJEMPLO 9

De la manera indicada en A) del Ejemplo 1 se hacen reaccionar 0,35 moles de tetrametoximetildialilmelamina y 1900 g del cohidrolizado indicado en B) del Ejemplo 1, en presencia de 40 g de hexametilolmelamina, eterificada con metanol, y de 9 cc de la solución de catalizador indicada.

10.

EJEMPLO 10

A) En un matraz de tres tubuladuras y 1 litro de capacidad equipado como en el Ejemplo 1 se depositan 240 g de organopolisiloxano (cohidrolizado 10 : 1 como en A del Ejemplo 1), 0,1 mol de dialilmelamina 0,05 moles de éter pentametilico de hexametilolmelamina y 1,5 cc de ácido hexacloroplataínico al 0,5 % en isopropanol. Con agitación enérgica, se calienta hasta  $180^\circ \text{C}$  en el curso de 1 1/2 horas, con rapidez uniforme. Se agita a dicha temperatura por 30 minutos todavía y se enfría. Después de 10 horas de reposo de la preparación, se filtra por succión para separar del poso originado, con lo que se obtiene un producto de adición claro.

15.

20.

25.

B) Se obtiene igualmente un producto de adición claro si se hacen reaccionar de la manera que se ha indicado 152 g de organopolisiloxano (cohidrolizado 6 : 1 como el del Ejemplo 4) y 0,2 moles de N-beta-hidroxi-etil-N'-alil-tiourea, metilolada de la manera ordinaria



y eterificada con CH<sub>3</sub>OH, en presencia de éter pentametílico de hexametilolmelamina y de catalizador.

En el caso de que el apresto hidrofobante de este invento se realice en medio acuoso, es necesario emulsionar los productos de adición preparados tal como se ha descrito.

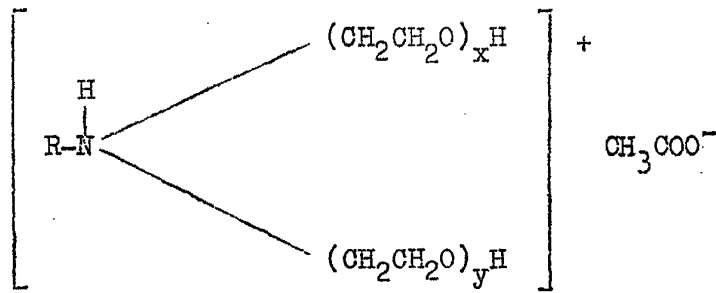
5.

La preparación de una emulsión acuosa de los productos de adición preparados según los Ejemplos 1 a 10 puede efectuarse de la manera siguiente:

10.

Se deslíen en 575 g de agua 25 g de un emulgente de la fórmula

15.



(R = radical alquílico con 16 átomos de C por término medio;

20.

x + y = 10)

y se introducen despacio, por turbinación, 400 g de los productos de adición preparados tal como se ha descrito.

Luego se homogeneiza la solución a 20° C y con presión de 200 a 250 atmósferas absolutas, durante una hora aproximadamente,

25.

en una homogeneizadora de alta presión.

Como se comprende, también es posible usar otros emulgentes o asimismo mezclas de emulgentes, como, por ejemplo, el emulgente indicado antes junto con cloruro de octadeciloximetilpiridinio, y pueden prepararse



también, naturalmente, emulsiones más diluidas y más concentradas.

Igualmente es posible disolver los productos de adición, antes del emulsionamiento, en un disolvente insoluble en agua y emulsionar esta solución.

5.

El procedimiento para tratar los materiales fibrosos se efectúa de la manera siguiente:

EJEMPLO 11

Se trata un tejido de popelín de algodón (peso por m<sup>2</sup>: 160 g) con un baño acuoso que contiene los ingredientes siguientes:

10.

3 g/litro de ácido acético al 60 %,

80 g/litro de las emulsiones hechas con empleo de los productos del Ejemplo 1, A) (baño A)

15.

y respectivamente del Ejemplo 1 B) (baño B) en ambos casos al 40 %,

y, como catalizador,

6 g/litro de oxiclорuro de circonio y

6 g/litro de acetato sódico.

20.

Se preparan además dos baños que contienen suplementariamente 30 g/litro de pentametilolmelamina muy eterificada y 3 cc/litro de una solución al 30 % de nitrato de zinc (pH alrededor de 1, ajustado con ácido clorhídrico) (baños C y D) y en los que se ha renunciado al catalizador de silicona.

25.

Para comparación, se preparan baños basados en el estado de la técnica que en lugar del producto de adición contienen en la misma concentración los compuestos de partida no reaccionados; de ellos, el baño A correspon-



de al baño E, el baño B al baño F, el baño C al baño G y el baño D al baño H.

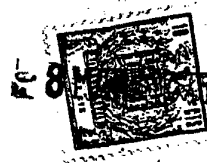
El tejido tratado se exprime hasta una retención de baño de 70%, se seca a 100°C y se condensa a 150°C durante 5 minutos. Los resultados de los aprestos A a H están compendiados en la tabla que sigue.

Aprestos	Prueba de aguacero según DIN 53.888		Indice de Spray según AATCC después de 3 lavados a máquina a 60°C
	Absorción de agua, en %	Efecto de perleo	
10. A	7	4-4-3	70
B	8	4-4-3	70
C	10	4-4-4	80
D	11	4-4-4	80
15. E	15	3-3-2	0
F	17	3-3-2	0
G	29	3-3-1	0
H	26	3-2-1	0
20. sin tratamiento	75	1	-

El tacto de las muestras A a D es muy liso y suave.

EJEMPLO 12

Se empapan un tejido de poliéster-algodón 35/65 (peso por m<sup>2</sup>: 133 g), un tejido de poliamida-algodón 20/80 (peso por m<sup>2</sup>: 112 g) y un tejido de poliéster (peso por m<sup>2</sup>: 260 g) con los baños de tratamiento siguientes, que contienen por litro los siguientes productos :



100 g de una emulsión (al 30%) preparada con empleo del producto del Ejemplo 5 y

5. 40 g de una emulsión (al 20%) de un jabón básico de circonio (por cada átomo-gramo de circonio, 1 mol de ácido láurico y 1 mol de un ácido graso sintético con 10 átomos de carbono por término medio, de 10 % de porción ácida secundaria y 90 % de porción ácida terciaria e índice de saponificación 300; emulgente: 2 % de cloruro de octadeciloximetilpiridinio; como disolvente, 16 % de tetracloroetileno; el resto, agua), como catalizador,

10. 30 g de dimetiloldihidroxi-etilenurea (en forma de una solución acuosa al 44 % ) y

2,5 g de hexahidrato de nitrato de zinc.

15. Se exprimen luego los tejidos hasta una retención de baño de 65 a 75 %, se secan a 105° C y se condensan a 160° C durante 4 minutos. Los materiales aprestados muestran buena repulsión del agua. Las muestras aprestadas se distinguen por un tacto agradable de superficie lisa.

20. Si se apresta de la misma manera con el producto de adición según A) del Ejemplo 2, los tejidos tratados muestran buena repulsión del agua y asimismo un tacto agradable de superficie lisa.

### EJEMPLO 13

25. Se empapa un tejido de poliamida (peso por m<sup>2</sup>: 75 g) con un baño acuoso que contiene 100 g/litro de una emulsión (al 35 %) preparada con empleo del producto del Ejemplo 3, 50 g/litro de una emulsión catiónica al 20 % de dilaurato dibutil-estánnico (2 % de cloruro de octadecilo-



ximetilpiridinio como emulgente, 16 % de tetracloroetileno como disolvente y el resto agua), se le exprime hasta el 65 % de retención de líquido, se le seca brevemente de la manera ordinaria y se le condensa a 155° C durante 5 minutos. El tejido así tratado muestra una hidrofobia muy buena y resistente al lavado, un efecto de perleo bueno y duradero y además un tacto de superficie lisa.

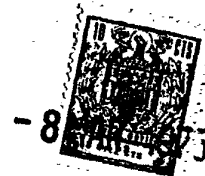
#### EJEMPLO 14

Se apresta de la manera descrita en el Ejemplo 10. 13 un tejido de poliamida (peso por m<sup>2</sup>: 75 g) con un baño acuoso que contiene 100 g/litro de una emulsión (al 35%) preparada con empleo del producto del Ejemplo 2, B), y 50 g/litro de la emulsión catiónica al 20% de dilaurato dibutil-estánnico. El tejido así tratado muestra buena hidrofobia, suficientemente resistente al lavado, buen efecto de perleo, y además tacto de superficie lisa.

#### EJEMPLO 15

Se empapa un tejido de algodón (peso por m<sup>2</sup>: 170 g) con un baño que contiene 3 g/litro de ácido acético al 60 %, 120 g/litro de una emulsión (al 40 %) preparada con empleo del producto del Ejemplo 6, 5 g/litro de oxiclорuro de circonio y 5 g/litro de acetato sódico como catalizador, 30 g/litro de éter trimetilico de pentametilolmelamina (en forma de una solución acuosa al 60%) y 5 cc/litro de una solución al 30% de nitrado de zinc (véase el Ejemplo 11), se le exprime hasta una retención de líquido del 70 % aproximadamente, se le seca brevemente a 100-110° C y se le condensa a 170° C durante 3 minutos.

El tejido aprestado repele muy bien el agua,



muestra buen efecto de perleo y es de tacto suave, agradable, de plenitud rotunda.

La absorción de agua resulta sólo un poco más alta cuando se actúa de la misma manera con empleo de los productos del Ejemplo 7.

5.

EJEMPLO 16

Se trata un tejido de popelín de algodón (peso por m<sup>2</sup>: 160 g) con un baño acuoso que contiene los ingredientes siguientes:

10. 3 g/litro de ácido acético al 60 %,  
80 g/litro de las emulsiones (todas las 40 %) preparadas con empleo de los productos del Ejemplo 4 y respectivamente del Ejemplo 8,  
y, como catalizador,
15. 6 g/litro de oxicloloruro de circonio y  
6 g/litro de acetato sódico.

Se preparan además dos baños que contienen suplementariamente 30 g/litro de pentametilolmelamina muy eterificada y 3 cc/litro de una solución de nitrato de zinc al 30 % (pH alrededor de 1, ajustado con ácido clorhídrico) y en los que se renuncia al catalizador para el siloxano.

20.

El tejido tratado se exprime hasta una retención de líquido de 70 %, se seca a 100° C y se condensa a 150° C durante 5 minutos. Se obtiene buena hidrofobación, que presenta también resistencia suficiente la lavado. El tacto de las muestras tratadas es muy liso y suave.

25.

EJEMPLO 17

Se empapa un tejido de algodón (peso por m<sup>2</sup> :



- 160 g) con un baño que contiene 100 g/litro de una emulsión (al 45 %) preparada con empleo del producto del Ejemplo 10, A) y 40 g/litro de una emulsión catiónica al 20 % de dilaurato dibutil-estánnico (véase el Ejemplo 13), se
5. le exprime hasta el 70 % de retención de líquido, se le seca brevemente a 100° C y se le condensa a 160° C durante 4 minutos. El tejido así tratado muestra una absorción de agua de 11 % solamente, muy buen efecto de perleo (4-4-4) y un tacto suave agradable.
10. Se apresta de la misma manera con empleo del producto del Ejemplo 10, B). El tejido que así se obtiene manifiesta escasa absorción de agua, buen efecto de perleo y asimismo un tacto suave agradable.

#### EJEMPLO 18

15. Se empapa un popelín de algodón (peso por m<sup>2</sup>: 160 g) con un baño de apresto que contiene 50 g/litro del producto de adición descrito en el Ejemplo 1, B), o en el Ejemplo 4 y 12 g/litro de dilaurato de dibutil-estaño en tetracloroetileno, se le exprime hasta el 105 % de retención de agua, se le seca y se le condensa a 155° C durante 5 minutos. Se obtienen buenos índices de hidrofobia resistente al lavado. El tacto del tejido tratado no deja nada que desear.
- 20.

- De la misma manera pueden utilizarse los productos de los Ejemplos 8 ó 9.
- 25.

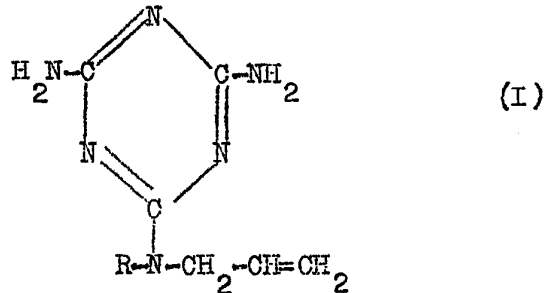
#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes

alemanas numeros P 24 11 326.6 de 9 de marzo de 1974 y 24 59 028.1 del 13 de diciembre de 1974.

1. Procedimiento para el tratamiento de materiales de fibra, con composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano, de la manera ordinaria, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de compuestos de la fórmula general

10.

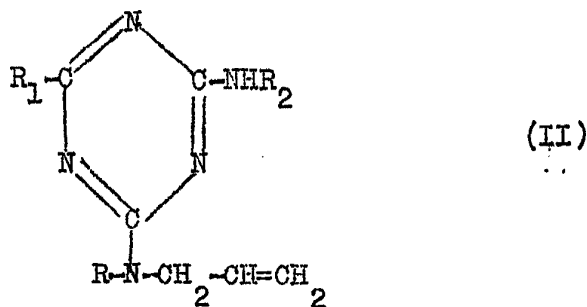


en la que

15.

R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o bien un radical alquílico con 1 a 10 átomos de C, de compuestos de la fórmula general

20.



en la que

25.

R es un radical de hidrocarburo insaturado con 3 átomos de C o bien hidrógeno,

$R_1$  es un radical alquílico lineal ramificado o cíclico, con 1 a 6 átomos de C, un radical fenílico, bencílico o vinílico o bien hidrógeno

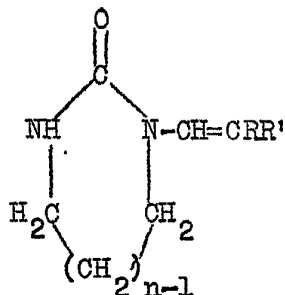
5.

y

$R_2$  es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C, un radical fenílico o bencílico o bien hidrógeno,

de compuestos de la fórmula general

10.



15.

en la que

$R$  es igual a hidrógeno, un radical fenílico, toluílico, bencílico o ciclohexílico o un radical alquílico con 1 a 8 átomos de C,

$R'$  es igual a hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C

20.

y

$n$  es igual a 1 ó 2,

de mono- o di-alilureas, de mono- o di-aliltiureas, o sus compuestos metilólicos, de preferencia eterificados

25.

con alcoholes de 1 a 4 átomos de C, a organopolisiloxanos que contienen átomos de hidrógeno ligados a silicio y en los que la relación de silicio a hidrógeno es de 6 : 1 a 16 : 1, eventualmente en presencia de cuerpos

- fundamentales aminoplásticos, hallándose en forma metilolada, de preferencia eterificada con alcoholes inferiores, una parte a lo menos de los átomos de aminohidrógeno de los compuestos de las fórmulas (I), (II) o (III), de las mono- o di-alil-ureas o -tiourcas o respectivamente de los cuerpos fundamentales aminoplásticos.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de mono- o di-alil-ureas metiloladas, de preferencia eterificadas, o respectivamente de compuestos de la fórmula (I) metilolados de preferencia eterificados.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de compuestos de la fórmula (I) metilolados, de preferencia eterificados.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición a organopolisiloxanos en los que la relación de silicio a hidrógeno es de 7 : 1 a 13 : 1.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 4, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de 0,125 a 0,5 moles de compuestos diinsaturados o respectivamente de 0,25 a 1 mol de compuestos monoinsaturados por cada átomo-gramo de hidrógeno del organopolisiloxano.
- 25.

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano las obtenidas por adición de dichos compuestos en presencia de 0,05 a 0,33 moles de cuerpos fundamentales aminoplásticos metilolados, de preferencia eterificados con alcoholes inferiores.

10. 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina aminoplástica-polisiloxano, las obtenidas por adición de mono- ó dialiltiureas metiloladas, de preferencia eterificadas, ó respectivamente de compuestos de las fórmulas (II) ó (III) metilolados, de preferencia eterificados.

15. 8.-Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse en calidad de composiciones de resina-aminoplástica-polisiloxano, las obtenidas por la adición de dichos compuestos en presencia de 0,05 a 0,33 moles de cuerpos fundamentales aminoplásticos metilolados, de preferencia eterificados con alcoholes inferiores.

20. 9. Procedimiento para el tratamiento de materiales de fibra.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

435442

- 35 -

Madrid, a 8 de Marzo de 1975

p.a.

JAIMESERRA

D. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA