

P. 19.455.-

742 Mr/Rs
"Strahlungspfropfung komb"

256717



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE de INVENCIÓN

formulada el 22 de Marzo de 1960, con el núm. 256.717

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HEBERLEIN & CO. AG., entidad suiza, establecida en Wattwil, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE MATERIAL NATURAL O SINTÉTICO"

El presente invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de estructuras o cuerpos, especialmente cuerpos textiles planos, torzales, hilos y fibras de material celulósico natural o sintético, queratina o material completamente sintético, así como también papel, láminas de material sintético o cuero, con compuestos orgánicos de perfluoro, con el fin de producir efectos



256717

permanentes de repulsión de la suciedad, aceite, tinta u otros ensuciamientos cualesquiera, tales como los producidos por zumos de frutas, vino, alquitrán o similares.

Ha sido intentado ya por diversos métodos, conseguir tales revestimientos, p.e. aplicando sobre el substrato compuestos orgánicos de perfluoro disueltos en disolventes orgánicos, o bien en forma de emulsiones, y calentando el substrato a temperaturas superiores a 100°C. Este método, empero, tiene el inconveniente de no poder conseguirse efectos permanentes en los textiles de celulosa. Asimismo se aplicaron los compuestos orgánicos de perfluoro sobre el substrato, junto con sustancias formadoras de resinas sintéticas, tales como p.e. un precondensado de urea y formaldehído, en presencia de un catalizador ácido en una emulsión acuosa, después de lo cual se calentaba el substrato a más de 100°C, a efectos de condensación y endurecimiento de la resina sintética. Al emplear tejidos textiles celulósicos como substrato, este último sufre en grado muy fuerte, debido a la acción muy ácida de la masa de apresto.

Se ha descubierto ahora que pueden evitarse estos inconvenientes injertando en el substrato compuestos orgánicos.

En el injerto, como es sabido, se provoca por vía química una activación de diversos grupos de moléculas en los polímeros de elevado grado de polimerización, para encadenar a los grupos activados otros grupos de moléculas que, dado el caso, pueden seguir siendo polimerizados. Los métodos químicos para la realización de tal injerto son, empero, muy complicados y difícilmente realizables.

Se ha comprobado ahora que pueden simplificarse sustancialmente los procedimientos de injertado si, de acuerdo con el invento, la activación no se realiza por vía química, sino con

256717



ayuda de rayos ionizantes.

El presente invento se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la mejora de material textil celulósico y se caracteriza por que, mediante la acción única o repetida de rayos ionizantes, especialmente rayos gamma o rayos Roentgen, se forman en las cadenas de celulosa del material textil y/o en las sustancias o mezclas de sustancias químicas aplicadas eventualmente sobre el material textil antes de su irradiación, que entre si y/o con sustancias químicas o mezclas de sustancias químicas, aplicadas sobre el material textil después de su irradiación, se someten al injerto.

El presente procedimiento puede aplicarse en la industria textil para conseguir los fines mas diversos. Entre otros pueden considerarse como tales las mejoras de la resistencia mecánica de las fibras, el aumento de resistencia frente a la degradación biológica, así como frente a ensuciamiento, absorción de agua, acciones de productos químicos o del calor, modificación de las propiedades de difusión frente al aire y el agua, y asimismo variación de la hinchabilidad y de las propiedades termoplásticas.

Como radiación ionizante ha de considerarse en primer lugar una radiación gamma o una radiación Roentgen; para la radiación gamma sirven como fuente de radiación p.e. Co^{60} , productos de disgregación del U^{235} o del Cs^{137} . El material textil puede ser irradiado p.e. con una fuente de radiación durante un lapso de tiempo de entre pocos segundos y varias horas. El injerto con las sustancias químicas aplicadas sobre el material textil después de la irradiación, puede realizarse inmediatamente después de la acción de los rayos ionizantes, o bien también al cabo de una semana hasta algunos meses después de la

256717



acción de la radiación. Dentro de un margen de hasta 6 % de
humedad relativa del material textil, no se vé influenciado
el resultado de la irradiación. Si, por el contrario, el ma-
terial textil posee una humedad superior al 10%, entonces la
5 formación de grupos OH y otros radicales, puede tener efectos
perjudiciales.

La irradiación, según sean los efectos que se deseen
conseguir, puede realizarse en presencia o en ausencia de oxí-
geno del aire, en el último caso, se realiza la irradiación
10 convenientemente en el vacío o en un gas inerte.

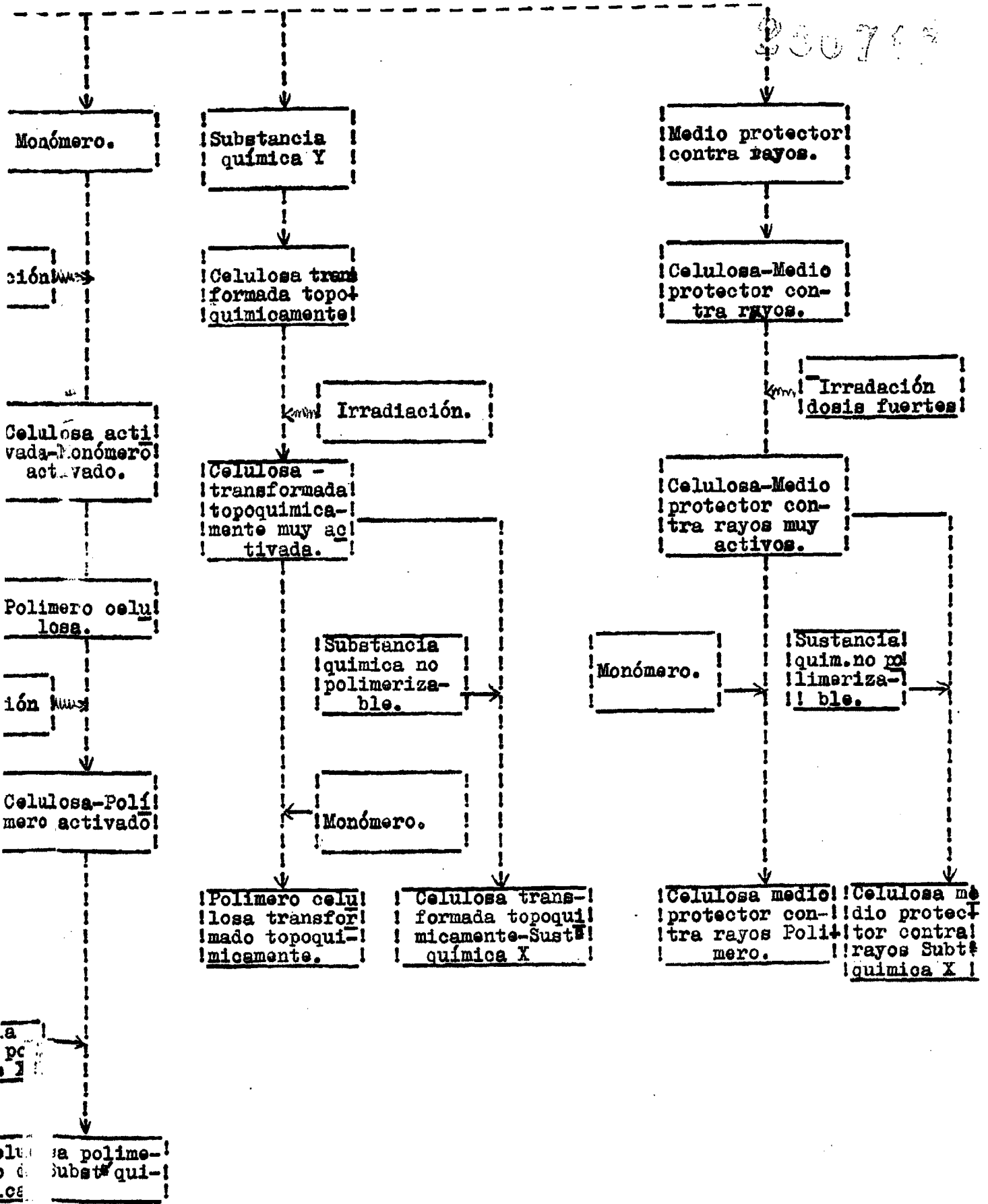
El procedimiento comprende toda una serie de variantes
y combinaciones, que en la Tabla siguiente han sido ilustradas
gráficamente y a continuación serán comentadas detalladamente.

15

EL CELULOSICO



330743





56717

Injerto de sustancias químicas o mezclas de tales sustancias, no polimerizables o alternativamente terminadas de polimerizar.

Las sustancias o mezclas de sustancias químicas no polimerizables o terminadas de polimerizar, que se desean injer-
5 tar, pueden ser aplicadas sobre el material textil en forma de solución acuosa o de dispersión, antes de la irradiación. Ahora bien, pueden asimismo aplicarse después de la irradiación, siendo entonces necesario un calentamiento del material textil a efectos de unir químicamente las sustancias al mate-
10 rial textil. Como material químico a aplicar sobre el material textil, puede servir fundamentalmente cualquier compuesto orgánico. Así p.e. son apropiados individual o combinadamente, los compuestos amónicos cuaternarios, los fenoles, las siliconas, así como las materias colorantes de todas clases, los compues-
15 tos organometálicos tales como óxido tributílico de estaño, el metaborato fenílico de mercurio, el acetato tributílico de estaño, etc., los polimerizados tales como el polietileno, los polimetacrilatos, el cloruro de polivinilo, etc., en forma de soluciones en disolventes orgánicos o de dispersiones acuosas
20 -así como ablandadores, tales como p.e. la sal trietanolamínica del sarcósido oleílico, el cloruro cetildimetilbenzilamónico, la esteariltrietanolamina, el esteariletilenodiaminamidoformiato.

Injerto de sustancias monómeras polimerizables.

25 En este caso puede procederse de forma que el material textil se irradie primeramente, a continuación de lo cual se le aplica una sustancia monómera polimerizable, se injerta y se sigue polimerizando. Como sustancia monómera polimerizable, pueden considerarse en primer lugar los compuestos vinílicos o
30 alílicos, p.e. los acrilatos, los metacrilatos, los estiroles,



36717

los acetatos de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, asimismo el etileno, el butadieno, el isopreno, así como mezclas de los monómeros citados. Estos monómeros se aplican sobre el material textil en forma de soluciones o de dispersiones acuosas. La polimerización de la sustancia monómera puede realizarse con ayuda de un sistema redox, en sí conocido, que se aplica sobre el material textil, o bien con antelación, o bien al mismo tiempo, y ello con exclusión del aire. Un sistema redox conocido se compone p.e. de glu-
5 cosa y sales de hierro, siendo especialmente apropiado para los acrilatos. Asimismo puede encontrar aplicación como sistema redox la rongalita (sodio-sulfoxilato-formaldehído). El injerto de la sustancia monómera realizado en presencia del sistema redox y su polimerización ulterior pueden fomentarse mediante calentamiento. Resulta posible además realizar la polimerización de la sustancia monómera, aplicada sobre el material textil en forma de solución acuosa, sin ayuda de un sistema redox, mediante calentamiento exclusivamente. Para -
15 ello puede calentarse la solución de la sustancia monómera o el material textil con ella impregnado, a aproximadamente,
20 60 ° C.

Por lo demás el material textil en el que se injertó y se polimerizó de la manera descrita una sustancia monómera, puede ser expuesto a una segunda irradiación y realizarse la polimerización de injerto con otra sustancia monómera polimerizable. Asimismo es posible injertar después de la segunda polimerización un medio químico no polimerizable.

El injerto de sustancias monómeras polimerizables puede realizarse también de modo que, primeramente, se aplica sobre el material textil la sustancia monómera, después de lo
30



256717

5 cual tiene lugar la irradiación. En este caso pueden reali-
zarse la irradiación y el injerto de la sustancia monómera
en presencia de oxígeno del aire, impidiendo éste la polime-
rización ulterior. Pero como la acción de los rayos ionizan-
tes activa también los restos del injerto de la sustancia monó-
10 mera, se puede injertar otra sustancia monómera polimerizable
p.e. con ayuda de un sistema redox y transformarla en un poli-
merizado mixto con la sustancia monómera aplicada antes de la
irradiación. Este segundo injerto se realiza en ausencia de
15 oxígeno del aire. Puede asimismo realizarse la irradiación
del material textil provisto de una sustancia monómera poli-
merizable, así como la polimerización de injerto de la sustan-
cia monómera, en ausencia de oxígeno del aire. El material
así obtenido, puede ser expuesto a una segunda irradiación e
injertarse a continuación una sustancia química no polimeri-
zable.

Tratamiento topoquímico previo del material textil.

El material textil puede, antes de la irradiación, ser
tratado con sustancias químicas que provoquen una modifica-
20 ción topoquímica del primero. Si el material textil así modi-
ficado se somete a la irradiación, entonces se forma un núme-
ro de grupos activos sustancialmente mayor que si se irradia
el material textil no tratado topoquímicamente. Puede p.e.
someterse el material textil a una reacción puramente química
25 con ésteres o éteres de acrílico, metacrílico, crotonílico o del áci-
do cinámico, o bien de éteres de alilo. Asimismo pueden intro-
ducirse, mediante el tratamiento del material textil celulósico
con compuestos no saturados, tales como p.e. el acrilonitri-
lo, en presencia de alcalis, grupos laterales en las cadenas de
30 celulosa, que mediante la irradiación pueden ser activados fá-



256717

cilmente. A su vez puede impregnarse el material textil con
compuestos etilenimínicos y hacerse reaccionar con éstos me
diante calentamiento a más de 100° C, en presencia de un ca
talizador ácido. Finalmente se puede transformar también to
5 topquímicamente el material textil celulósico, mediante tra
tamiento con compuestos aromáticos, que en la posición o-,
m-, ó p- con relación al punto de unión con la cadena de ce
lulosa, lleven un sustituyente alifático, especialmente gru
pos isopropílicos. Tales compuestos son p.e. los ácidos o-,
10 m-, p-carboxílicos o alternativamente fenoles o alcoholes o
sus derivados, tales como p.e. los derivados clorados del -
isopropilbenzol, isobutilbenzol, I-[I'-metebutil-] benzol
(β -fenilpentano), I-[I'-metoamil-] benzol (β -fenilhexano),
I-[I'I⁴-dimeto-amil]-benzol (β -metilfenilhexano), I-[I'-me
15 toheptil-] benzol (β -feniloctano) ó 4-oxi-I[-diisopropilcarbi
no]-benzol (diisopropil-carbino-fenol), 4-octilfenol secundario
(alcohol betafenilisoamílico), etc. Los ésteres o éteres así
resultantes pueden activarse fácilmente en el grupo isopropi
lo.

20 Después de la irradiación del material textil transfor
mado topquímicamente, tiene lugar la polimerización de injer
to con una sustancia monómera polimerizable, de la manera más
arriba descrita. Como mediante el tratamiento previo topoquí
nico se forman grupos activos más fácilmente accesibles, pue
den injertarse con relativa facilidad en este material textil
25 transformado, también sustancias químicas no polimerizables,
exponiéndolo al mismo tiempo a la acción del calor.
Tratamiento del material textil con sustancias químicas pro
tectoras contra los rayos.

30 El material textil celulósico puede ser tratado con sus



250717

tancias químicas protectoras contra los rayos, a efectos de -
protegerlo contra una degradación demasiado pronunciada debi-
da a la irradiación, teniendo entonces lugar, dado el caso,
una combinación química de estas últimas con la celulosa. Co-
mo tales son apropiadas p.e. la cisteína, la cistina, los fe-
noles como el pirogalol. Es asimismo posible modificar la
celulosa topoquímicamente con cloruro metanosulfónico. El
éter que se produce con ello, aumenta en amplio grado la re-
sistencia de la celulosa contra la degradación por la irra-
diación. El material textil tratado con el medio protector
contra los rayos, puede ser expuesto a una dosis de radiación
sustancialmente mayor que el material no tratado, pudiendo,
por lo tanto, formarse durante la radiación un número sustan-
cialmente mayor de grupos activos. Después de la irradiación
puede llevarse a cabo la polimerización de injerto con sustan-
cias monómeras polimerizables, así como el injerto de sustan-
cias químicas no polimerizables, de la manera más arriba des-
crita.

El invento será explicado a continuación con más deta-
lle, a base de los ejemplos de realización siguientes:

Ejemplos:

1º.- Un tejido de algodón se trata a temperatura nor-
mal con una solución acuosa que contiene 0,5% de metaborato
fenílico de mercurio. Después de exprimido a 100% de absor-
ción, se seca el tejido a 30° C. A continuación tiene lugar
una irradiación mediante una fuente de rayos gamma durante 3
minutos, con lo cual se irradia una dosis total de 10^6 Roent-
gen en el tejido. Después de la irradiación se vuelve a la-
var y secar el tejido.

2º.- Un popelin de algodón blanqueado, que tiene un gra



256717

do medio de polimerización (DP) de 1600 y un contenido de humedad de 5,5%, se irradiaba con una fuente de Co^{60} durante 15 minutos, de modo que se irradiaba una dosis total de $1,1 \times 10^6$ Roentgen en el tejido. Poco tiempo después de la irradiación que fué realizada a 20° C, el tejido poseía un grado medio - de polimerización de 1580. Se guardó el tejido durante 12 horas a temperatura normal, con lo cual descendió el grado medio de polimerización a 1400. El tejido se introdujo entonces en una solución acuosa al 10% de ácido metacrílico en - presencia de 0,1% de ferrosulfato amónico, 1% de glucosa y 0,1% de dihidroxiacetona (todo con relación al agua), y una vez evacuado, se dejó reposar a 20° C. Después de una acción de una hora, el tejido tiene un aumento de peso de 100% y al cabo de 12 horas, uno de 300%. Si después de lavado y secado se deja el tejido durante más tiempo, entonces ya no aumenta el peso. Después de lavado 5 veces con una lejía que contiene 2 g. de sosa y 5 g de jabón, e hirviéndose cada vez durante 30 minutos, el peso permanece prácticamente invariado.

3ª.- Un tejido consistente en hilos de acetato de celulosa, es expuesto a una temperatura de 25° C a una fuente de radiación gamma durante 23 horas, de modo que se irradiaba una dosis total de 1×10^6 Roentgen. Sin dejarlo reposar, se introduce entonces directamente durante algunos minutos en una solución acuosa al 10% de acrilamida en presencia de 0,1% de ferropirofosfato sódico (el hierro ligado aquí de manera compleja para evitar posibles daños del tejido debidos a restos de hierro, que a pesar del lavado pudieran permanecer en el tejido), a la vez que 1% de glucosa y 0,1% de dihidroxiacetona (todo con relación al agua), se exprime, se lava -



256717

durante algún tiempo con agua fría y se seca al aire a 70 -80° C. Se consigue así un considerable aumento de peso.

4º.- Un tejido de seda artificial de viscosa, que fué irradiado, tratado con una solución de acrilamida y secado de la manera descrita en el Ejemplo 3, es sometido a una segunda irradiación mediante una fuente de radiación durante 6 minutos y a continuación se trata con una solución acuosa de 10 g de esteariltrietanolamina por litro, se exprime hasta 100% y se seca a aproximadamente 80° C. Después se vuelve a lavar el tejido y se seca nuevamente a alrededor de 80° C.

5º.- Se prepara una emulsión acuosa al 10% de estírol, empleando emulgentes, tales como p.e. 1% de sulfonato de alcohol graso que no tiene influencia sobre los procesos de polimerización ulteriores. Un tejido mixto de hilos de algodón y de viscosa se impregna con dicha emulsión, se exprime hasta 100% de absorción y se seca. Se expone a la acción de una irradiación de rayos gamma durante 3 minutos, de modo que se irradia una dosis total de $4,5 \times 10^5$ Roentgen. Después de la irradiación se pasa el tejido por un baño que contiene 1% de ferropirofosfato sódico y 1% de glucosa, se exprime ligeramente y, sin secar, se deja reposar durante 30 minutos a temperatura normal, con exclusión del aire.

6º.- Un vellón de fibras cortadas de viscosa se irradia con una fuente de radiación gamma durante 30 segundos, irradiándose con ello una dosis total de 5×10^4 Roentgen en el vellón, y se deja reposar durante aproximadamente 15 días a 20° C. Este vellón se trata previamente en una solución acuosa de sodio-sulfoxilato-formaldehído a temperatura ambiente y después de exprimido débilmente, se trata en un segundo baño con una emulsión al 10% de estírol-acrilonitrilo (mezclados en



256717

cantidades equimoleculares). A continuación se exprimió y se se secó a 60 hasta 70° C. Después de lavado y secado, ascendió el aumento de peso a 18%.

5 7°.- Un hilo de algodón se trata durante 5 minutos en ácido fórmico al 85% y a continuación se exprime hasta 100 %. Un hilo así tratado previamente se trata durante 5 minutos después de un envejecimiento de 5 minutos, a 20° C con ácido metacrílico y anhídrido del ácido metacrílico, en un proporción de peso de 2 : 1, y en presencia de 0,5 % de ácido perclórico, se exprime y se seca a temperatura normal durante 5
10 minutos al aire. A continuación se lava y se seca. El hilo así tratado previamente ha admitido aproximadamente 3 % de ácido metacrílico. Se expone entonces, según el Ejemplo 6, a una radiación gamma y en seguida se injerta una mezcla de es-
15 tirol y acrilonitrilo.

8°.- Fibras de algodón son tratadas en una solución de 2% de hidróxido sódico, que además contiene 1280 g. de tiocianato sódico por litro, así como 0,1% de sulfonato de alcohol
20 graso en calidad de monectante. El material textil permanece durante 30 minutos en esta solución y se exprime a continuación hasta 100% de absorción. Se deja entonces el material textil así tratado previamente, durante 45 minutos en acrilonitrilo a 55° C y después se sumerge durante 5 minutos en un
25 baño que contiene 1% de ácido acético. Finalmente se lava y se seca. El material textil así tratado previamente, tiene un contenido de nitrógeno de 11,2% lo que corresponde aproximadamente a dos grupos cianoetilo/unidad de glucosa. A continuación se expuso el material textil, lavado y secado, a una
30 fuente de radiación gamma durante 6 minutos, con lo cual se irradió una dosis total de 10^5 Roentgen. El tratamiento ulte

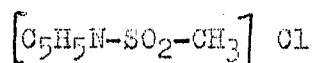


256717

rrior se realizó ya exactamente igual que en el Ejemplo 2, con ácido metacrílico. Después de dos horas de tratamiento se consiguió un aumento de peso total de 270 %.

9^a.- Un tejido de seda artificial al cobre se introduce durante 2-3 minutos en una solución de cloruro p-isopropil benzoílico en piridina, mezclado en la proporción de 2 : 8, y se escurre a 100%. El tejido así tratado se calienta durante 5 minutos a 70-80°C. A continuación se lava y se seca. El tejido tratado así topográficamente, es expuesto, tal como ha sido descrito en el Ejemplo 2, al efecto de una radiación gamma y se injerta ácido metacrílico monómero.

10 10^a.- Un tejido de algodón se trata previamente durante 15 minutos con una solución al 20 % de hidróxido sódico a temperatura normal, y a continuación, una vez tratado durante 5 minutos con ácido acético al 1%, se lava bien y se exprime lo más fuertemente posible. Después, todavía en estado húmedo, se realiza el tratamiento con una solución al 10% de sal de piridinio de cloruro metanosulfónico en agua



20 Después de exprimir, se seca a 75° C. El tejido así tratado muestra una vez lavado y secado, un aumento de peso de 14,2 % y un contenido de azufre de 3,7%. El tejido es expuesto durante 3 minutos a la acción de una fuente de radiación gamma, irradiándose una dosis total de 5×10^6 Roentgen.

25 Antes del tratamiento tenía el tejido un grado medio de polimerización de 1650. Después del tratamiento, el grado medio de polimerización fué practicamente el mismo. Sin la mesilación descendió el grado medio de polimerización hasta aproximadamente 1/3, bajo la acción de la misma dosis de irradiación.

30 El tejido irradiado es tratado durante 30 minutos de acuerdo



256717

5 con el Ejemplo 2, con ácido metacrílico en presencia de sulfato ferroso, glucosa y hidroxiacetona, con exclusión de oxígeno del aire. Al cabo de este tiempo muestra el tejido ya un aumento de peso de 100%. Un aumento de peso de 300% se consigue ya al cabo de 60 minutos.

10 El invento se refiere, en su perfeccionamiento ulterior, al injerto específico de compuestos orgánicos de perfluoro que contengan grupos activables con rayos ionizantes, efectuándose el injerto bajo la acción de rayos ionizantes, especialmente rayos gamma o rayos Roentgen. Para ello puede exponerse el sustrato preliminarmente a la radiación ionizante, después de lo cual se trata con una solución o emulsión del compuesto orgánico de perfluoro, se calienta durante algunos minutos a una temperatura de entre aproximadamente 15 50 y 80° C y, dado el caso, se lava a continuación y se seca. Asimismo, supiero, puede el sustrato, previamente tratado con la solución o emulsión del compuesto orgánico de perfluoro, ser expuesto a la acción de los rayos ionizantes, calentándose, o bien antes, o bien después de la radiación, durante algunos minutos a una temperatura de entre 50 y 80° C, después de cuya radiación, dado el caso, se lava y se seca. La irradiación del sustrato sin tratar o tratado con el compuesto orgánico de perfluoro, puede realizarse en presencia o bajo exclusión del oxígeno del aire, p.e. en el vacío o en 20 un gas inerte. El sustrato puede ser impregnado con la solución o emulsión del compuesto orgánico de perfluoro, o bien puede la última aplicarse sobre el sustrato a muñequilla o a pistola. El método citado en último lugar se recomienda principalmente, cuando el sustrato consiste en papel o cuero. 25

30 Como compuestos orgánicos de perfluoro, que contengan



256717

grupos activables con rayos ionizantes, son apropiados los ésteres o éteres de alcoholes perfluorados o de ácidos perfluorocarboxílicos con alcoholes no saturados o alternativamente con ácidos orgánicos no saturados, tales como p.e. el éster de ácido metacrílico de alcoholes perfluorados o el éster alílico de ácidos perfluóricos. Asimismo pueden tenerse en cuenta los acetales de aldehídos no saturados con perfluoro alcoholes.

5
10 Todas estas sustancias se caracterizan por el hecho de que contienen p. e. enlaces dobles o bien grupos de moléculas que pueden activarse fácilmente con rayos ionizantes.

Los derivados de perfluoro injertados en el sustrato de acuerdo con el invento, son adherentes y muy estables, especialmente frente a repetidos procesos de lavado o procesos de lavado por hervor, así como resistentes a la acción de ácidos y lejías diluidos. Como el injerto se realiza a temperatura relativamente baja y en ausencia de medios de acción fuertemente ácida, no se disminuyen las resistencias a la rotura y la resistencia al roce permanece prácticamente inalterada. La cantidad de sustancia injertada es escasa y a pesar de ello, muy bueno el efecto repelente de la suciedad.

20 La radiación se realiza p.e. con rayos gama, pudiendo emplearse como fuentes Co^{60} ó Cs^{137} . Asimismo pueden encontrarse aplicación los rayos Roentgen. El sustrato puede recibir a este particular dosis totales entre 10^3 - 10^7 Roentgen. La duración de la radiación puede oscilar entre unos pocos segundos y varios días. Sobre el sustrato irradiado previamente, puede injertarse el compuesto orgánico de perfluoro inmediatamente después de la radiación o asimismo también al cabo de algún tiempo, p.e. de algunos días.

30 El invento ha sido ilustrado a continuación con más de-



256717

talle, a base de algunos ejemplos de realización:

Ejemplo 11

Un tejido de popelin de algodón se irradia durante 30 segundos con una fuente de radiación en aire a 20° C, recibiendo el tejido una dosis total de $4 \cdot 10^4$ Roentgen. Inmediatamente después de la radiación se hace pasar el tejido por un baño, que contiene 1% de una emulsión que tiene, un contenido de 50% de poli (1,1 -acrilato dihidrotrifluoroetilénico), se exprime y se calienta a 50° C durante 5 minutos. A continuación se lava el tejido y se seca a 80° C. El tejido así tratado repele muy bien la grasa, el aceite y la tinta, y no muestra disminución alguna de su resistencia a la rotura y al roce. Muestra además un buen efecto hidrófobo.

Ejemplo 12.

Sobre un cuero de vaca se aplica a pistola una emulsión acuosa, que contiene 10% de poli (1,1-dihidroperefluorobutilacrilato) y se seca a una temperatura de 30 - 40° C. El cuero así tratado previamente, se expone a una fuente de radiaciones gamma durante 30 minutos en una cámara en la cual se ha hecho el vacío, irradiándose una dosis total de $2 \cdot 10^5$ Roentgen.

El cuero así tratado muestra propiedades permanentes de repulsión de la suciedad, de la grasa y del agua, y es excelentemente apropiado para su transformación en palas para zapatos.

Ejemplo 13.

Sobre una lámina de poliéster se aplica mediante un foulerá una solución alcohólica al 10% de poli (1,1 -acrilato de alcohol dihidrofluoroetilico). La lámina se seca a continuación a 60-70° C y se expone a una fuente de radiaciones gamma en una atmósfera de nitrógeno, durante un tiempo de 10 minutos



256717

irradiándose una dosis total de 5.10^4 Roentgen. Se obtiene - así una lámina muy repelente de la grasa y del aceite, especialmente apropiada para fines de embalaje.

Ejemplo 14.

5 Un tejido de algodón con un revestimiento aterciope-
lado, consiste en una capa de fibras textiles cortas sujetas
mediante un aglutinante a una de las caras de la base de al-
godón, se trata mediante aplicación a pistola de una emul-
10 sión acuosa al 12% de poli (1,1-dihidropenfluorohexilacri-
lato), que a efectos de mejora de la impermeabilización, contiene 1%
de alcohol isopropílico con relación a la emulsión. El teji-
do se seca entonces a 80° C y a continuación se expone al ai-
re a la acción de una fuente de radiaciones gamma durante 10
minutos, irradiándose una dosis total de 3.10^4 Roentgen. El
15 resultado es un apresto permanentemente repelente de sucieda-
des, aceite, grasa y agua.

Ejemplo 15

Un tejido para el tapizado de coches, que en la urdim-
bre contiene fibras de poliamida y de lana de celulosa y en
20 la trama fibras cortadas de poliacrilonitrilo es irradiado al
aire con una fuente de radiaciones gamma durante 5 minutos,
siendo irradiada una dosis total de $1,5 \cdot 10^6$ Roentgen. Al ca-
bo de tres días de almacenaje a $15-20^{\circ}$ C, se aplica sobre el
tejido, mediante un frulard una emulsión acuosa al 8% de poli
25 (dihidropenfluorododecilacrilato), después de lo cual se seca
a $60-70^{\circ}$ C. Se obtiene un tejido para tapizar permanentemente
repelente de la grasa, la suciedad y el agua.

Ejemplo 16

Una banda de papel utilizable para fines de embalaje
30 se trata a pistola con una solución alcohólica al 7% de poli

256717



(1,1-dihidrononaperfluorisoamid-acrilato) y a continuación se
seca a 60 - 70° C. Sigue después una irradiación con una fuente
de radiaciones gamma al aire durante 5 minutos, irradiándose -
una dosis total de 4.10^6 Roentgen. Se obtiene una banda de pa-
5 pel repelente de la grasa, el aceite y el agua, apropiada para
el embalaje de objetos grasientos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza
el 8 de Mayo de 1959, bajo el número 73.031, y 16 de Junio de
1959, bajo el número 74.588, se acoge a los beneficios del ar-
10 tículo 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 1ª.- Un procedimiento para la mejora de material natu-
ral o sintético, caracterizado porque mediante la acción única
o repetida de rayos ionizantes, especialmente rayos gamma o ra-
yos Roentgen, se forman en las cadenas de moléculas del mate-
rial y/o en sustancias químicas, o mezclas de tales sustancias,
aplicadas sobre el material dado el caso, antes de la irradia-
ción, grupos activos que, entre sí y/o con sustancias químicas,
25 o mezclas de tales sustancias, aplicadas sobre el material, da-
do el caso después de la irradiación, son sometidos al injerto.

30 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque el material a mejorar es un material tex-
til celulósico.



256717

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material textil es sometido a la acción de una fuente de radiaciones durante un lapso de tiempo de entre pocos segundos y varias horas, irradiándose una dosis total de entre 10^3 y 10^7 Röntgen.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el material textil sometido a la irradiación tiene una humedad de a lo sumo 10 %.

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto se realiza con exclusión del oxígeno del aire.

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto se realiza en el vacío.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el injerto se realiza en un gas inerte.

8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto se realiza en presencia del oxígeno del aire.

9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto con la sustancia química aplicada después de la irradiación, se realiza inmediatamente después de la acción de los rayos ionizantes.

10^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el injerto con la sustancia química aplica a después de la irradiación se realiza al menos algunos días después de la acción de los rayos ionizantes.

11^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque después de la irradiación se injerta en el material una sustancia química no polimerizable.

12^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

256717



11, caracterizado porque el injerto se realiza calentando el material.

5 13^a.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia química aplicada después de la irradiación es una sustancia monómera polimerizable.

14^a.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia química aplicada antes de la irradiación es una sustancia monómera polimerizable.

10 15^a.— Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque la sustancia monómera polimerizable es un compuesto vinílico.

15 16^a.— Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 - 15, caracterizado porque el injerto y la polimerización de las sustancias monómeras polimerizables se realiza con ayuda de sistemas redox.

17^a.— Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el injerto y la polimerización ulterior se efectúan calentando al mismo tiempo.

20 18^a.— Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 13-15, caracterizado porque la sustancia monómera polimerizable se aplica sobre el material textil en forma de solución acuosa y porque la polimerización de injerto se realiza mediante calentamiento de la solución acuosa o del material textil con ella impregnado.

25 30 19^a.— Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 14-18, caracterizado porque, antes de la irradiación, se aplica sobre el material textil una sustancia monómera polimerizable que, junto con el material, es irradiada e injertada en presencia de oxígeno del aire y por que, después de la irradiación, se aplica otra sustancia monómera polimeriza-



256717

ble sobre el material textil, injertándose y transformándose en un polimerizado mixto con la sustancia monómera aplicada antes de la irradiación.

20^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 14 - 18, caracterizado porque antes de la irradiación se aplica una sustancia monómera polimerizable sobre el material textil, que junto con éste se irradia en ausencia de oxígeno del aire, provocándose la polimerización de injerto, después de lo cual tiene lugar una segunda irradiación y el injerto de una sustancia química no polimerizable.

21^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 15-18, caracterizado por que, sobre el material textil irradiado, se injerta una sustancia monómera polimerizable, transformándose ésta en el polimerizado correspondiente, y por que a continuación se somete el material así obtenido a una segunda irradiación, realizándose una polimerización de injerto con una segunda sustancia monómera polimerizable.

22^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, caracterizado porque la sustancia química aplicada sobre el material textil antes de la irradiación, provoca una modificación topoquímica de este último.

23^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque la modificación topoquímica del material textil se realiza mediante tratamiento con un compuesto aromático, que en la posición o-, m- ó p- con relación al punto de unión con la cadena de celulosa, lleva un sustituyente alifático con átomos C secundarios, especialmente grupos isopropilo.

24^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque la modificación topoquímica del mate-



2567 17³⁰

rial textil se provoca con cloruro p-isopropilbenzoilo.

25^a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1,2, caracterizado por que la sustancia química aplicada sobre el material textil antes de la irradiación, tiene al mismo tiempo un efecto protector contra los rayos sobre el material textil.

26^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizado porque la sustancia protectora contra los rayos, está ligada químicamente con la celulosa.

27.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque como sustancia protectora contra los rayos se emplea cloruro metanosulfónico.

28^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a efectos de la formación de un revestimiento permanentemente repelente de la suciedad, el aceite y la tinta, se injertan compuestos orgánicos de perfluoro, que contienen grupos de moléculas activables con rayos ionizantes.

29^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque como compuestos orgánicos de perfluoro se emplean ésteres de alcoholes no saturados con ácidos perfluorocarboxílicos.

30^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado por que como perfluoro compuestos orgánicos se emplean ésteres de perfluoro alcoholes con ácidos orgánicos no saturados.

31^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque como perfluoro compuestos orgánicos se emplean ésteres de alcoholes no saturados con perfluoro alcoholes.

32^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

256717



28, caracterizado porque como perfluoro compuestos orgánicos se emplean acetales de aldehídos no saturados con perfluoro alcoholes.

5 33ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque el sustrato se expone primeramente a la radiación ionizante y después se trata con el perfluoro compuesto orgánico.

10 34ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque el sustrato es tratado primeramente con el perfluoro compuesto orgánico y después se expone a la acción de la radiación ionizante.

15 35ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 33 y 34, caracterizado porque el sustrato, una vez aplicado el perfluoro compuesto orgánico, se calienta a una temperatura entre 50 y 80°C.

36ª.- "Un procedimiento para la mejora de material natural o sintético".

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

20 Esta Memoria consta de veinticinco hojas, escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 30 JUL 1960

P.A.

25