

30 5301

26



PATENTE DE INVENCION.

P.D. File 5300-910.

Your Order No. FA/17088.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Método para dar un caracter oleofóbico e hidrofóbico a fibras naturales o artificiales".

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un método para hacer oleofóbicas e hidrofóbicas a fibras mediante el empleo de polímeros de acrilatos y metacrilatos fluorados.

5. Se han realizado muchos esfuerzos en

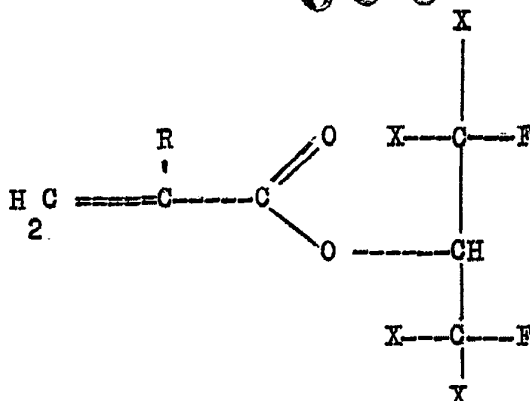


30 5301

26 OCT 1962

- la búsqueda de una sustancia que comunique
5. jidos convencionales las propiedades áltamente deseables de oleofobia e hidrofobia, habiéndose dirigido recientemente la investigación hacia el empleo de polímeros de metacrilatos y acrilatos fluorados. Hasta ahora se ha creído que para obtener un rendimiento satisfactorio, el polímero debía ser uno derivado de un acrilato fluorado o metacrilatos que tuviesen una cadena fluorada de 4 átomos de carbono por lo menos,
10. terminada por un grupo perfluorometílico. Por ejemplo, una reciente publicación en el American Dyestuff Reporter, del 17 de Septiembre de 1.962, volumen 51, páginas 46 a 48, afirma que "se ha determinado que para obtener la repelencia al aceite, el compuesto
15. ha de tener una cadena de carbonos fluorados de 4 carbonos por lo menos, terminada por un grupo-CF<sup>2</sup>".
- Hemos descubierto ahora, de acuerdo con esta invención, que no es necesario de hecho que los polímeros deriven de compuestos que tengan por lo menos 4 átomos de carbono en una cadena fluorada y que
20. polímeros de determinados acrilatos y metacrilatos fluorados simples son excelentes sustancias para hacer hidrofóbicas y oleofóbicas las fibras. Así, la invención comprende un método de tratamiento de las
25. fibras con un polímero de un compuesto que tenga la fórmula:

30 530 A



I.

en la que R. es hidrógeno o metilo y X es cloro o fluor.

- Los polímeros que se emplean en el método de la invención son ordinariamente sólidos -
5. blancos acuosos y duros. Ejemplos de los monómeros cuyos polímeros pueden emplearse en el método de la presente invención, son el acrilato de 1,1,3,3-tetracloro-1,3-difluoroisopropilo; metacrilato de 1,1,3,3-tetracloro-1,3-difluoroisopropilo; acrilato de 1,1,3-tricloro-1,3,3-trifluoroisopropilo; me
10. tacrilato de 1,1,3-tricloro-1,3,3-trifluoroisopropilo; acrilato de 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroisopropilo; metacrilato de 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroisopropilo; acrilato de 1-monocloro-1,1,3,3,3-pentafluoroisopropilo; metacrilato de 1-monocloro-1,1,3,3,3-pentafluoroisopropilo; acrilato de s-exafluoroisopropilo y metacrilato de s-exafluoro
15. isopropilo.

- Estos monómeros pueden prepararse reac-
20. cionando el correspondiente alcohol isopropílico -



30.5301

- halogenado con cloruro acrílico o metacrílico en presencia de un adecuado disolvente y un catalizador, - por ejemplo como se describe en nuestra solicitud número 305.302. Una reacción típica para producir los
5. deseados derivados de acrilato o metacrilato fluorados comprende la reacción del correspondiente alcohol isopropílico halogenado con el cloruro metacrílico o acrílico en solución en un disolvente usando un catalizador a temperatura moderada, es decir entre
10. el valor ambiente y 120°C. aproximadamente, con ligera agitación. El resultante derivado acrilato o metacrilato fluorado puede aislarse luego mediante convencionales procedimientos de aislamiento y purificación. Por ejemplo, puede separarse el exceso de reactivos y disolvente por destilación seguida de purificación mediante la edición de agua, seguido de extracción con éter.
- 15.

- La polimerización del monómero de acrilato o metacrilato fluorado puede efectuarse calentando el monómero en solución con un catalizador de radicales libres. Adecuados catalizadores de polimerización son los peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo. Como variante, la polimerización puede efectuarse mediante exposición del monómero o una solución del mismo a luz ultravioleta. El resultante polímero puede lavarse luego liberándolo de todo contaminador de reacción secundaria o, si se desea, puede volverse a disolver en un adecuado disolvente, seguido de convencionales procedimientos de filtración, destilación y secado.
- 20.
- 25.
- 30.



30 5301

- Puede tratarse una amplia variedad de materiales fibrosos por el método de la invención. Por ejemplo, fibras naturales tales como algodón, lana y celulosa; fibras artificiales, tales como poliésteres, por ejemplo "Dacron", "nylon", poliamidas de caprolactamas y poliacrilonitrilos fibrosos pueden hacerse impermeables al agua y retardadores de la llama, y resistentes a los ácidos suaves, a la transpiración, al aceite, a la humedad, a la mayonesa, al petróleo, a la grasa y a las influencias de las temperaturas tropicales y árticas. Las fibras pueden tratarse como tales o en forma de artículos fabricados, tales como tejidos, servilletas, toallas, etc.
- 5.
- 10.
15. El tratamiento de las fibras puede efectuarse usando una solución del polímero en un disolvente. Aunque puede emplearse una variedad de procedimientos convencionales que efectúen un íntimo contacto de la fibra con líquidos, por ejemplo pulverización, etc., es preferible aplicar el polímero por inmersión.
- 20.
- Adecuados disolventes para el polímero son la acetona, cetona metilética, tetrahidrofurano y éter dietílico. La relación en peso entre disolvente y polímero puede ser de 0,1 a 100 partes - aproximadamente de disolvente por parte de polímero, aunque la relación preferida es de 1 a 50 partes - aproximadamente de disolvente por parte de polímero. Bajo estas condiciones de concentración, la fibra experimenta normalmente un incremento de peso -
- 25.
- 30.



del 2 al 12 %. aproximadamente. Naturalmente, la con  
centración del polímero en el disolvente influye di  
rectamente en el grado de revestimiento efectuado.

- Se ha observado que los polímeros emplea -
5. dos en esta invención exhiben un notable grado de ca  
pacidad de humedecimiento y por consiguiente no es  
necesario en general usar un agente humectante como  
es habitual con otros métodos de tratamiento. Esta  
capacidad inherente de penetrar el material fibroso
10. se muestra especialmente por los polímeros que con -  
tienen 1 ó mas sustitutivos de cloro. Se supone que  
la presencia de un átomo de cloro acentúa grándemen-  
te tanto la solubilidad como la capacidad de humede-  
cimiento de los impregnadores de fibras fluorados. -
15. Además, estos derivados de cloro han resultado pre -  
servar las cualidades "tactiles" de materiales fibro  
sos tales como lana y algodón. Sin embargo, no debe  
suponerse que no pueden emplearse agentes humectan -
20. tes en la práctica de esta invención, pero su em -  
pleo, en particular con los poliacrilatos y polimeta  
crilatos clorofluorados, no representa ninguna venta  
ja apreciable.

- Una forma variante de aplicación del polí-  
mero a las fibras se efectúa aplicando a estas últi-
25. mas un compuesto monómero de fórmula general I en  
la que R. es hidrógeno o metilo y X es cloro o fluor,  
y polimerizando luego el citado compuesto monómero.
- Una forma conveniente de emplear esta técnica compren  
de la impregnación de la fibra con una mezcla del
30. acrilato o metacrilato fluorado monómero y un catali-



305301

zador, estando preferiblemente la mezcla en forma de solución. La fibra impregnada se somete luego a condiciones de polimerización hasta que se ha efectuado ésta en un grado deseado.

5. La resultante fibra oleofóbica e hidrofóbica puede aislarse mediante la separación del disolvente o el exceso de polímero por métodos convencionales, tales como compresión y escurrimiento, seguido de secado en aire u horno a temperatura ambiente o temperaturas de hasta 150°C. aproximadamente, e presión atmosférica o bajo vacío.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que las partes son en peso.

15. EJEMPLO 1.

- Se sumergió una muestra de lienzo de algodón una vez en una solución al 6 % en peso que comprendía una parte de polímero de metacrilato de sexafluoroisopropilo y 16 partes de acetona durante unos segundos, retirándose luego y secándose con aire. El lienzo de algodón volvió a pesarse y mostró un incremento de peso del 9,9 %. Antes de la impregnación con el polímero, la muestra de lienzo de algodón absorbía fácilmente agua y aceite mineral. Después del tratamiento, se ensayó la muestra para determinar sus propiedades hidrofóbicas y oleofóbicas. Se observó que el tejido tratado era completamente hidrofóbico. El agua rociada sobre el lienzo tratado adoptó la forma de gotas y permaneció sobre el tejido como tales gotas hasta que se evaporó por comple-



30 5301

- to. De igual modo, aceite lubricante "3 en 1" adoptó también la forma de gota al colocarse sobre el lienzo tratado y, al cabo de un periodo de 8 horas, no mostró ningún vestigio de absorción. El lienzo -
5. tratado mostró también una completa inmunidad al manchado con mayonesa, salsa de tomate y mostaza.

El polímero de metacrilato de s-exafluoroisopropilo empleado en este ejemplo se había obtenido como sigue.

10. Se mezclaron 6,5 partes de metacrilato de exafluoroisopropilo con 0,07 parte de peróxido de benzoilo y se colocaron en un tubo de combustión que fué desgasificado 4 veces y sellado luego. El tubo sellado se mantuvo en un baño a temperatura -
15. constante de 50°C. durante 6 días. Al cabo de este periodo, se obtuvo un polímero sólido blanco acuoso y transparente. Se efectuó la purificación disolviendo el polímero en acetona, seguido de adición a metanol, un material no disolvente, para efectuar -
20. la precipitación. Después del filtrado y secado, se obtuvo un polvo blanco finamente dividido que tenía un punto de reblandecimiento de 210°C.

EJEMPLO 2.

- Se sumergió un trozo de lienzo de algodón -
25. dón en una solución al 6%. formada por 0,27 parte de polímero de acrilato de s-tetrafluorodicloroisopropilo disuelto en 4,3 partes de acetona, secándose luego al aire. El lienzo tratado era por completo repelente al agua. Se roció aceite lubricante "3 en 1" sobre el lienzo tratado, adoptan-
- 30.

30 5304



do inmediatamente la forma de gotas y al cabo de 8 horas no se observó ninguna absorción de aceite. El lienzo tratado mostró también inmunidad a las manchas de mayonesa, salsa de tomate y mostaza.

5. El polímero empleado en este ejemplo se obtuvo como sigue.

6,4 Partes de acrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo en un tubo de vidrio evacuado y sellado fueron irradiados con luz ultravioleta durante 19 horas. El resultante polímero de acrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo era un sólido claro y blanco acuoso insoluble en tetracloruro de carbono, cloroformo y disulfuro de carbono, pero soluble en éter y acetona. El análisis elemental del polímero -  
15. mostró un 27,8 % de cloro, idéntico al valor teórico.

EJEMPLO 3.

Se sumergió una pieza de paño de algodón en una solución al 6 % de polímero de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo preparado por disolución de una parte de polímero en 16 partes de acetona, secándose luego al aire. El lienzo de algodón exhibió un incremento de peso del 6,2 %; y el lienzo tratado resultó ser hidrofóbico y oleofóbico.  
25.

El polímero usado en este ejemplo se preparó como sigue.

11,03 partes de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo en un tubo evacuado y sellado se irradiaron con luz ultravioleta durante un periodo de  
30.



30 5301

19 horas. El resultante polímero de metacrilato de s-tetrafluorodictloroisopropilo era un sólido claro blanco acuoso y duro.

EJEMPLOS 4 a 6.

5. Se sumergieron trozos acabados de papel en las soluciones polímeras acrílicas de los ejemplos 1, 2 y 3 y se secaron luego al aire. En cada caso, el papel tratado resultó ser por completo repelente al agua y cuando se puso en contacto con aceite lubricante "3 en 1", el aceite se transformó inmediatamente en gotas que no mostraron ninguna señal de absorción en el papel incluso después de 8 horas.

N O T A

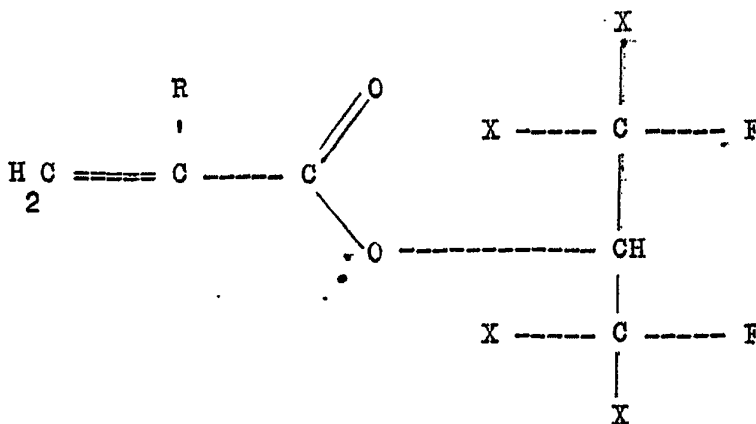
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de América con fecha 28 de Octubre de 1.963 bajo el número 319.514 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que concede los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Método para dar un carácter oleofóbico e hidrofóbico a fibras naturales o artificiales", caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.

305301<sup>2</sup>



1ª.- "Método para dar un caracter oleofóbico e hidrofóbico a fibras naturales o artificiales", caracterizado, porque comprende el tratamiento de estas últimas con un polímero de un compuesto de fórmula:

5. la:



en la que R. es hidrógeno o metilo y X es cloro o fluor.

10. 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento se efectúa usando el polímero como solución en un disolvente.

15. 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento se efectúa aplicando a las fibras un compuesto monómero de fórmula general I, en la que R. es hidrógeno o metilo y X es cloro o fluor, y polimerizando luego el citado compuesto monómero.

20. 4ª.- Método según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado, porque el polímero es de metacrilato de exafluoroisopropilo, acrilato de exafluoroisopropilo, acrilato de s-tetrafluorodiclo-



30 5301

roisopropilo o metacrilato de s-tetrafluorodiclоро-  
isopropilo.

- 5a.- "Método para dar un carácter oleofó-  
bico e hidrofóbico a fibras naturales o artificia-  
les"; tal y como queda substancialmente descrito en  
la presente Memoria.

Esta memoria consta de doce hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 OCT. 1904

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO