

CASE 3-2412/GC 220 comb.



342,312

342312

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIMEROS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a polímeros de monomeros con contenido de fluor, dotados de útiles propiedades repelentes de la suciedad. Más particularmente, se refiere a homopolímeros y copolímeros de perfluorohidroxamatos de acrililo. Los nuevos polímeros proporcionan acabados que repelen el aceite y el agua, útiles para tratar materiales tales como géneros textiles, papel, cuero, superficies de madera y de metal pintadas, etc.

Los polímeros perfluorados abarcados por este invento son los que se hacen polimerizando compuestos de

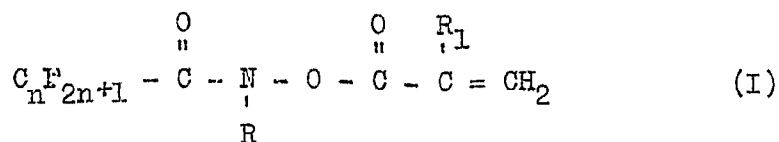
**POOR
QUALITY**



= 2 =

342312

la fórmula I:



5. en la que

n es un número entero por valor de 1 a 18,
R es hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de
carbono, y

R₁ es hidrógeno o metilo.

10. El radical

C_nF_{2n+1} puede ser de cadena lineal o ramificada.

Tal como aquí se usa, "acrililo" abarca tam-
bién "metacrililo". La expresión "polímeros" incluye los
homopolímeros y los copolímeros.

15. Se hace mención especial de una modalidad par-
ticularmente valiosa de este invento. Esta comprende los
polímeros de los compuestos de la fórmula anterior en que
n es un número entero por valor de 1 a 18 [preferentemente
de 2 a 15], mientras que R y R₁ son hidrógeno o metilo.



= 3 =

342312

- Especialmente útiles como modalidades de este invento son los polímeros de los compuestos: perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo, un compuesto de la fórmula anterior en que el radical de cadena recta C_nF_{2n+1} tiene para n un valor de 7, R es hidrógeno y R_1 es metilo;
5. N-metilperfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo, un compuesto de la fórmula anterior en que el radical de cadena recta C_nF_{2n+1} tiene para n un valor de 7, mientras que R y R_1 son metilo; y perfluorobutirilhidroxamato de metacrililo, un compuesto de la fórmula anterior en que el radical de cadena recta C_nF_{2n+1} tiene para n un valor de 3, R es hidrógeno y R_1 es metilo.
- 10.

- Los nuevos polímeros se caracterizan por excelente resistencia a la hidrólisis. Esto aporta ventajas importantes en su uso como acabados para las telas, en comparación con los acabados que se utilizaban antes con el fin de repeler la suciedad. Las telas aprestadas con polímeros hechos a base de los monómeros que aquí se exponen conservan sus propiedades de repelencia de la suciedad después de lavados repetidos.
- 15.

- Se abarcan también los copolímeros de los compuestos de la fórmula I con comonómeros que contengan una ligadura etilénica. Los perfluorohidroxamatos de acrililo forman copolímeros con muchos comonómeros. Ilustraciones de dichos comonómeros que contienen una ligadura
- 20.



= 4 =

342312

- etilénica son el etileno, el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno, el cloroacetato de vinilo, el acrilonitrilo, el cianuro de vinilideno, el estireno, los estirenos alquilados, los estirenos sulfonados, los estirenos halogenados, el ácido acrílico y sus ésteres alquílicos, el ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos, el ácido alfa-cloroacrílico y sus ésteres alquílicos, el metacrilonitrilo, el vinilcarbazol, la vinilpirrolidona, la
5. vinilpiridina, los éteres vinilalquílicos, las vinilalquilcetonas, el butadieno, los butadienos fluorados, el cloropreno, el fluoropreno, el isopreno, etc. Especialmente útiles para formar acabados repelentes de la suciedad son los copolímeros de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo y ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos derivados de alcoholes que contienen de 1 a unos 16 átomos de carbono, tales como el metacrilato de laurilo, el metacrilato de octilo, el acrilato de hexilo, el acrilato de etilo, el acrilato de 2-etilhexilo, etc.
- 10.
- 15.
20. Dado que estos nuevos fluoropolímeros y copolímeros hallan aplicación importante como acabados textiles, constituye una ventaja incluir en la mezcla de monómeros de un 0,2 a un 5% en peso de un acrílico reactivo, lo cual permite la reticulación transversal ya sea mediante
25. calor o mediante agentes reticulizantes. Tales fluorocopolímeros reactivos dan acabados textiles con resisten-

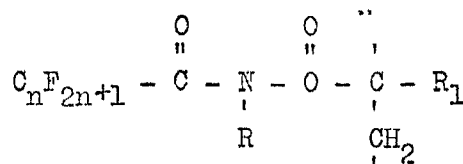


342312

cia superior al lavado, a la limpieza en seco, al cepillamiento, a la abrasión y a la compresión, tanto en húmedo como en seco, y asimismo mejor duración de la repelencia al aceite y al agua.

- 5. Ilustraciones de tales comonomeros reactivos son los derivados de ácido acrílico o metacrílico dotados de una fracción molecular que, como grupo pendiente sobre el interpolímero resultante, es capaz de reaccionar con otro compuesto para efectuar reticulación. Tales grupos son bien conocidos y pueden ser: hidroxilo, como en el caso de un acrilato de hidroxialquilo, carboxilo, como en el caso del ácido acrílico o metacrílico, epoxi, como en el caso del metacrilato de glicidilo, metilolamido, como en el caso de la N-metilolacrilamida, o alcóximetilamido, como en el caso de una metilolacrilamida eterificada. También son útiles la acrilamida y la metacrilamida.

- 15. Este invento abarca también, en una de sus modalidades, los polímeros que tienen una cadena esquelética constituida en esencia por unidades reiteradas, representadas por la fórmula:



donde

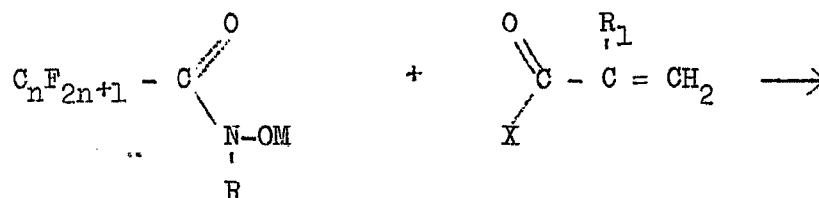


342312

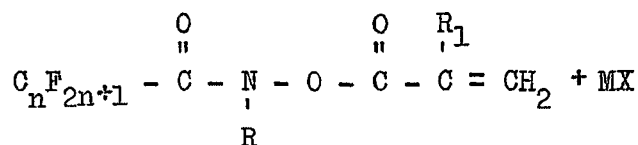
N, R y R₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I.

Los compuestos monoméricos perfluorados pueden prepararse a partir de materiales de fácil asequibilidad, según la reacción que se reseña en la sucesión siguiente:

5.



10.



donde

15.

R y R₁ tienen el significado que se les ha atribuido antes,

M es hidrógeno o un catión metálico reemplazable, de los grupos I y II del Sistema Periódico, tal como sodio, potasio, calcio, magnesio, mercurio, etc., y

20.

X es halógeno, como cloro o bromo.



= 7 =

342312

- La condensación se efectúa simplemente juntando la sal de ácido perfluorhidroxámico y el haluro de acrililo o de acrililo sustituido. Se prefiere realizar la reacción en un disolvente, de conveniencia acetonitrilo seco, y calentar la mezcla en reflujo por breve tiempo, para asegurar los máximos rendimientos. El producto se recupera separando por filtración la sal de producto secundario y evaporando el disolvente, si se ha usado. El producto que queda como residuo puede purificarse, si se desea, por recristalización en un disolvente hidrocarburo clorado, como cloroformo o tetracloruro de carbono, o se le puede destilar en presencia de un inhibidor tal como la hidroquinona.

- Alternativamente, los perfluorhidroxamatos de acrililo pueden prepararse tratando un ácido perfluorhidroxámico, apropiadamente sustituido, con un haluro de acrililo o de metacrililo, en presencia de un agente aceptor de ácido, por ejemplo una base como la quinolina, que sea capaz de ligar los elementos de haluro de hidrógeno eliminados como producto secundario.

Alternativamente, y de conveniencia, los compuestos utilizados para preparar los polímeros de este invento en los que R es alquilo con 6 átomos de carbono a



= 8 =

342312

- lo sumo pueden prepararse por alquilación de los compuestos en los que R es hidrógeno. Así, por ejemplo, los compuestos en los que R es hidrógeno se convierten en una sal, tal como la sal potásica, por tratamiento con una base,
5. tal como el hidróxido potásico. Dicha sal se hace reaccionar con un agente alquilante, como un haluro de alquilo o un sulfato de dialquilo, hasta que la reacción esté prácticamente terminada, y el producto alquilado se recupera separando la sal de producto secundario, aislando
10. luego el residuo y purificándolo, si es preciso, por cristalización o destilación, como se ha expuesto antes y como se ejemplifica más adelante.

- Los materiales de partida para los productos monoméricos son fácilmente asequibles o pueden prepararse
15. por técnicas dentro de la capacidad de los expertos en la materia. Los ácidos perfluorhidroxámicos y sus sales, por ejemplo, pueden prepararse mediante simples modificaciones de los procedimientos reseñados por Yale en Chem. Reviews, 33, 209 (1943). Los haluros de acrililo y de metacrililo son artículos del comercio o pueden obtenerse,
20. por ejemplo, por los procedimientos descritos en la literatura de la especialidad a que pertenece este invento.



= 9 =

342312

- Los materiales de partida que se utilizan en este invento son ácidos perfluorohidroxámicos o derivados metálicos de dichos ácidos y pueden prepararse, por ejemplo, mezclando un éster o un haluro de acilo (tal como el cloruro) apropiado de un ácido perfluoroalcanocarboxílico con una sal de hidroxilamina apropiadamente substituída, tal como el clorhidrato de hidroxilamina o un clorhidrato de alquihidroxilamina, etc. en una solución de alcohol seco (como metanol), en presencia de un hidróxido metálico, como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Se agita la mezcla hasta que la substitución del grupo alcoxi en el éster por el grupo hidroxilamínico está prácticamente terminada, lo cual requiere de unos 30 minutos a unos 4 días, según la reactividad de los reactivos y la temperatura de la mezcla. El material de partida se recupera por filtración para separar la sal de producto secundaria y añadiendo luego cloroformo suficiente para precipitar de la solución el derivado metálico de ácido perfluoroalquihidroxámico. Si se desea el ácido libre, se trata la sal con un ácido fuerte, tal como el ácido clorhídrico, y el ácido libre que se precipita se recupera por filtración.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Los homopolímeros y copolímeros de este invento se forman por procedimientos corrientes, bien conocidos por los expertos en la materia. La polimerización se produce fácilmente por técnicas en masa, en solución



= 10 =

342312

- o en emulsión, empleando catalizadores formadores de radicales libres. La proporción de los porcentajes en peso de los respectivos monómeros utilizados puede variar ampliamente en la formación de copolímeros útiles. Por ejemplo, las proporciones de carga de los monómeros de perfluorhidroxamato de acrililo pueden variar de 1 a 99% en peso respecto a la mezcla monomérica total. Sin embargo, para el mejor equilibrio de la economía y las propiedades finales, se prefiere usar entre un 40% y un 90% en peso de los monómeros en cuestión respecto a la mezcla monomérica total.

- Los copolímeros, en términos generales, pueden tener por lo menos tres variaciones estructurales: pueden ser copolímeros homogéneos; pueden existir en forma de copolímeros segmentados (o heterogéneos); o pueden comprender combinaciones físicas de homopolímeros o copolímeros de perfluorhidroxamato de acrililo combinados con un homopolímero o copolímero que no contenga fluor. La expresión "copolímero" que aquí se usa abarca en términos generales las variaciones antes mencionadas así como todos los copolímeros de perfluorhidroxamatos de acrililo obvios para los expertos en la materia. Más adelante se dan ejemplos de la preparación de copolímeros homogéneos. Técnicas idóneas aplicables a la preparación de copolímeros segmentados o heterogéneos dentro de la esfera de este invento



= 11 =

342312

se ejemplifican en la patente norteamericana 3.068.187.

La preparación de combinaciones de copolímeros dentro de la esfera de este invento puede efectuarse empleando monómeros apropiados y valiéndose de las descripciones detalladas de las patentes belgas nº 635.437 y 645.697. En

5. algunos casos se obtienen copolímeros con propiedades superiores de repelencia como resultado de la aplicación de las dos últimas técnicas.

10. En general, todas las técnicas y todos los procedimientos de polimerización, por lo que atañe al tipo y la cantidad del catalizador, los emulgentes, los reguladores de la cadena, los disolventes, etc., se hallan bien dentro de la capacidad de los expertos en la especialidad a que pertenece este invento.

15. Pueden prepararse películas de los homopolímeros y los copolímeros por colada, ya sea a partir de soluciones en disolvente, ya sea a partir de emulsiones acuosas. Especialmente útiles como disolventes son los líquidos fluorados, y cabe mencionar sobre todo el
20. alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, conocidos también como trifluoruro benzoico, el hexafluoroxileno y las mezclas de éstos con acetato de etilo o acetona, etc.

- Es también singularmente ventajoso, sobre todo en la preparación de acabados para telas, el uso de
25. combinaciones de los homopolímeros en cuestión con otros



= 12 =

342312

- homopolímeros, tales como los acrilatos de polialkilo y los metacrilatos de polialquilo, de los que es un ejemplo el metacrilato de poli-n-octilo. Dado que los homopolímeros de ciertos perfluorhidroxamatos de acrililo tienen
5. tendencia a ser frágiles y de fusión elevada, el combinarlos, por ejemplo, con un 20 a un 97% en peso de un homopolímero tal como el metacrilato de poli-n-octilo proporciona composiciones útiles que, sorprendentemente, conservan alto grado de repelencia aun cuando sea muy baja la
10. cantidad respectiva de polímero de los monómeros en cuestión.

Los procedimientos que siguen constituyen ilustraciones de la preparación de compuestos útiles para formar los polímeros de este invento.

PROCEDIMIENTO A

15. Perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo

- Se suspenden en 150 cc de acetnitrilo seco 23,35 g (0,05 moles) de perfluorooctanoilhidroxamato de potasio (preparado tratando perfluorooctanoato de metilo con clorhidrato de hidroxilamina en presencia de hidróxido potásico). A la mezcla, vigorosamente agitada, se añaden
20. gotas una solución de 7,31 g (0,07 moles) de cloruro de metacrililo en 20 cc de acetnitrilo seco. Se agita la mezcla reaccional a 25°C durante 90 minutos todavía y



= 13 =

342312

- luego se la somete a reflujo a reflujo durante 15 minutos. Se aparta por filtración el producto secundario de cloruro potásico y se elimina el disolvente por destilación en vacío. Recristalizando el residuo en una mezcla en partes iguales de cloroformo y tetracloruro de carbono, se obtienen 19,1 g de producto, de punto de fusión 62-64°C.
- 5.

PROCEDIMIENTO B

Perfluorobutirilhidroxamato de metacrililo

- Se agita a 25°C durante cuatro horas una mezcla de 0,12 moles de perfluorobutirilhidroxamato de potasio y 0,12 moles de cloruro de metacrililo, suspendida en 120 cc de acetonitrilo seco. Luego se filtra la mezcla reaccional y se elimina del filtrado el disolvente por destilación en vacío. Una muestra del producto polimeriza espontáneamente cuando se la deja durante una noche a 25°C. Una rápida destilación del filtrado en presencia de hidroquinona como inhibidor de la polimerización da 12,2 g de producto, de punto de ebullición 65-66°C a 0,05 mm de Hg de presión.
- 10.
- 15.

PROCEDIMIENTO C

N-metilperfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo

- Se prepara sal potásica de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo por neutralización de una solu-
- 20.



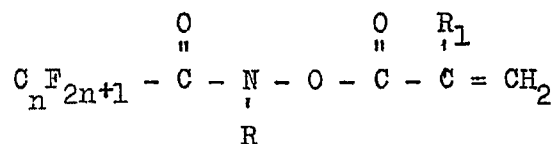
= 14 =

342312

- ción de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo en dióxano con una cantidad equivalente de hidróxido potásico disuelta en metanol. La sal precipita inmediatamente, y se la filtra y seca. Una mezcla de 0,022 moles de la sal potásica suspendidos en 50 cc de acetonitrilo seco y 0,026 moles de sulfato de dimetilo se somete a reflujo durante una hora. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se filtra la mezcla y se elimina del filtrado el disolvente por destilación en vacío. La destilación del residuo da 6,7 g de producto, de punto de ebullición 79,5-80,5°C a presión de 0,05 mm de Hg.
- 5.
- 10.

PROCEDIMIENTO D

- Se repite el procedimiento A con cantidades estequiométricamente equivalentes de derivados de ácido perfluorhidroxámico y haluros de acrililo y metacrililo.
15. Se obtienen los siguientes perfluorhidroxamatos de acrililo sustituido:





= 15 =

342312

<u>C_nF_{2n+1}</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>
CF ₃	H	CH ₃
(CF ₃) ₂ CF	CH ₃	H
CF ₃ (CF ₂) ₆	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₁₇	H	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₁₁	CH ₃	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₆	(CH ₃) ₃ C	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₅	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₁₀	CH ₃ CH ₂	CH ₃
CF ₃ (CF ₂) ₆	CH ₃	H
(CF ₃) ₂ CF(CF ₂) ₆	H	CH ₃
(CF ₃) ₂ CF[CF ₂ CF(CF ₃)] ₄	CH ₃	CH ₃
CF ₃ [CF ₂ CF(CF ₃)] ₅	H	CH ₃

..



342312

Los ejemplos que siguen constituyen ilustraciones de los polímeros de este invento. Se exponen con fines de ejemplificación y no deben asumirse en el sentido de limitar en absoluto el alcance de las reivindicaciones.

5. EJEMPLO I

Perfluorooctanoilhidroxamato de (poli) metacrililo

- Se disuelven en 20 g de acetato de etilo 10 g de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo (preparado por el Procedimiento A) y 0,2 g de azo-bis-isobutironitrilo y se encierra la solución en una ampolla, bajo nitrógeno. Después de polimerizar a 80°C durante 15 horas, se abre la ampolla, se disuelve en 40 g de una mezcla 1:1 de trifluoruro benzoico y hexafluoroxileno el polímero precipitado y se precipita la solución polimérica vertiéndola a gotas y con agitación vigorosa en 800 cc de metanol. Se recoge el producto por filtración y se le seca. El polímero blanco tiene un índice Tg de +140°C y un punto de fusión de 175°C, determinado por análisis térmico diferencial; se le disuelve en una mezcla 1:1:1 de trifluoruro benzoico, hexafluoroxileno y acetato de etilo de manera que se obtenga una concentración del 2% en peso y se aplica la solución a telas de algodón y de lana. Con 2% en peso del polímero sobre la tela, se evalúa la repelencia al aceite y la repelencia al agua por medio de la prueba 3-M-Oil y la prueba AATCC-Water Spray, respec-
- 10.
- 10.
- 15.



= 17 =

342312

tivamente. Sobre el algodón, el índice de repelencia al aceite es de 110; sobre la lana, de 120. Sobre el algodón, la repelencia al agua es de 100, y sobre la lana, de 90.

El índice AATCC-Water Spray se determina por

5. el Método de Ensayo Patrón 22-1966 de la American Association de Textile Chemists and Colorists, XXXVII, 1961, pág. 152 (también designado como ASTM D 583-58). La repelencia al aceite se mide por el procedimiento de ensayo 3-M-Oil de Grajek y Petersen, Textile Research Journal, Abril 1962, pág. 323.

EJEMPLO II

Copolímero de perfluorooctanoilhidroxamato
de metacrililo y mezclas de este copolímero

15. Se disuelven en 20 g de una mezcla 1:1 de hexafluoroxileno y acetato de etilo 9 g de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo, 0,8 g de metacrilato de n-octilo, 0,2 g de metacrilato de 2-hidroxipropilo, 0,2 g de azo-bis-isobutironitrilo y 0,1 g de n-laurilmercap-
20. tano y se encierra la solución en una ampolla, bajo nitrógeno. Después de polimerizar a 70° durante 15 horas, se abre la ampolla, se diluye la solución viscosa con otros 20 g de mezcla de hexafluoroxileno-acetato de etilo y se la vierte a gotas y agitando en 1000 cc de hexano. Se seca



= 18 =

342312

- el polímero a gotas y agitando en 1000 cc de hexano. Se seca el polímero precipitado y se prepara una solución al 2% en acetato de etilo-hexafluoroxileno. Luego se prepara una solución al 2% en trifluorotolueno de un copolímero
5. de 98% de metacrilato de n-octilo y 2% de ácido metacrílico. De estas dos soluciones poliméricas se preparan combinaciones físicas con diferentes proporciones y se las aplica luego a algodón y a lana. Las telas de algodón y de lana se secan y luego se curan durante 2 minutos a
10. 250°F. Evaluando tal como se ha expuesto en el ejemplo 1, se obtienen los siguientes índices de repcencia:



= 19 =
342312

COMBINACIONES DE
COPOLIMERO

INDICES DE REPELENCIA

5.	% en peso de fluorocopolí- mero	% en peso de copolí- mero de metacri-la- to de octi- lo	Tela (+)	Prueba	AATCC
				de acei- te 3-M- -Oil test	Prueba de ro- ciado de agua Water- -Spray- -Test
	100	-	Algodón (C) Lana (W)	100 110	100 90
	60	40	C W	100 110	90 80
	40	60	C W	100 100	80 80
	30	70	C W	90 90	80 70
	20	80	C W	80 70	70 70
	10	90	C W	60 50	50 50

(+) 2% de la combinación polimérica en todas las muestras de tela.

20. Estos resultados muestran el descubrimiento de que los fluoropolímeros en cuestión se extienden por combinación con otros homopolímeros sin que pierdan en el nivel de repelencia.



342312

EJEMPLO III

Copolímero de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo

- Se añaden a 100 g de la solución al 2% de fluorocopolímero descrita en el ejemplo II 0,05 g de ácido p-toluensulfónico y se tratan algodón y lana con esta solución. Después de secar al aire, se curan las telas a 350° durante 2 minutos y se evalúa la repelencia al aceite y al agua. Luego se someten las telas a tres lavados AATCC nº 3A y se vuelve a evaluar. Como indican los resultados que se exponen a continuación, no se produce hidrólisis de importancia y se conserva en esencia el mismo nivel de repelencia.

INDICES DE REPELENCIA

15.	Copolímero	Tela (+)	Prueba 3-M-Oil Test	Prueba AATCC Wather-Spray-Test
20.	Antes de la prueba de lavado nº 3A	algodón	100	100
		lana	110	90
	Después de tres pruebas de lavado nº 3A	algodón	90	90
		lana	90	80

+) 2% de copolímero en la tela.



= 21 =

342312

EJEMPLO IV

Copolímero de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo y metacrilato de n-octilo

- Se disuelven en 10 g de acetato de etilo 5 g de perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo, 5 g de metacrilato de n-octilo y 0,2 g de ozo-bis-isobutironitrilo y se encierra la solución en una ampolla, bajo nitrógeno.
5. Después de polimerizar a 80° durante 15 horas, se abre la ampolla, se diluye con 40 g de acetato de etilo la solución muy viscosa y luego se vierte ésta a gotas y agitando vigorosamente en 1 litro de metanol. El copolímero blanco precipitado tiene, según el análisis elemental, una composición copolimérica de 54,5% del fluoromonómero y 45,5% de metacrilato de n-octilo, un índice Tg de 45°C y un punto de fusión, determinado por análisis térmico diferencial, de 58°C.
10. Se prepara una solución al 2% en peso del copolímero en trifluoruro benzoico y se añade una cantidad molar igual de solución metanólica 1-normal de hidróxido potásico, en relación a las ligaduras de éster en el copolímero. Al cabo de 45 horas a 50°C, sólo
15. se ha consumido al 13% del hidróxido potásico (determinado por titulación con ácido clorhídrico 0,1-normal), lo que indica excelente estabilidad hidrolítica del copolímero. Un homopolímero de metacrilato de n-octilo, por otra parte, consume 11% del hidróxido potásico en las mismas
- 20.



= 22 =

342312

condiciones, lo que indica en esencia una estabilidad hidrolítica equivalente.

EJEMPLO V

Perfluorobutirilhidroxamato de (poli)metacrililo

5. Se disuelven en 10 g de acetato de etilo 10 g de perfluorobutirilhidroxamato de metacrililo (preparado por el Procedimiento B) y 0,2 g de azo-bis-isobutironitrilo y se encierra la solución en una ampolla, bajo nitrógeno. Después de polimerizar a 80° durante 15 horas,
10. se abre la ampolla, se diluye la solución muy viscosa con 20 g de acetato de etilo y se añade esta solución, a gotas y agitando vigorosamente, a 600 cc de hexano. Se seca el polímero precipitado y se prepara una solución al 2% en peso en acetato de etilo, la cual se aplica a algodón y a lana. 2% del polímero sobre las telas da los siguientes índices de repelencia:
- 15.

Tela	Prueba de aceite 3-M-Oil Test	Prueba de agua, AATCC Water-Spray-Test
20.	algodón	70
	lana	70



= 23 =

342312

EJEMPLO VI

Copolímero reactivo de perfluorobutirilhidroxamato de metacrililo y metacrilato de glicidilo

Se disuelven en 10 g de acetato de etilo 9,8 g de perfluorobutirilhidroxamato de metacrililo, 0,2 g de metacrilato de glicidilo y 0,2 g de azo-bis-isobutironitrilo y se encierra la solución bajo nitrógeno. Después de polimerizar a 60°C durante 15 horas, se abre la ampolla y se diluye con solución polimérica, muy viscosa, con 40 g de acetato de etilo. Se añade esta solución polimérica, a gatas y con agitación vigorosa a 1000 cc de hexano, se seca el polímero precipitado y se prepara la solución polimérica siguiente:

Copolímero	5,0 g
Acido p-toluensulfónico	0,1 g
Acetato de etilo	245,0 g

Se tratan con esta solución algodón y lana, se secan luego las telas al aire y se las cura a 350°F durante dos minutos. Se obtienen los índices de repelencia siguientes:



= 25 =

342312

polímero y se obtienen los índices de repelencia siguientes:

Tela	Prueba de aceite, 3-M-Oil Test	Prueba de agua, AATCC Water-Spray-Test
5. algodón	90	100
lana	110	100

10. La energía superficial libre (γ_c) de una película polimérica es de 11,5 dinas/cm.

EJEMPLO VII

Copolímeros de N-metilperfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo

15. Se preparan copolímeros de N-metilperfluoro-
-octanoilhidroxamato de metacrililo y metacrilato de n-octilo de la manera siguiente: se encierran en una ampolla, bajo nitrógeno, 10 partes en peso de la mezcla monomérica y 0,2 partes de azo-bis-isobutironitrilo y se polimeriza
20. durante 15 horas a 80°. Luego se abre la ampolla, se disuelve el copolímero en 50 partes de trifluoruro benzoico y se le precipita en 1000 partes de metanol. El copolímero desecado se analiza por análisis de C, H y F. Se comprueba que la composición del copolímero se halla a $\pm 2\%$ dentro



= 26 =

342312

de los límites de la composición de la mezcla monomérica. 2% en peso de los copolímeros, en una solución al 2% en trifluoruro benzoico, se aplica a algodón y a lana tal como se ha descrito en el ejemplo anterior y se sacan los índices

5. de repelencia siguientes:

	<u>COMPOSICION DEL COPOLIMERO</u>		<u>INDICES DE REPELENCIA</u>		
	Monómero Procedi- miento C	Metacrilato de n-octilo	Tela	Prueba de acci- te, 3-M-Oil Test	Prueba de agua, AATCC Water- -Spray-Test
10.	90%	10%	algodón lana	80 100	80 90
15.	77%	23%	algodón lana	80 90	80 85
20.	60%	40%	algodón lana	70 80	70 80

EJEMPLO IX

Se obtienen copolímeros con propiedades re-
pelentes de la suciedad si se copolimerizan los monómeros
del Procedimiento D con metacrilato de n-octilo según el
procedimiento del ejemplo II.

25.



= 27 =

342312

EJEMPLO X

- Se obtienen copolímeros con propiedades de repelencia de la suciedad por técnicas en masa o en solución según los procedimientos de los ejemplos I a IX o, cuando es apropiado, por polimerización en emulsión utilizando un catalizador de persulfato amónico, perfluorooctanoato sódico como emulgente y perfluorooctanoilhidroxamato de metacrililo con una tercera parte en peso (respecto al peso de dicho hidroxamato) de los comonomeros siguientes:
5. 10. etileno
acetato de vinilo
cloruro de vinilo
fluoruro de vinilo
 15. cloruro de vinilideno
fluoruro de vinilideno
cloroacetato de vinilo
acrilonitrilo
cianuro de vinilideno
 20. estireno
viniltolueno
p-cloroestireno
acrilato de metilo
metacrilato de metilo
ácido alfa-cloroacrílico
 25. metacrilonitrilo



342312

- acrilamida
- metacrilamida
- vinilcarbazol
- vinilpirrolidona
- 5. vinilpiridina
- éster metilvinílico
- metilvinillectona
- butadieno
- cloropreno
- 10. fluoropreno
- isopreno
- metacrilato de laurilo
- acrilato de hexilo y
- acrilato de 2-etilhexilo.

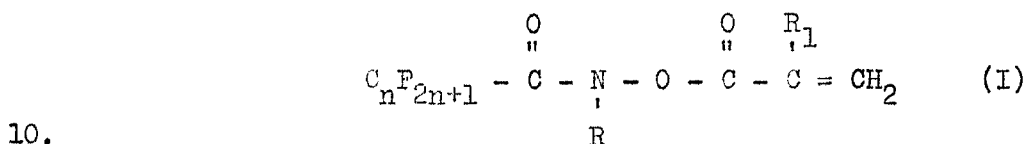


342312

NOTA

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes estadounidenses seriales núms. 560.853 y 560.869 del 27 de Junio de 1966.

1. Procedimiento para la producción de polímeros, caracterizado por polimerizarse compuestos de la fórmula I



en la que

15. \underline{n} es un número entero por valor de 1 a 18,
 R es hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y
 R_1 es hidrógeno o metilo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por copolimerizarse un compuesto de la fórmula I con monómeros que contienen una ligadura etilénica.

3. Procedimiento para la producción de polímeros.



342312

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 26 de Junio 1967
p.a.

JAIME ISERIN
E. P.

Enacted and signed by the