

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. F.17972.

320957

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para tratar artículos
moldeados sintéticos"



Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en: Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1, INGLATERRA.



Este invento se refiere a un tratamiento
para modificar la superficie de artículos moldeados,
obtenidos de poliésteres sintéticos cristalizables.

Son bien conocidos los tratamientos de las
5. superficies de artículos moldeados constituidos esen

320357

- 2 -



- cialmente por poliésteres lineales cristalizables, con agen
tes de modificación de las propiedades de dichos artículos
especialmente agentes antiestáticos. En general existen
dos métodos para la aplicación de este tratamiento; ó bien
5. el agente se acopla permanentemente a la superficie por en-
laces covalentes nuevamente formados, como en el caso de in
jerto de radicales, los tratamientos por determinados iso-
cianatos, o los tratamientos mediante catalizadores ácidos
ó básicos, o bien el agente se acopla libremente por fuer-
zas polares o de tensión superficial, u otras fuerzas de
10. energía relativamente reducida. Los poliésteres, a causa
de su naturaleza relativamente no-polar, no desarrollan
fuerzas muy elevadas con agentes para el tratamiento super
ficial de este modo, y consiguientemente ha resultado diffi
cil llevar a cabo un tratamiento superficial de los poliés-
teres, para obtener un efecto permanente y resistente al la
vado, desengrasado, de limpieza en seco, etc. En la Memo-
ria de la Solicitud de Patente Británica nº 22323/63
15. (F.16844), pendiente de aprobación, de los mismos Solicitan
tes, se describe un método para modificar la superficie de
artículos derivados de poliésteres esencialmente lineales,
cristalizables, que proporciona una modificación práctica-
mente permanente, muy resistente al lavado, al desengrasado,
a la limpieza en seco, etc. que no implica la formación de
20. nuevos enlaces covalentes con la superficie existente del
artículo.
- 25.

El método descrito implica el tratamiento de arti
culos poliestéricos moldeados con un copoliéster que conten
ga segmentos poliestéricos cristalinos idénticos a las uni
dades repetidas que constituyen los segmentos cristalinos

30.



320357

del artículo moldeado, y además segmentos que contienen grupos activos que modifican las propiedades superficiales del artículo tratado. Estos grupos activos, que sirven para modificar las propiedades de humectación y teñido del artículo tratado, pueden ser grupos ácidos o sales ionizables de ácidos, y pueden comprender grupos de ésteres p-sulfobenzoicos, grupos de ésteres 5-sulfoisofálticos, ó poli(5-sulfo-isoftalato de etileno).

- 5.
10. Sin dificultad, solamente pueden introducirse cantidades relativamente pequeñas de estos grupos ácidos en un copoliéster; la adición de grandes cantidades de ésteres de ácidos sulfo-dicarboxílicos, durante la reacción de un ácido dicarboxílico ó su éster para formar derivados con un glicol, seguidos por la polimerización, dá lugar a la descomposición del ácido sulfo-dicarboxílico y a la ulterior desactivación de los catalizadores usados para intercambio de ésteres y la polimerización. Esto tiene como consecuencia la formación de polímeros de peso molecular muy reducido, y de color muy rebajado. Además, la adición de ácidos tales como el 5-sulfoisofáltico a una preparación normal de poliéster, lleva a la formación de un copolímero al azar de una estructura que puede representarse por la fórmula,



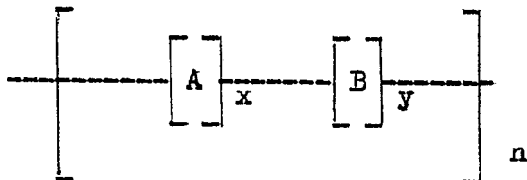
- 15.
- 20.
25. en la que A es la unidad repetida resultante del componente monómero ácido superior de la mezcla de intercambio de ésteres, y B es una unidad repetida resultante del componente monómero ácido inferior. Estos copolímeros proporcionan para artículos moldeados un tratamiento menos eficaz que los copolímeros bloque dotados de la estructura ordena-
- 30.

4 Dic



320357

da,



5.

en la que x, y y n son números enteros, superiores a 2.

10. Se ha encontrado un método para preparar copolímeros que contengan una gran proporción de bloques de grupos ácido sulfónico, que, al aplicarse a artículos de poliésteres moldeados aumentan la humectabilidad de las superficies del artículo, disminuyen el grado de nuevo depósito de suciedad durante el lavado y facilitan además la extracción de la suciedad durante el lavado, siendo el tratamiento duradero para el lavado prolongado.

15.

20. Los copoliésteres que contienen grupos sulfonato, se han descrito frecuentemente en las Memorias de las Patentes y en la Literatura Científica, pero los descritos, son copolímeros al azar de elevado peso molecular y, corrientemente, formadores de fibras, de contenido de azufre relativamente reducido y están dotados de muchas propiedades esencialmente análogas a las del homopolímero de partida. En contraste, los copoliésteres bloque de este invento, son de bajo peso molecular y no forman fibras, son hidrófilos y fácilmente dispersables en agua, poseen un contenido de azufre relativamente elevado y una absorción alta de humedad, y son copolímeros bloque.

25.

30. Así pues, se proporciona un copolímero caracterizado por contener, como mínimo, 5 % en peso de azufre químicamente ligado en forma de grupos ácido sulfónico o de sales



- sulfonato; el mencionado copolímero está constituido por bloques alternados A y B, los primeros presentes en proporciones comprendidas entre 20 y 50 % en peso del poliéster y constituidos por ácido dicarboxílico exento de azufre
5. y restos glicólicos, y los bloques B están presentes en proporciones de 80 a 50 % en peso del poliéster y están constituidos por cadenas poliestéricas esencialmente lineales, que contienen ácido dicarboxílico sulfonado y residuos de glicol.
10. Se proporciona también un nuevo procedimiento para la preparación de copolímeros bloque que contengan por lo menos 5 % en peso de azufre químicamente ligado, en forma de grupos ácido sulfónico o de sales sulfonato, que comprende el mezclar de 20 % a 50 % en peso de un homopolíester de un ácido dicarboxílico libre de azufre, con 50 % a
15. 80 % en peso de un homopolíester de un ácido dicarboxílico, seguido por la reacción de grupos insaturados del copolímero bloque resultante, con un compuesto elegido entre dióxido de azufre, ácido sulfuroso y ésteres de este último.
20. Se proporciona además un procedimiento para tratar artículos moldeados constituidos por un poliéster sintético cristalino, en el que el artículo moldeado se calienta mientras se encuentra en íntimo contacto con un copoliéster bloque, como antes se define, y se caracteriza además porque los bloques A exentos de azufre del copoliéster tienen las mismas unidades repetidas que las del artículo moldeado; la temperatura de caldeo es superior a 60°C e inferior al punto de fusión del artículo moldeado.
25. Los copolímeros bloque que contienen una elevada
30. proporción de grupos ácido sulfónico, adecuados para el tra

320357.

- 6 -



- tamiento de artículos moldeados, derivados de poli (tereftalato de etileno) ó copolímeros de poli (tereftalato de etileno), que contengan una proporción pequeña de grupos tales como adipato, sebacato, isoftalato, sulfoisoftalato,
5. oxidietileno, p-oxietoxibenzoato ó p-oxibenzoato, pueden prepararse convenientemente por la adición de ácido sulfuroso o sus sales a copolímeros bloque constituidos por unidades poli (tereftalato de polietileno) que sean idénticas a la unidad básica de repetición del artículo a tratar, y
10. unidades éster de polialquileno de un ácido dibásico insaturado.

- Análogamente los artículos moldeados de poli (tereftalato de tetrametileno) poli-(tereftalato de 1,4-bis-metilenciclohexano), poli (naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno), poli (difenoxietano-4,4'-dicarboxilato de etileno), y poli (oxibenzoato de etileno), así como sus copolímeros pueden tratarse con copolímeros bloque que tengan una elevada proporción de grupos ácido sulfónico, preparados partiendo de los copolímeros bloque insaturados y apropiados que
15. contenga bloques de las unidades respectivas de repetición, para proporcionar co-cristalización.
- 20.

- El homopolímero insaturado, utilizado para la mezcla en fusión con el homopolímero saturado, se prepara partiendo de ácidos alifáticos insaturados en los que el enlace insaturado se activa por los grupos carboxílicos.
- 25.

- El homopolímero insaturado puede prepararse partiendo de ácidos dibásicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido metacónico ó ácido citracónico ó sus derivados formadores de ésteres, ó de ácidos polibásicos insaturados, tales como ácido aconítico ó
- 30.



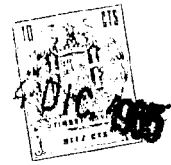
- ó sus derivados formadores de ésteres, con o sin la adición de un ácido dibásico o de sus derivados formadores de ésteres. Estos ácidos o sus derivados formadores de ésteres, se hacen reaccionar con glicoles tales como etilén glicol, tetrametilen glicol, dietilen glicol, para obtener el homopolímero insaturado.
- 5.
- Cuando los homopolímeros se preparan de este modo, no han de tener un peso molecular extremadamente elevado; de lo contrario, su mezcla en fusión y la adición de dióxido de azufre, ácido sulfuroso o sus sales al copolímero bloque resultante, es difícil. Se ha observado que un homopolímero saturado dotado de una relación de viscosidad de hasta 1,33 (determinada en una solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C) y un homopolímero insaturado de relación de viscosidad no superior a 1,2 (solución al 1 % en o-clorofenol a 25°C) pueden mezclarse muy fácilmente en fusión, para dar un copolímero bloque de una relación de viscosidad no superior a 1,3. Sin embargo, esto no significa que los polímeros que tengan relaciones de viscosidad superiores a la anteriormente citada, no puedan emplearse en este invento. El proceso de mezcla en fusión se realiza mejor por la adición del homopolímero insaturado al homopolímero saturado, en fusión y agitado, seguido por la agitación continuada durante un período de hasta 15 minutos a una temperatura de 200-250°C. El aumento del período y la temperatura de mezcla en fusión, eleva la probabilidad de degradación de la mezcla para dar un polímero celular obscuro-negro, de poco valor. La probabilidad de degradación puede reducirse mezclando en fusión en presencia de una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, ó por la adición
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

320357 - 8 -

- 4 DIC. 1954



- de un antioxidante, especialmente un antioxidante del tipo de fenol impedido tales como bis(2-hidroxi-3-(metilciclohexil-5-metilfenil)metano, 2,2-dimetil-6-(metilciclohexilfenol, 2,6-diterciariobutil-4-metilfenol, ó bis(3-metil-6-terciario-butilfenol)-4,4'-sulfuro. En general hasta el 5 % en peso del antioxidante con respecto al peso del homopolímero insaturado es de uso posible, pero con preferencia se añade de 0,2 a 2 % en peso.
- 5.
- La sulfonación del copolímero bloque insaturado se realiza fácilmente tratando con una solución acuosa de ácido sulfuroso o de sus sales solubles. Se recomiendan las soluciones acuosas muy concentradas, hasta el punto de saturación. El metabisulfito sódico resulta especialmente útil. La reacción se realiza con preferencia a temperaturas entre 50 y 120°C, con preferencia próximas a 100°C con agitación de los productos de reacción. Esto no solo facilita la reacción sino que además produce un copolímero bloque sulfonado que tiene partículas de un tamaño comprendido entre 2 y 100 μ y una viscosidad inferior a 250 centipoises. Utilizando este procedimiento, pueden prepararse dispersiones acuosas estables del copolímero sulfonado, que contengan hasta 70 % de sólidos; los copolímeros contienen por lo menos 5 % en peso de azufre químicamente ligado, presente al estado de ácido sulfónico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Las dispersiones acuosas de este invento, pueden aplicarse a artículos moldeados, por cualquiera de las técnicas empleadas para el tratamiento de estos artículos. Con preferencia la dispersión acuosa de copolímeros se aplica al artículo moldeado por fulardeo ú otro procedimiento análogo; el agua se retira por evaporación y luego el artí-



culo moldeado se calienta a una temperatura superior a 60°C, con preferencia 130-200°C; el tiempo de caldeo es tal que el copolímero co-cristaliza con el artículo moldeado.

El período de caldeo preciso puede variarse entre algunos

5. segundos y varios minutos; el período real depende del grado de la transmisión de calor desde el origen del mismo a la tela tratada, y también de la temperatura empleada.

El copolímero aplicado al artículo moldeado, puede estar comprendido entre 0,5 y 5 % en peso de sólidos con respecto al peso del artículo moldeado; la proporción preferida es de 1 a 3 %.

10.

Como variante, la dispersión acuosa de copolímero puede aplicarse por un procedimiento convencional de teñido a presiones atmosféricas o superiores a la atmosférica, con

15.

ó sin el empleo de un porta-tinte convencional tal como o-fenilfenol. Esta técnica resulta especialmente útil para el tratamiento de tejidos voluminosos que no pueden calentarse a temperaturas superiores a 120°C sin menoscabo de sus propiedades de volumen. El contenido de polímero del

20.

baño de tinción puede variar desde 1 a 10 % en peso de sólidos en el peso del artículo, pero la cantidad preferida es de 2 a 5 %.

Aunque el método preferido de tratamiento es por la aplicación del copolímero bloque sulfonado al artículo

25.

moldeado, el copolímero bloque insaturado puede aplicarse al artículo moldeado que luego se calienta a una temperatura con preferencia comprendida entre 100 y 200°C seguido por el caldeo durante varias horas en una solución acuosa de ácido sulfuroso o sus sales.

30.

Los artículos moldeados, especialmente tejidos,



- tratados con copolímeros sulfonados de este invento, se mojan más fácilmente por el agua, son menos propensos al depósito de suciedad en ellos al lavado, ya facilitan la retirada de la suciedad durante el lavado, en comparación con los artículos sin tratar. Generalmente, el tratamiento no proporciona un efecto antiestático, y por lo tanto, pueden incorporarse a los copolímeros agentes antiestáticos. Los agentes antiestáticos adecuados, incluyen sales de amonio cuaternario de un ácido orgánico ó inorgánico y condensados de óxido de etileno de alcoholes, fenoles, aminas o amidas. La incorporación puede realizarse durante cualquier etapa de preparación del copolímero bloque sulfonado, o el agente antiestático puede añadirse a la dispersión acuosa antes de su aplicación a los artículos moldeados.
- 5.
- 10.
- 15.

Las propiedades beneficiosas de los productos de este invento, se prolongan a los tejidos que contienen mezclas de fibras poliestéricas con otras fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, mezclas de tereftalato de polietileno y algodón.

20.

Los artículos tratados con los copolímeros de este invento, son estables en el caso de la exposición prolongada al calor y a la luz ultra-violeta, a diferencia de los copolímeros que contienen grupos poli(óxietileno), descritos en la Solicitud Pendiente nº 22.323/63 de Patente Británica, de los mismos Solicitantes, y por lo tanto, son adecuados para su aplicación a artículos destinados a usarse a la intemperie o que hayan de exponerse durante períodos prolongados a la luz, por ejemplo cortinas o mobiliario.

25.

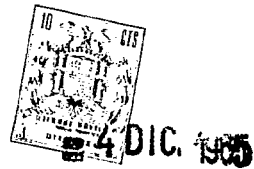
Los artículos moldeados, especialmente tejidos,

30.



- pueden brillantarse ópticamente al mismo tiempo que se somete la superficie a tratamiento con los copolímeros sulfonados de este invento. Puede realizarse ésto incorporando un abrillantador óptico en cualquier etapa durante la preparación del copolímero bloque sulfonado, ó puede añadirse aquel a la dispersión acuosa del copolímero antes de su aplicación a los artículos moldeados.
5. Los abrillantadores ópticos adecuados, son los bien conocidos por difundirse fácilmente en el artículo poliestérico, y si el abrillantador se añade durante la preparación del copolímero, ha de ser también estable para las elevadas temperaturas utilizadas en las reacciones de condensación y de mezcla en fusión. Los abrillantadores ópticos adecuados para añadirse a la dispersión de copolímero, incluyen los siguientes: Agentes Abrillantadores Fluorescentes del Índice de Colores, 112, 134 y 135, "Uvitex EBF", "Tinopal ET", "Photine EB", "Fluolite XMF", y "Photine C33" (Todos ellos Marcas Comerciales Registradas). Los abrillantadores ópticos adecuados para incorporarse al copolímero durante su preparación, incluyen derivados de estilbena, tales como 2-ciano-4-naftazolil-4'-cloroestilbena, derivados de benzoxazol, tales como 2,5-bis-(butil-benzoxazol-2-ilo terciario)-tiofeno, "Uvitex OKF" y "Uvitex 1980" (Marcas Comerciales Registradas de Ciba Ltd.) y derivados de cumarino, tales como 3'-metilpirazol-1'-ilo-3-fenilcumarino y "Leucopur EGM" (Marcas Comerciales Registradas de Sandoz).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Además de los agentes abrillantadores ópticos ó antiestáticos, la dispersión acuosa de copolímero puede contener un antioxidante para reducir el grado de descom-
- 30.



posición durante el proceso de caldeo, ó reducir el grado de pérdida de color de la tela.

5. Se ha comprobado que una composición muy eficaz de tratamiento para artículos moldeados de poli(tereftalato de etileno) resulta de la adición de metabisulfito sódico a un copolímero bloque insaturado, preparado por mezcla en fusión de 70 partes en peso de poli(maleato de etileno) con 30 partes en peso de poli(tereftalato de etileno).

10. Los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son ponderales, aclaran este invento sin limitarlo de ningún modo.

EJEMPLO 1

15. Este ejemplo aclara la preparación de un copolímero bloque insaturado que contiene grupos maleato, su sulfonación y aplicación del copolímero sulfonado por un proceso de fulardeo-secado, al tejido de poliéster, para hacer hidrófila la superficie.

20. Se calentaron 40 partes de tereftalato de dimetilo y 32,5 partes de etilen glicol, junto con 0,03 parte de acetato de calcio dihidratado, a 230°C hasta que se desprendió la cantidad teórica de metanol. Luego se añadieron 0,0581 parte de ácido fosforoso seguido por 0,016 parte de trióxido de antimonio, el exceso de glicol se retiró a 283°C y la mezcla de reacción se calentó a ésta temperatura, sometida a un vacío de 0,1 mm de mercurio, durante 30 minutos.

25. A 12,4 partes de etilen glicol a 80°C, se añadieron 23,34 partes de anhídrido maleico, y luego la temperatura de la mezcla se elevó a 150°C durante 1 hora, y finalmente a 190°C en otra hora. El caldeo a 190°C se continuó durante otra hora, mientras la presión se redujo a 20 mm de



mercurio.

5. Durante un período total de 5 minutos, después de la fusión, se calentaron a 283°C en atmósfera de nitrógeno, 24 partes del poli(tereftalato de etileno) y 36 partes del poli(maleato de etileno) anteriores. El copolímero enfriado se molió, y se calentaron 15,2 partes del mismo con 11 partes de sulfito ácido de sodio en forma de solución acuosa al 50 %, a 100°C, durante 22 horas, con agitación enérgica. La mezcla resultante se dializó con
10. agua destilada y luego se diluyó a una dispersión acuosa del 3,5 %.

15. La dispersión se aplicó a una tela de poli(tereftalato de etileno) de tejido de punto por urdimbre, ópticamente abrillantada, en una proporción de 3,7 % de sólidos en peso por nivel de peso, se calentó a 200°C durante 5 minutos en estufa de aire, y se lavó una vez en una máquina lavadora en condiciones domésticas normales.
20. El tejido tratado se mojaba fácilmente con el agua como indicaba la repulsión de las manchas de aceite por la tela cuando se sumergía en agua. Incluso después de 50 lavados a máquina en un detergente casero, o después de la exposición a la luz ultra-violeta durante 271 horas en un "Weather Ometer" dotado de una lámpara de xenon y filtros para imitar la luz solar, el tejido todavía se mojaba fácilmente por el agua.
- 25.

EJEMPLO 2

30. Este ejemplo aclara la aplicación de un copolímero bloque insaturado que contenía grupos maleato a un tejido de poliéster, por un procedimiento de fulardeo secado, seguido por sulfonación del copolímero residual en

320357

- 14 -



la tela. Muestra también de qué modo el lavado en una solución de jabón mejor que en una solución de detergente, desactiva lentamente el terminado y como el acabado puede reactivarse por tratamiento con una solución salina.

5. Un tafetán de poli(tereftalato de etileno) ópti-
camente brillantado, se fulardeó con una dispersión acu-
sa del poli(tereftalato-maleato de etileno) del ejemplo 1,
en condiciones tales que retenía 2,6 % en peso del copoli-
mero, y luego el tejido se calentó a 200°C durante 5 minu-
10. tos en una estufa de aire. Luego se calentó durante 5
horas en una solución acuosa al 50 % de sulfito ácido de
sódico, se lavó una vez y se secó. Una muestra de 178 x
38 mm del tejido tratado, tenía una resistencia de $3,3 \times 10^5$ megohmios, mientras que el tejido sin tratar tenía
15. una resistencia de 6×10^6 megohmios.

- La muestra tratada seguía siendo fácilmente mo-
jada por el agua como indicaba la rápida eliminación de
las manchas de aceite de su superficie, cuando la tela se
sumergía en agua. La humectabilidad del tejido disminuía
20. lentamente al lavar con polvo de jabón corriente, pero in-
cluso después de 40 lavados era todavía mejor que la tela
sin tratar. La pérdida de efectividad después de 40 la-
vados, se restableció calentando la tela con cloruro sódico
en solución, durante 15 minutos a 60°C, y enjuagando
25. luego.

EJEMPLO 3

- Una tela que contenía 67 % en peso de fibras de
poli(tereftalato de etileno) y el 33 % en peso de fibras
de algodón, se trató con el copolímero del ejemplo 11, uti-
lizando las condiciones descritas en el Ejemplo 18.
30.



El tejido incluso después de lavado prolongado con un detergente casero, experimentaba un nuevo depósito de suciedad inferior al lavar, y facilitaba, la eliminación de la suciedad mejor que el tejido sin tratar.

5. EJEMPLO 4

Este ejemplo aclara la preparación de un copolímero bloque insaturado que contenía grupos citraconato, su sulfonación y la aplicación del copolímero sulfonado al tejido por un proceso de fulardeo-secado.

10. A 8,3 partes de etilen glicol a 80°C, se añadieron 15 partes de anhídrido citracónico. Se aplicó calor suave para elevar la temperatura, lentamente, a 190°C, en cuyo momento se aplicó durante 10 minutos un vacío de 20 mm de mercurio.

15. Se mezclaron en fusión, juntas y en atmósfera de nitrógeno a 283°C durante 5 minutos desde el momento en que los reactivos estuvieron completamente fundidos, 8 partes de poli(tereftalato de etileno) de bajo peso molecular, preparado por el método descrito en el Ejemplo 1, y 12 partes de poli(citraconato de etileno).

20. 10 partes del polímero cristalino finamente dividido, se agitaron rápidamente con 40 partes de una solución acuosa al 50 % de sulfito ácido de sodio, durante 15 horas, a 100°C.

La mezcla de reacción se dializó con agua y luego se dispersó. Un tafetán de poli(tereftalato de etileno) ópticamente brillantado, se fulardeó con la dispersión y la tela captó hasta el 2,3 % en peso del copolímero. El tejido se calentó a 200°C durante 5 minutos, y luego se lavó. El agua lo mojaba fácilmente y tenía una resistencia de $9,4 \times 10^5$ megohmios, mientras que el tejido sin



tratar tenía una resistencia superior a 6×10^6 megachmios.

El tejido se mojaba todavía fácilmente por el agua después de 50 lavados a máquina con un detergente doméstico, ó después de 353 horas de exposición a la luz ultra-violeta (exposición "Weather Ometer").

5.

EJEMPLO 5

En este se aclara la aplicación de un copolímero bloque insaturado que contenía grupos citraconato, a un tejido de poliéster, por un proceso de fulardeo-secado y la sulfonación del copolímero residual sobre la superficie del tejido.

10.

Un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) se fulardeó con una solución en tetracloroctano de poli(tereftalato-citraconato de etileno) preparado como en el Ejemplo 4, de tal modo que la tela retuvo 5,7 % en peso del copolímero. Secada la tela se calentó a 200°C durante 5 minutos en una estufa de aire y luego se lavó una vez con un detergente. La tela retuvo en estas condiciones 2,4 % en peso de copolímero y el agua no la mojaba fácilmente. Sin embargo, después de la sulfonación del copolímero residual por ebullición de la tela durante 6 horas en una solución acuosa al 50 % de metabisulfito sódico seguida por un lavado, la tela se dejaba mojar fácilmente por el agua.

15.

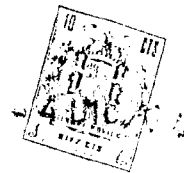
20.

25.

EJEMPLO 6

Este ejemplo aclara la preparación de un copolímero bloque insaturado, derivado del ácido itacónico, con sulfonación, y la aplicación del copolímero sulfonado a un tejido, por un proceso de fulardeo-secado. Muestra también el uso de un antioxidante en la preparación del copo-

30.



límero bloque.

5. Una mezcla de 26 partes de ácido itaconico, 12,4 partes de etileno glicol y 0,13 partes de 2,4-dimetil-6-~~X~~-metilciclohexilfenol, se calentó a 190°C durante 1 hora a la presión atmosférica, y luego durante ^{otros} 20 minutos, sometida a un vacío de 20 mm de mercurio.

10. Al poliéster insaturado y caliente se le añadieron 22,5 partes de poli(tereftalato de etileno) de bajo peso molecular, preparado como en el Ejemplo 1, y la mezcla se calentó, con agitación, a 240°C, temperatura que se conservó durante 5 minutos. El copolímero bloque frío (25 partes) se calentó a 100°C con agitación rápida, con solución acuosa al 50 % de metabisulfito sódico, durante 7 horas. La dispersión enfriada se dializó con agua destilada durante 66 horas, y luego se diluyó a 500 partes en volumen.

20. La dispersión se fulardeó sobre un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) (captación de copolímero 3 %) y la tela se calentó a 200°C durante 5 minutos, en una estufa de aire. Después de un lavado el tejido retenía 0,53 % de copolímero y la resistencia eléctrica de una muestra de 178 x 38 mm era de $5,5 \times 10^5$ megohmios (el tejido sin tratar tenía una resistencia superior a 6×10^6 megohmios). El agua lo mojaba fácilmente incluso después de 50 lavados a máquina con un detergente, ó después de 283 horas de exposición a la luz ultra-violeta en un "Weather Ometer".

EJEMPLO 7

30. Este ejemplo aclara la aplicación de un copolímero bloque que contiene grupos itaconato a un tejido poliés



térico, por un procedimiento de fulardeo-secado seguido por la sulfonación del copolímero residual.

5. Una tela tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) se fulardeó con una solución en tetracloroetano de poli(tereftalato-itaconato de etileno) preparada como en el Ejemplo 6, de tal modo que la tela retenía 5,5 % en peso del copolímero. Secado el tejido, se calentó a 200°C durante 5 minutos en una estufa de aire, y se lavó una vez con un detergente. La tela en estas condiciones retenía
10. 5,1 % en peso de copolímero y no se dejaba mojar fácilmente por el agua. Sin embargo, después de la sulfonación del copolímero residual hirviendo la tela durante 6 horas en una solución acuosa al 50 % de metabisulfito sódico, seguida por un lavado, el tejido era fácilmente mojado por
15. el agua.

EJEMPLO 8

Se aclaró en él, los efectos de variar la proporción de poli(tereftalato de etileno) desde 50 a 80 % en peso del copolímero bloque insaturado, antes de la sulfonación.

20.

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la relación de poli(tereftalato de etileno) a poli(maleato de etileno) se varió como se indica a continuación. Las muestras tratadas se dejaban mojar fácilmente por el agua.

25.

Poli(tereftalato de etileno) (proporción en peso)	(Poli(maleato de etileno) (proporción en peso.))	Resistencia del tejido tratado, después de un lavado (megachmios)
1	1	3.0×10^5
2	1	1.5×10^6
30. 4	1	2.0×10^6
Tejido sin tratar		$> 6.0 \times 10^6$



EJEMPLO 9

En este ejemplo se muestra como el tratamiento de un tejido poliestérico con copolímeros bloque sulfonados, facilita la eliminación de la suciedad.

5. Una tela de tejido de punto por urdimbre, de poli(tereftalato de etileno), se fulardeó con la dispersión del copolímero bloque sulfonado descrito en los Ejemplos 1, 4 y 6, se secó y se calentó durante 30 segundos en un estricador de púas. La tela se lavó una vez, se expuso durante una semana a la entrada de aire de un sistema ventilador para el ensuciado, y luego se lavó a máquina 10 veces; después de cada lavado se retiraron muestras del tejido que luego se dispusieron en orden de blancura (ver Tabla 1). Se observará que un lavado de la tela tratada con el copolímero descrito en el Ejemplo 1, era equivalente a 5 lavados de la tela sin tratar. El tejido tratado con los copolímeros descritos en los Ejemplos 4 y 6 se limpiaban por lavado con mayor facilidad que el control, aunque el copolímero del Ejemplo 6 no era tan eficaz como los de los Ejemplos 1 y 4.

TABLA 1 - Efecto de los copolímeros sulfonados sobre la facilidad de lavado de tejidos sucios.

Copolímero de Ejemplo	Cantidad fulardeada en el tejido (%)	Orden descendente de blancura.									
		Número de lavados									
Ejemplo 1	3.7	2							1		
Ejemplo 4	2.3	2			1						
Ejemplo 6	3.0	4		3	2		1				
Tejido sin tratar	-	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

30.

EJEMPLOS 10 a 17

5. Estos ejemplos aclaran el efecto sobre las propiedades de los copolímeros sulfonados de (a) la naturaleza del ácido insaturado, (b) el porcentaje de poli(tereftalato de etileno), (c) la relación de viscosidad del poli(tereftalato de etileno), y (d) el tiempo y la temperatura de la mezcla en fusión. Aclara también el empleo de un antioxidante durante la etapa de mezcla en fusión.

10. Se repitieron los Ejemplos 1 y 6, excepto que las condiciones se modificaron como se describe en la Tabla 2 y además durante la etapa de mezcla en fusión se añadió 1 % en peso de 2,4-dimetil-6-(2,4,6-trimetilciclohexil)fenol, sobre la base del peso del éster polietilénico del ácido insaturado.

15. La Tabla 2 indica también las propiedades de las dispersiones sulfonadas acuosas al prepararlas, (ó sea sin molturación adecuada o tratamiento similar).

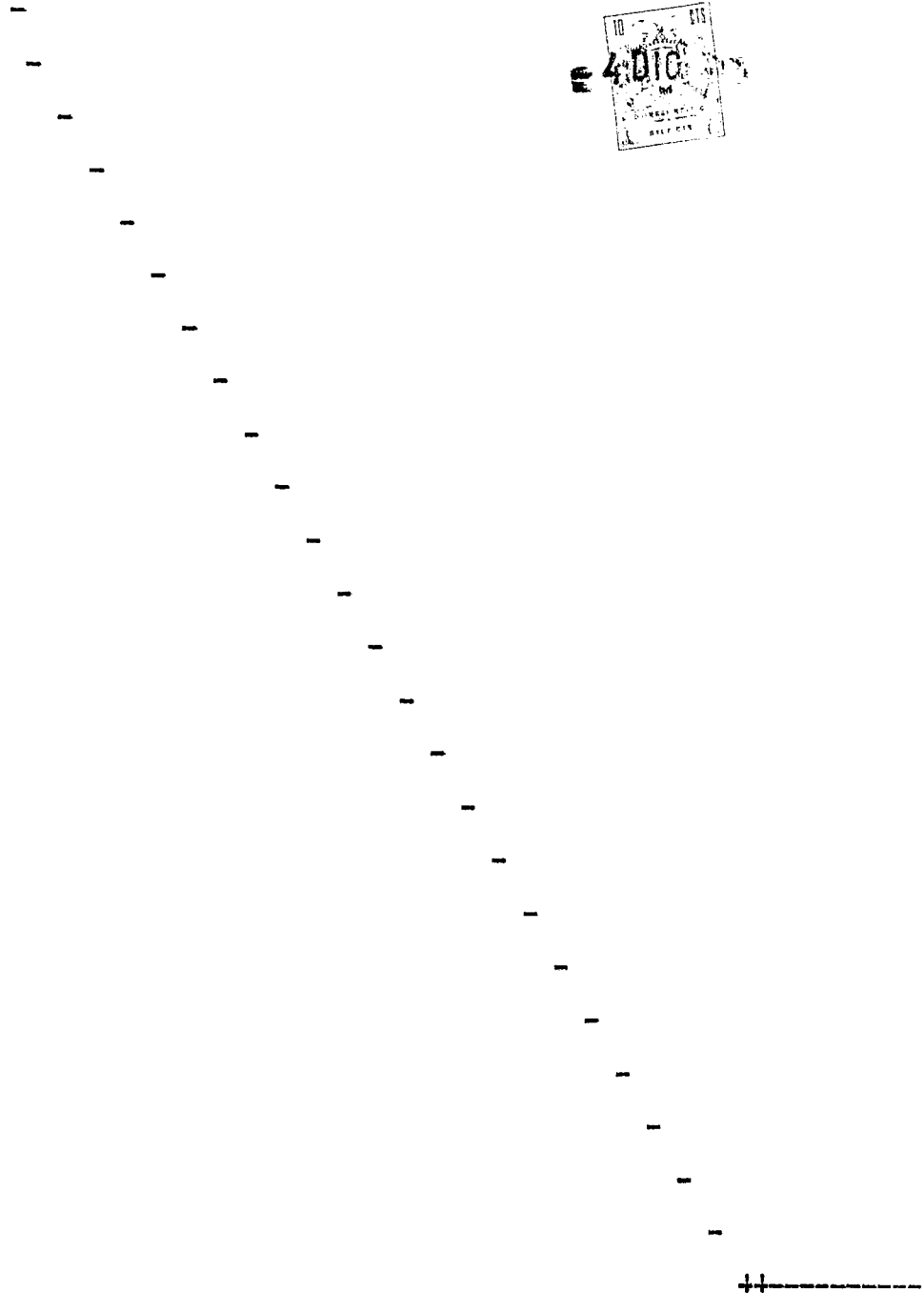
El tiempo y la temperatura de mezcla en fusión no pudieron aumentarse en alto grado con respecto a los utilizados, sin una seria degradación del copolímero bloque resultante.

20. En la Tabla 2, se observará que las dispersiones concentradas de los copolímeros sulfonados preparadas a base de ácido itacónico, tendían a separarse por reposo, mientras que las preparadas partiendo de ácido maleico, eran muy estables en el reposo prolongado. La variación de la relación de viscosidad así como la proporción de poli(tereftalato de etileno), y el tiempo y la temperatura de mezcla en fusión, por encima de los límites estudiados, ejercían sólo un efecto muy reducido en las propiedades físicas de las dispersiones resultantes de copolímero sulfonado.

25.

30 Las dispersiones acuosas se dializaron con agua

destilada, y luego se evaporaron a sequedad. Las propiedades de los copolímeros sólidos sulfonados resultantes, (Tabla 3) variaban ligeramente con la variación de composición etc.



320357

TABLA 2 - Efecto de la composición, tiempo y temperatura de la mezcla en fusión, sobre las propiedades de la dispersión.

EJEMPLO N°	% 2GT V.R. 1.16	% 2GT V.R. 1.33	% 2GI V.R. 1.07	Mezcla de fusión Tiempo (minutos)	Temperatura, °C	V.R. 1.07	Punto de fusión, °C	Dispersión al prepararse		Naturaleza del sólido.	% aumento peso a 65 ° RH	% azufre en sólidos.
								Viscosidad en centipoises.	Tamaño de las partículas μ			
10	7.3	-	92.7	5	230-232	1.09	Se adhiere a 180	113	2	67	14.6	10.1
11	-	31.6	68.4	10.5	246	1.10	Se degrada a 220	160	5	41.2	6.8	8.7
12	51.5	-	48.5	5	260	1.31	(Se adhiere a 140) 220	60	4	31.2	5.5	6.7
13	28.6	-	-	6	225-234	1.12	(Se adhiere a < 50) 150	80	50 Se separa por reposo.	53.4	5.9	8.9
14	-	49.5	-	5	240	1.12	(Se adhiere a 170) 200	9	50 Se separa por reposo.	41.1	11.7	6.1
15	10.0	-	-	5	238	1.11	(Se adhiere a 50) 90	23	50 Se separa por reposo.	51.4	18.3	10.2
16	-	9.6	90.4	2	230-240	1.25	(Se adhiere a 70) 130	63	5-20	55.4	11.9	10.1
17	30.0	-	70.0	5	230-240	1.19	(Se adhiere a 140) 180	230	50-100	52.0	4.6	8.5

♣ Solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C
 2GT= poli(tereftalato en etileno)
 2GI = poli(itaconato de etileno)

♣ Solución al 1% en ortoclorofenol a 25°C
 2GT = poli(tereftalato en etileno)
 2GI = poli(itaconato de etileno)

TABLA 2 - Efecto de la composición, tiempo y temperatura de la mezcla e

EJEMPLO Nº	% 2GT V.R.‡	% 2GT V.R.‡	% 2GM V.R.‡	% 2GI V.R.‡	Mezcla de fusión		Copolímero		Viscosi en centipois
	1.16	1.33	1.15	1.07	Tiempo (minutos)	Tempera tura, °C	V.R.‡	Punto de fusión, °C	
10	7.3	-	92.7	-	5	230-232	1.09	Se adhiere a 180	113
11	-	31.6	68.4	-	10.5	246	1.10	Se degrada a 220	160
12	51.5	-	48.5	-	5	260	1.31	(Se adhiere 140) 220	60
13	28.6	-	-	71.4	6	225-234	1.12	(Se adhiere a <50) 150	80
14	-	49.5	-	50.5	5	240	1.12	(Se adhiere a 170) 200	9
15	10.0	-	-	90.0	5	238	1.11	(Se adhiere a 50) 90	23
16	-	9.6	90.4	-	2	230-240	1.25	(Se adhiere a 70) 130	63
17	30.0	-	70.0	-	5	230-250	1.19	(Se adhiere a 140) 180	230

‡ Solución al 1 % en ortoclorofenol a 25°C

2GT= poli(tereftalato en etileno)

320357



se mezcla en fusión, sobre las propiedades de la dispersión.

e	Dispersión al prepararse			Naturaleza del sólido.	% aumento peso a 65 % RH	% azufre en sólidos.
	Viscosidad en centipoises.	Tamaño de las partículas μ	pH Sólidos			
e	113	2	6 67	Vidrio blanco	14.6	10.1
	160	5	7 41.2	Vidrio	6.8	8.7
e	60	4	4 31.2	Cristalino	5.5	6.7
e	80	50 Se separa por reposo.	7 53.4	Cristalino	5.9	8.9
e	9	50 Se separa por reposo	7 41.1	Muy cristalino.	11.7	6.1
e	23	50 Se separa por reposo.	7 51.4	Vidrio blanco.	18.3	10.2
e	63	5-20	4 55.4	Vidrio blanco.	11.9	10.1
e	230	50-100	7 52.0	Cristalino	4.6	8.5

2GM = poli(maleato de etileno)

2GI = poli(itaconato de etileno)

320357

- 23 -

TABLE 3- Efecto de la composición, del tiempo y temperatura de mezcla en fusión, sobre las propiedades del copolimero.

EJEMPLO No.	10	11	12	13	14	15	16	17
Acido insaturado	Maleico	Maleico	Maleico	Itacónico	Itacónico	Itacónico	Maleico	Maleico
% de sólidos no dializados	39.2	52.5	50.1	46.5	29.2	34.1	32.9	54.3
Punto de fusión del sólido, (° C)	210-220	220	200	230	229-233	227	225	225
+ Solución del sólido al 1 % en ortocloro-fenol a 25°C.	1.10	1.22	1.16	Insoluble	Insoluble	2.17	1.12	1.16
% de azufre en el sólido	8.8	6.9	4.9	5.0	5.1	6.9	8.6	7.6
Espectro infra-rojo:	En los ejemplos 10 a 17 no se mostraba insaturación							

+ DMSO = sulfoxido de dimetilo

TABLA 3- Efecto de la composición, del tiempo y temperatura sobre las propiedades del copo

EJEMPLO No.	10	11	12	13	14
Acido insaturado	Maleico	Maleico	Maleico	Itacónico	Itacónico
% de sólidos no dializados	39.2	52.5	50.1	46.5	29.2
Punto de fusión del sólido, (° C)	210-220	220	200	230	228-231
+ Solución del sólido al 1 % en ortoclorofenol a 25°C.	1.10	1.22	1.16	Insoluble	Insoluble
% de azufre en el sólido	8.8	6.9	4.9	5.0	5.1
Espectro infra-rojo: En los ejemplos 10 a 17 no se m					

+ DMSO = sulfóxido de dimetilo

320357



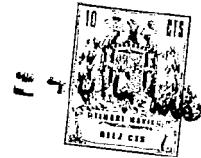
temperatura de mezcla en fusión,
del copolímero.

14	15	16	17
Itacónico	Itacónico	Maleico	Maleico
29.2	34.1	32.9	54.3
228-233	227	225	225
Insoluble	2.17	1.12	1.16
5.1	6.9	8.6	7.6
no se mostraba insaturación			

EJEMPLO 18

En este ejemplo se aclara el efecto de la descomposición del copolímero sulfonado, sobre su efectividad para facilitar la eliminación de la suciedad y reducir el nuevo depósito de la misma.

5. Los copolímeros sulfonados de los Ejemplos 10 a 17, se fulardearon sobre un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno), a un nivel del sólidos del 3%, se calentaron a 200°C durante 30 segundos en un estricador de púas y luego se lavaron una vez a máquina.
10. Parte del tejido tratado, se sometió a 70 lavados a máquina obteniéndose muestras después de cada 10 lavados. La "hidrofilicidad" del tejido se midió por el tiempo invertido por una película de aceite mineral en abandonar la superficie del tejido cuando se sumergía en una solución
15. al 0,2 % de detergente casero mantenida a 50°C. Se observará en la Tabla 4 que el tejido tratado era todavía hidrófilo después de 70 lavados a máquina. Además, el tejido tratado después de exponerse durante 22 días a la luz solar
20. directa, conservaba todavía su hidrofilicidad mientras que el tejido tratado de modo análogo con un copolímero bloque de óxido de polietileno, de la Memoria de la Solicitud Pendiente de aprobación nº 22323/63 de los mismos Solicitantes, perdía rápidamente sus propiedades hidrófilas.
25. Otras porciones del tejido tratado, se ensuciaron haciéndolas pasar a través de una solución en cloroformo, de una dispersión de grafito en aceite mineral. Los tejidos se secaron, se lavaron una vez con un detergente utilizando condiciones domésticas, y luego se comparó su
30. blancura. El tejido tratado con los distintos copolímeros



acusó en todos los casos una blancura muy superior a la del tejido sin tratar, ensuciado y lavado de modo análogo, y la tela tratada con el copolímero del Ejemplo 11, era superior a las demás muestras de tejido sometidas a tratamiento (Tabla 4).

5. Las muestras de tejido tratado se lavaron también juntas en una solución al 0,3 % de detergente doméstico, en la que se había dispersado una dispersión de grafito en aceite mineral. El tejido sin tratar, después de aclararlo, estaba manchado en alto grado a causa de la nueva fijación de la suciedad, mientras que las muestras tratadas estaban mucho más limpias, y sólo acusaban una nueva fijación muy ligera de la suciedad (Tabla 4).

TABLA 4

Copolímero Ejemplo n°	Ácido in- saturado	Tiempo de ensayo en					aceite		(segundos)		Orden visual		Tiempo de ensayo en aceite (segundos). 22 días de exposición
		1 lavado	10 lavados	20 lavados	30 lavados	50 lavados	70 lavados	Suciedad	Nueva fija- ción de la suciedad.				
10	Maleico	8	14	5	4.5	7	11	6	Igualmente bueno. id.			7	
11	Maleico	10	11	7	6	9	13	1	id.			11	
12	Maleico	14	13	6	6	8	8	4	id.			9	
13	Itacónico	17	12	6	6	10	7	7	id.			8	
14	Itacónico	20	16	6	7	8	11	8	id.			10	
15	Itacónico	9	11	7	5	7	9	5	id.			8	
16	Maleico	15	15	8	6	6	7	2	id.			7	
17	Maleico	11	9	9	6	8	13	3	id.			8	
Sin tratar	Tejido	> 30+	> 30+	> 30+	> 30+	> 30+	> 30+	9	Enormemente ensuciado			-	



TABLA 4

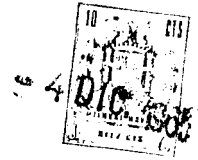
Copolímero Ejemplo nº	Acido in- saturado	Tiempo de ensayo en				aceite
		1 lavado	10 lavados	20 lavados	30 lavados	50 lavados
10	Maleico	8	14	5	4.5	7
11	Maleico	10	11	7	6	9
12	Maleico	14	13	6	6	8
13	Itacónico	17	12	6	6	10
14	Itacónico	20	16	6	7	8
15	Itacónico	9	11	7	5	7
16	Maleico	15	15	8	6	6
17	Maleico	11	9	9	6	8
Sin tratar	Tejido	> 30+	> 30+	> 30+	> 30+	> 30+

320357



aceite (segundos)		Orden visual		Tiempo de ensayo en aceite (segundos). 22 días de exposición
50 lavados	70 lavados	Suciedad	Nueva fijación de la suciedad.	
7	11	6	Igualmente bueno.	7
9	13	1	id.	11
8	8	4	id.	9
10	7	7	id.	8
8	11	8	id.	10
7	9	5	id.	8
6	7	2	id.	7
8	13	3	id.	8
> 30+	> 30+	9	Enormemente ensuciado	-

320357



EJEMPLO 19

En este ejemplo se aclara el efecto de variar la temperatura de caldeo del copolímero sulfonado en el tejido poliésterico.

5. Un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) se fulardeó con 3 % en peso de sólidos de la dispersión acuosa del copolímero descrito en el Ejemplo 11. La tela se secó al aire y luego se calentó en un estricador de púas, durante 30 segundos, a 130, 150 ó 180°C antes
10. de someterse a 70 lavados mecánicos normales en lavadora. Después de cada 10 lavados se obtuvieron muestras de la te la y se midió la hidrofiliidad por el ensayo en aceite descrito en el Ejemplo 18. Se observará en la Tabla 5, que el caldeo a temperaturas tan bajas como 130°C proporcionó una superficie terminal hidrófila resistente a los
15. lavados. Las muestras después de 70 lavados se ensuciaron artificialmente como en el Ejemplo 18, y luego se lavaron a mano una vez en un detergente. Todas las muestras de tejido tratadas eran mas blancas que las de tejido sin
20. tratar demostrando nuevamente la estabilidad del tratamiento con respecto al lavado. Sin embargo, el tejido calentado a la temperatura máxima era el más blanco, y el calentado a la temperatura mínima era el más sucio de todos los tratados.



TABLA 5 - Efecto de la temperatura de caldeo.

Temperatura de caldeo, °C	Ensayo al aceite (segundos) después del lavado.						Blancura del tejido lavado en- suciado.
	0	1	10	30	50	70	
130	3	7	7	8	9	8	Buena
150	4	8	6	8	8	9	Buena
180	2	5	5	6	7	8	Muy buena
Tejido sin tratar.	30+	29	30+	30+	30+	30+	Baja

EJEMPLO 20

15. Este ejemplo aclara la aplicación del copolímero sulfonado a tejidos poli-estéricos, por una técnica de teñido.

20. Una tela de poli(tereftalato de etileno) de tipo tejido de punto por urdimbre, se "tiñó" a 100°C durante 1 hora en un baño (relación de líquido 40:1) que contenía "Lissapol D" (Marca comercial Registrada de L.C.I., Ltd.) en la proporción del 4 % en peso con respecto al peso del tejido, 16 % de difenilo en peso sobre el peso del tejido, y 2 % del copolímero sólido del Ejemplo 11, en peso, con respecto al peso de tejido. Después de teñirse el tejido se aclaró en agua y se secó. Se mojaba fácilmente por el agua, como indicó el ensayo con aceite descrito en el Ejemplo 18.

30. Para el control, se trató análogamente tejido sin la adición del copolímero sulfonado. No se mojaba fácilmente por el agua. Tanto el tejido tratado como el de

320357

- 29 -



control, se sometieron a 70 lavados a máquina; la tela tratada conservaba sus propiedades hidrófilas después de este tratamiento. Las dos muestras de tejido se ensuciaron artificialmente como se describe en el Ejemplo 18 y se lavaron una vez. El tejido tratado se lavó hasta quedar mucho más limpio que el tejido de control. Este último tejido no aumentó su blancura hasta la del primero, ni aún después de 50 lavados mecánicos posteriores.

5.

EJEMPLO 21

10. En este ejemplo se describe la aplicación del copolímero sulfonado a tejido poliestérico en masa, por una técnica de teñido.

15. Mediante un copolímero sulfonado, como se describe en el Ejemplo 20, se tiñó una masa de tejido de poli(tereftalato de etileno), (Crimplene) (Marca Comercial Registrada de I.C.I. Ltd.). Después de 50 lavados, la tela tratada era todavía hidrófila. Las muestras de la tela tratada una vez por lavado y de control, se ensuciaron artificialmente y se lavaron una vez. Mientras la tela de control era gris oscuro, la tela tratada era casi blanca. La blancura de la primera, ni aún después de 50 lavados a máquina podía compararse con la de la última, después de un sólo lavado.

20.

EJEMPLO 22

25. Este ejemplo y el siguiente aclaran el tratamiento superficial combinado con el abrillantado óptico del tejido, por la adición de un abrillantador óptico a la dispersión de copolímero antes del fulardeo y caldeo.

30. Un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno), se fulardeó con una dispersión del copolímero descrito en el Ejemplo 11, a la que se había añadido una dis-



- persión del abrillantador óptico "Uvitex" ERN (Marca Comercial Registrada de Ciba Ltd.); la concentración de la dispersión combinada era tal que el tejido, por fulardeo, captó 3 % en peso de copolímero sólido y 1 % de la dispersión del abrillantador óptico. El tejido secado al aire, se calentó en una estufa de aire, durante 5 minutos, a 200°C y luego se sometió a 60 lavados normales en lavadora doméstica, utilizando un detergente. Después del lavado, el tejido conservaba su superficie hidrófila y su elevado grado de blancura.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 23

- Se repitió el ejemplo anterior excepto que como abrillantador óptico se utilizó el "Uvitex" EBF (Marca Comercial Registrada de Ciba Ltd.). El tratamiento proporcionó una tela blanca fácilmente mojada por el agua, y estas propiedades se conservaron después de 60 lavados con un detergente en una lavadora doméstica.
- 15.

EJEMPLO 24

- Este ejemplo y el siguiente, aclaran el tratamiento superficial simultáneo de un tejido mediante un abrillantador óptico, por una técnica de teñido, añadiéndose dicho abrillantador en forma de dispersión, a la dispersión de copolímero.
- 20.

- Una tela tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) se tiñó a 100°C durante 1 hora, en un baño (relación de líquidos 40:1) que contenía o-fenilfenol (14 % en peso con respecto al peso de la tela), el copolímero del Ejemplo 11 (2 % de copolímero sólido con respecto al peso del tejido), y Uvitex ERN (1 % en peso con respecto al peso del tejido). Luego se aclaró y se secó. El tejido re-
- 25.
- 30.



sultante se abrigantó ópticamente y se moaba con facilidad por el agua. Después de 60 lavados normales a máquina con un detergente, el color y la hidrofiliadad de la tela, eran los mismos.

5. EJEMPLO 25

Se repitió el ejemplo anterior excepto que como abrigantador óptico se utilizó Uvitex EBG. El tejido resultante, aún después de 60 lavados domésticos normales a máquina, con un detergente, era de un color blanco muy bueno y se moaba fácilmente por el agua.

10.

EJEMPLO 26

Este ejemplo aclara la adición de un abrigantador óptico al copolímero modificador de superficie, durante su preparación, y la aplicación del copolímero modificado al tejido por fulardeo y secado, o por un procedimiento de teñido.

15.

Se calentaron juntas, con agitación, a 240°C en ~~atmósfera~~ ^{de nitrógeno}, durante 5 minutos después de haber fundido los polímeros, 15 partes de poli(tereftalato de etileno), 35 partes de poli(maleato de etileno) ambos preparados como en el Ejemplo 1, y 2,6 partes de 2,5-(bis-terciariobutil benzoxazol-2-il)tiofeno. El copolímero se enfrió, y se calentaron 49 partes con 49 partes de una solución acuosa al 50 % de metabisulfito sódico, durante 18 horas a 100°C manteniéndose en todo momento una agitación rápida.

20.

25.

Una tela tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno), se fulardeó con la dispersión antes obtenida (captación 3 % de sólido) y se calentó en una estufa de aire a 200°C, durante 5 minutos. Este tratamiento dió por resultado un tejido ópticamente abrigantado que pro-

30.



porcionó un buen ensayo al aceite, por el método descrito en el Ejemplo 18. Después de 50 lavados en lavadora doméstica con un detergente, la hidrofili^{ci}dad y el color del tejido tratado seguían siendo buenos.

5. Otra muestra de tejido de tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) se "tiñó" con la dispersión de copolím^{er}o anterior, utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo 20. El tratamiento proporcionó una tela hidrófila ópticamente abrillantada, y el calor y la hidrofili^{ci}dad eran todavía buenos después de 50 lavados en una lavadora doméstica, con un detergente.
- 10.

EJEMPLO 27

- Este ejemplo aclara la preparación de una sal de amonio cuaternario de un copolím^{er}o bloque polisulfonato, y su aplicación a un tejido poliestérico, para modificar las propiedades superficiales del mismo.
- 15.

- El copolím^{er}o de poli(tereftalato-maleato de etileno) se preparó como se describe en el Ejemplo 1, por mezcla en fusión de 35 partes de poli(tereftalato de etileno) de bajo peso molecular, y 15 partes de poli(maleato de etileno) durante 5 minutos a 230-240°C.
- 20.

- Una solución acuosa (20 partes) de hidróxido de benciltrimetilamonio al 40 %, se saturó con dióxido de azufre y se le añadieron 5,7 partes del copolím^{er}o insaturado anterior. La mezcla se calentó a 100° durante 2,5 horas con agitación rápida, por cuyo medio se obtuvo una dispersión de la sal de amonio cuaternario del copolím^{er}o sulfonado.
- 25.

- La dispersión de copolím^{er}o se fulardeó (4,5 % de sólidos) en un tejido tipo tafetán de poli(tereftalato
- 30.



de etileno) y se calentó en una estufa de aire a 200°C durante 5 minutos. Después de lavar en un detergente, el tejido era fácilmente mojado por el agua.

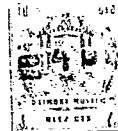
5. Una nueva cantidad de tejido se "tiñó" con la dispersión de copolímero, por el método descrito en el Ejemplo 20. Después de un lavado en un detergente, la tela tratada era fácilmente mojable por el agua.

10. Muestras de tejido tratadas con el copolímero sulfonado por las técnicas de fulardec y secado, y de "teñido", se tifieron con verde malaquita junto con una muestra de tejido sin tratar. Después de aclarar, las dos telas tratadas se habían teñido en un tono de verde más profundo que la tela sin tratar, de control indicando que el copolímero de modificación de la superficie, había aumentado la intensidad de teñido por el verde malaquita.
- 15.

EJEMPLO 28

En este ejemplo se aclara la adición de un agente antiestático al copolímero sulfonado.

20. Se prepararon distintas muestras de copolímero sulfonado de la composición del que se describe en el Ejemplo 11, excepto que se añadió N-estearildietanolamina en la etapa de mezcla de fusión, de tal modo que su concentración en el copolímero sulfonado era de 1, 2 ó 5 % en peso. Después de la sulfonación del copolímero bloque insaturado
25. como anteriormente se describe, los copolímeros se "tifieron" en telas tipo tafetán de poli(tereftalato de etileno) partiendo de un baño de tinción (relación de líquidos 40:1) que contenía 14 % en peso con respecto al peso de la tela, de o-fenilfenol, y 2 % en peso, sobre la misma base, de los copolímeros anteriores.
30. Después de teñir durante 1 hora a



- ebullición, y de aclarar, los tejidos eran hidrofílicos y no daban lugar a carga electrostática al frotarse con un tejido análogo. La resistencia eléctrica longitudinal de tiras de 178 x 38 mm de los tejidos, medida a 20°C y con el 75 % de humedad relativa era \log_{10} de 5.022, 6.085 y 5.526, respectivamente, mientras que la del tejido sin tratar era superior a \log_{10} de 7.0.

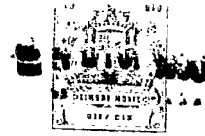
N O T A

10. Describa 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
15. constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 7 de diciembre de 1964, nº 49715/64, accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
20. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ARTICULOS MOLDEADOS SINTETICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1 - Procedimiento para tratar artículos moldeados sintéticos, constituidos por un poliéster sintético
25. cristalino con un copoliéster bloque caracterizado porque el artículo moldeado se calienta mientras se halla en íntimo contacto con dicho copoliéster bloque y porque los bloques A, libres de azufre, del copoliéster, tienen las mismas unidades repetidas que las del artículo moldeado;
30. la temperatura de caldeo es superior a 60°C é inferior al



punto de fusión del artículo moldeado.

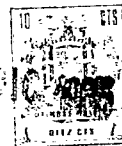
2. - Procedimiento, según reivindicación 1, en el que la temperatura de tratamiento es como mínimo de 90°C, e inferior al punto de fusión del artículo moldeado.
5. 3. - Procedimiento, según reivindicación 1 ó 2, en el que el copoliéster bloque en forma de una dispersión acuosa, se aplica al artículo moldeado de poliéster por una operación de tinción convencional, desde dicha dispersión acuosa.
10. 4. - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dispersión acuosa del copolímero bloque, se aplica al artículo moldeado por una operación de tinción convencional, a una presión superatmosférica.
15. 5. - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el copolímero bloque se aplica al artículo moldeado, en dispersión acuosa, en presencia de un porta-tinte.
20. 6. - Procedimiento, según reivindicación 1, en el que la dispersión acuosa del copoliéster bloque se aplica al artículo moldeado de poliéster a una temperatura de 5 a 50°C antes de calentar el artículo moldeado en íntimo contacto con dicho copoliéster bloque, a una temperatura superior a 60°C.
25. 7. - Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo moldeado se trata simultáneamente con un agente abrillantador óptico.
30. 8. - Procedimiento, según reivindicación 7, en el que el agente abrillantador óptico se incorpora al copolímero bloque sulfonado.



- 9.- Procedimiento, según reivindicación 7, en el que el agente abrillantador óptico se añade a la dispersión acuosa del copolímero bloque, antes del tratamiento del artículo moldeado.
5. 10.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, en el que durante el tratamiento se halla presente un agente antiestático.
10. 11.- Procedimiento, según reivindicación 10, en el que el agente antiestático se incorpora en cualquier etapa de fabricación del copoliéster bloque sulfonado.
- 12.- Procedimiento, según reivindicación 10, en el que el agente antiestático se añade a la dispersión acuosa del copolímero bloque sulfonado, antes del tratamiento del artículo moldeado.
15. 13.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 anteriores, en el que se halla presente un antioxidante.
- 14.- Procedimiento, según reivindicación 13, en el que el antioxidante se incorpora durante cualquier etapa de preparación del copolímero bloque sulfonado.
20. 15.- Procedimiento, según reivindicación 13, en el que el antioxidante se añade a la dispersión acuosa del copolímero bloque sulfonado, antes de la aplicación al artículo poliestérico moldeado.
25. 16.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en el que el antioxidante se elige entre bis(2-hidroxil-3-(α -metilciclohexil-5-metilfenil)metano, 2,4-dimetil-6-(α -metilciclohexil)fenol, 2,6-butil diterciario-4-metilfenol, y 4,4'-sulfuro de bis(3-metil-6-butil-fenol-terciario).
- 30.



- 17.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en el que el abrillantador óptico se elige entre 2-ciano-4-naftatriazolil-4'-cloroestilbenc, 2,5-bis(butil terciario-benzoxazol-2-il)tiofeno y 3'-metilpirazol-1'il-3-fenilcumarin.
- 5.
- 18.- Procedimiento, según reivindicación 9, en el que el abrillantador óptico se elige entre los agentes 112, 134 y 135, abrillantadores fluorescentes, del Índice de Colores.
- 10.
- 19.- Procedimiento, según reivindicación 10, en el que el agente antiestático es una sal de amonio cuaternario, de un ácido orgánico o inorgánico.
- 20.- Procedimiento, según reivindicación 10, en el que el agente antiestático se elige entre un condensado de óxido de etileno de un alcohol, feno, amina y amida.
- 15.
- 21.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que los artículos moldeados presentan la forma de filamentos, fibras, tejidos ó películas.
- 20.
- 22.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero bloque con elevado contenido de grupos sulfonato utilizados, se preparan por mezcla, en fusión, de 20 a 50 % en peso de un homopoliéster de un ácido dicarboxílico libre de azufre, con 50 a 80 % en peso de un homopoliéster de un ácido dicarboxílico insaturado, seguida dicha mezcla por la reacción de los grupos insaturados del copolímero bloque resultante, con un compuesto elegido entre dióxido de azufre, ácido sulfuroso y sales de ácido sulfuroso.
- 25.
- 23.- Procedimiento, según reivindicación 22, en
- 30.



el que la mezcla en fusión se realiza a una temperatura de 200 a 250°C.

5. 24.- Procedimiento, según reivindicaciones 22 y 23, en el que la mezcla en fusión se realiza en una atmósfera inerte, esencialmente en ausencia de oxígeno.

10. 25.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 anteriores, en el que el ácido dicarboxílico insaturado se elige entre el ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico, y la reacción del copoliéster insaturado con el compuesto de azufre, y se realiza en un medio acuoso a temperaturas de 50 a 120°C.

15. 26.- "Procedimiento para tratar artículos moldeados sintéticos"; tal y como queda sustancialmente descritos en la presente memoria.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Fernández Ruiz

4 DIC. 1965