

3455



27

345514

B 01 F 00/00

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE UCB (UNION CHIMIQUE CHEMISCHE BEDRIJVEN), S.A.  
DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN 4 CHAUSSEE DE CHAR-  
LEROI - SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES - BELGICA,

s o b r e

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES OLEOFU-  
GANTES E HIDROFUGANTES"



La solicitud de patente de la solicitante se refiere a la preparación de unos nuevos esteres mixtos olefinicos fluorados monómeros lo mismo que a sus homo y copolímeros entre ellos o bien con unos compuestos olefinicos copolimerizables.

5.-

Los homopolímeros y copolímeros así obtenidos tienen unas propiedades oleóforas interesantes, que permiten considerar su empleo para el tratamiento de todo material poroso o no poroso que se desea proteger de la suciedad y volverlo resistente a la mojadura por agua, los aceites o las grasas vegetales, animales o minerales, los hidrocarburos, o los solventes orgánicos. Sin embargo, las propiedades hidrofugantes de estos homopolímeros y copolímeros fluorados no son muy marcadas.

10.-

15.-

Actualmente existe una necesidad de composiciones de apresto capaces de volver a las materias porosas, de modo especial las materias textiles, no solo impermeables al agua, sino también resistentes a las manchas de grasa.

20.-

Practicamente, es además muy importante que algunas de estas composiciones presenten un caracter de permanencia, de forma que los artículos impregnados con dichas composiciones resultan impermeables al agua y a las grasas, también después que hayan sido sometidos a lavado en un baño acuoso con jabón y/o detergentes, o a limpieza en seco con disolventes.

25.-

Por una asociación de compuestos olefinicos fluorados polimerizados que forman el objeto de la petición anteriormente citada con unas sustancias apropiadas, la solicitante ha llegado a preparar unas composiciones nuevas que satisfacen notablemente a las exigencias arriba indicadas

30.-

- 3 345514



en cuanto a las propiedades oleofugantes e hidrofugantes y a su caracter de permanencia.

- De acuerdo con el presente invento, las composiciones para la oleofugación y la hidrofugación de materiales porosos y no porosos tienen como constituyentes esenciales un constituyente (A) elegido entre el grupo constituido por unos homopolímeros de esteres mixtos olefínicos fluorados, que responden a la formula general  $R'CO_2-Y-O_2CR''$  donde  $R'CO_2$  representa a un resto de ácido perfluoroalquanoico,  $R''CO_2$  un resto de ácido alquenoico polimerizable e Y un resto bivalente de un compuesto orgánico elegido entre unos alcoholes dihidroxilados alifáticos, aromaticos cuya cadena puede ser interrumpida por unos átomos de oxígeno y en unos copolímeros elegidos en el grupo que está constituido por unos copolímeros de dichos esteres mixtos olefínicos fluorados entre sí y por unos copolímeros de dichos esteres mixtos olefínicos fluorados con unos monómeros copolimerizables elegidos en la clase constituida por acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilos, acrilamida y metacrilamida, en mezcla con por lo menos un polímero elegido en un constituyente (B) que consiste por lo menos en un copolímero elegido entre unos copolímeros de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con un compuesto olefínicamente instaurado que posee un grupo reactivo elegido entre los grupos N-metilolico, N-alcoximetilico, aldehidico y epoxi y un constituyente (C) que consiste en unas resinas aminoplastas elegidas entre los productos polímeros obtenidos por reacción de compuestos aminados con unos aldehidos y eventualmente unos alcoholes en modo especial las resinas a base de melamina o de urea y de formaldehido, lo mismo
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



que sus productos de reacción con unos alcoholes, en modo especial las resinas urea-formaldehído y melamino-formaldehído alquiladas.

5.- Las composiciones según el invento contienen un peso de 1 al 50% y de preferencia del 3 al 20% del constituyente (A), del 0 al 99%, preferiblemente del 0 al 60% del componente (B) y del 0 al 99%, preferiblemente del 0 al 60% del componente (C).

10.- Los esterés mixtos olefínicos fluorados y los homo y copolímeros de estos compuestos (que forman el componente A que entra en las composiciones según el presente invento) lo mismo que la preparación de estas substancias forman el objeto de la patente. El componente A se presenta bajo la forma de una solución en unos solventes orgánicos o de una emulsión o dispersión acuosa en general de 1 a 30% en peso de homo y/o copolímeros.

15.- El componente B que entra en las composiciones del invento, consiste por lo menos en un copolímero de acrilatos y/o metacrilatos de compuestos hidroxilados alifáticos con derivado olefínicamente insaturado, que posee una función N-metilolica, N-alcoximetilica, aldehídica o epoxi.

20.- Unos ejemplos de acrilatos y/o metacrilatos utilizables para la preparación de estos copolímeros son los acrilatos de exilo, de 2-etilexilo, de n-heptilo, de n-octilo etc, y los metacrilatos de butilo, de isobutilo, de amilo, de n-hexilo, de n-heptilo, de n-octilo, de 2-alilexilo, de n-nonilo, etc.

25.- Como ejemplo de derivado olefínicamente insaturado que posee una función N-metililica, N-alcoximetilico, aldehídico o epoxi que puede ser copolimerizado con los esterés

30.-

- 5345514



precipitados, se puede citar al N-metilol-acrilamida y sus derivados alquilados como son el N-metoximetilacrilamida, el N-metilolmeleimida, el acroleina, la metacroleina, el crilato y el metacrilato de glicidilo, etc. El componente B contiene de 90 a 99'5% en peso de acrilatos y/o metacrilatos y de 10 a 0'5% en peso de derivado olefinicamente insaturado que tiene una función N-metilolica, N-alcoximetilica, aldehidica o epoxi.

- 5.- El componente B puede ser preparado según los métodos en uso para la polimerización en solución orgánica, en emulsión o en dispersión acuosa en presencia de catalizadores de polimerización clásicos, como son los peróxidos minerales u orgánicos, los hidroperoxidos, los peracidos, los persales, los diazocompuestos, los sistemas redox, etc.
- 10.- La polimerización en emulsión o en dispersión acuosa se realiza en presencia de superactivos aniónicos, catiónicos, y/o no iónicos, de estabilizantes de emulsión, etc. El componente B se presenta bajo forma de solución orgánica, de emulsión o de dispersión acuosa que contiene de 2 a 40% en peso de materia seca.
- 15.- El componente C que entra en las composiciones según el invento es una resina aminoplasta, elegida entre los productos polímeros obtenidos por reacción de compuestos aminados, como la melamina y la urea con unos aldehidos como el formaldehido y eventualmente unos alcoholes como el metanol, el etanol, el butanol, etc. Estas resinas están preparadas según los métodos habituales. Se utiliza preferiblemente unas resinas bajo la forma de soluciones o de emulsiones acuosas, o bajo forma de soluciones en unos solventes orgánicos. Estas soluciones o emulsiones contienen de un
- 20.-
- 25.-
- 30.-



20 a un 80% por peso de materia seca.

Conforme está indicado precedentemente, las composiciones según el invento contienen en peso del 1 al 50% preferiblemente del 3 al 20% del componente A, del 0 al 99% de preferencia del 0 al 60% del componente B y del 0 al 99% preferiblemente del 0 al 60% del componente C.

Realmente, estas composiciones contienen además habitualmente lo mismo unos solventes que agua y unos superactivos, unos estabilizantes de emulsión, etc. Estan preparadas mezclando unas soluciones, emulsiones o dispersiones de los componentes A, B y C en las proporciones definidas anteriormente. Las composiciones así obtenidas pueden ser puestas tales como están en el comercio, o bien pueden ser concentradas eliminando una parte del solvente o del agua por evaporación, o bien pueden ser diluidas por adición de una cierta cantidad de solvente o de agua. En general, la suma de los constituyentes esenciales en las soluciones, emulsiones o dispersiones de acuerdo con el invento, representa del 0'1 al 50% en peso, preferiblemente del 0'5 al 35% en peso. Las composiciones del invento son utilizables igualmente en forma de aerosoles.

Para favorecer la reticulación y el agarre de las capas hidrofugantes y oleofugantes sobre los materiales a hidrofugar y a oleofugar, se añade en general a las composiciones un catalizador como por ejemplo nitrato de cinc hexahidratado, nitrato de amonio, etc, en una cantidad que representa del 1 al 30% en peso del total de los constituyentes A, B y C.

En vista de la utilización por impregnación de los materiales porosos o no porosos a hidrofugar y a oleofugar



las soluciones, emulsiones o dispersiones de acuerdo con el invento, pueden ser diluidas lo mismo con un solvente orgánico que con agua. Las soluciones, emulsiones o dispersiones así diluidas son llamadas baños. La concentración de

- 5.- estos baños varía evidentemente según la naturaleza del material a impregnar, el peso de la resina hidrofugante y la oleofugante que se desea fijar en el material, etc, En general, la suma de los constituyentes esenciales en los baños oleofugantes e hidrofugantes de acuerdo con la invención representa del 0'1 al 20% y preferiblemente del 0'5 al 10% en peso de los baños.

Los materiales porosos y no porosos que pueden ser tratados con los baños de acuerdo con el invento con vista a oleofugarlos e hidrofugarlos son, por ejemplo, unas fibras textiles naturales o sintéticas lo mismo que los tejidos fabricados a partir de estos, el papel, la madera, el ladrillo, el asbesto, los materiales de asbesto-cemento, el hormigón, el cuero, las pieles, etc. Los materiales porosos y no porosos se vuelven impermeables al agua y a las grasas

15.-

20.- impregnándolos con las soluciones, emulsiones o dispersiones según el invento.

- Se los seca enseguida a una temperatura comprendida entre los 15 y los 100°C para evaporar el agua o los solventes, luego se los somete a una temperatura de 130 a 180°C durante un tiempo que varía de 5 minutos a 15 segundos para fijar la capa de forma duradera en el material poroso o no poroso.
- 25.-

- Ya que el uso más importante de las composiciones según el invento, es la hidrofugación y la oleofugación de los tejidos, la siguiente exposición trata más detalladamente
- 30.-



el tratamiento de este material.

5.- Se introduce el tejido en el baño según se describe más arriba y se le estruja seguidamente entre rodillos. En función de la presión con que el tejido es estrujado entre los rodillos, el tejido absorbe una cantidad más o menos grande de baño. Si por ejemplo después de la inmersión y de haber sido extrujado el peso del tejido ha aumentado de un 70%, se dice que su cota de exprimición es del 70%.

10.- Seguidamente se seca el tejido al aire durante unos 30 minutos o en un secadero a 100°C durante unos minutos para evaporar el solvente o el agua.

15.- Seguidamente se pone el tejido a una temperatura de 130 a 180°C durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 15 segundos, siendo la duración del tratamiento otro tanto más corta que la elevación de la temperatura.

20.- Las composiciones según el invento ofrecen unas ventajas importantes respecto a las composiciones fluoradas por el estado de la técnica. Así se obtiene una excelente oleofugación utilizando una cantidad mucho más débil de polímero fluorado, que produce una reducción del costo del tratamiento de oleofugación. Por otra parte las capas aplicadas ofrecen una resistencia excelente al lavado jabonoso y a la limpieza en seco por disolvente. Por último, las composiciones según el invento permiten obtener una hidrofugación excelente. Estas propiedades van a ser puestas en evidencia en el ejemplo siguiente.

25.- La puesta en evidencia de las propiedades oleóforas de las composiciones según el invento se efectúa utilizando la escala de E.J. Grajeck y W.N Petersen (Diario de Investigación Textil, 32 (1962) 323). En este texto se empieza

30.-

345514



preparando unas mezclas parafino-hidrocarburo-(n-heptano) en proporciones en volúmen pasando del 0 al 100% de parafina y respectivamente del 100 al 0% de hidrocarburo, siendo afectada cada mezcla así obtenida por un coeficiente de oleofobia de acuerdo con la tabla siguiente:

5.-

<u>Coefficiente de oleofobia</u>	<u>Aceite de parafina en %</u>	<u>Hidrocarburo (n-heptano) en %</u>
50	100	0
60	90	10
70	80	20
80	70	30
90	60	40
100	50	50
10.- 110	40	60
120	30	70
130	20	80
140	10	90
150	0	100

Cuando más elevado sea el coeficiente, menos tendencia tiene el tejido a mancharse con la mezcla de aceite

15.- y de solvente. Para hacer una prueba, se deposita sobre el fondo tratado con el compuesto oleóforo una gota de una de las mezclas arriba indicadas y se busca la gota de composición más rica de hidrocarburo cuya perla se mantenga durante por lo menos 3 minutos sobre el fondo, es decir, sin penetrar en este último.

20.- El índice de oleofobia es considerado satisfactorio cuando el coeficiente se eleva por lo menos al 90% y es evidente que resulta mejor cuanto mayor sea el citado coeficiente.

25.- Para la puesta en evidencia de las propiedades hidrofugantes de las composiciones según el invento, se recurre a los métodos siguientes:

30.- a -norma belga 593.05 Bundesman para la determinación del porcentaje de absorción de agua (debe ser lo más bajo posible % máximo tolerado 25-30) y de la penetración del tejido por el agua, expresada en cm<sup>3</sup> (este valor depende de la urdim-



bre del tejido, pero en principio este debe ser nulo o muy cerca de cero).

- 5.- b - norma belga 593.06 para la determinación del grado de hidrofugación por la prueba de aspersion; (Spray Test); los resultados están expresados por mediación de cotas arbitrarias, siendo la cota 80 el límite inferior tolerado, 90 una cota aceptable y 100 una cota excelente.

- 10.- Por último las pruebas de resistencia al lavado y de resistencia a la limpieza en seco se efectúan respectivamente siguiendo las "Prescripciones de control provisional para el símbolo de realización del lavado (25 de Octubre de 1962 y las "Prescripciones de control provisional para el símbolo de realización de desengrase" (20 de octubre de 1962) publicadas por el Comité Técnico Internacional de Etiquetajes (C.T.I.E.)

- 15.- A continuación vamos a dar varios ejemplos de puesta en práctica del invento. Queda entendido que estos ejemplos, ofrecidos a título de ilustración, no limitan en nada el alcance del presente invento.

- 20.- Ejemplo I.

- 25.- En este ejemplo se utiliza un tejido del 30% de algodón y 70% de poliéster, con un peso de 180 gr por m<sup>2</sup> y de una densidad de 50 hilos por cm en cadena y de 28 cabos en trama por cm. Unas muestras en este tejido son impregnadas en unos baños que contienen distintos tenores en homopolímero de metacrilato, perfluorooctanoato de 2'2-dimetilpropano diol-1'3 (constituyente A) y en copolímero de 99% de metacrilato de octilo y al 1% de N-metilolacrilamida (constituyente B). Las muestras son exprimidas seguidamente
- 30.- con un porcentaje de exprimición del 70%, luego, son secadas



al aire a la temperatura ordinaria durante unos 30 minutos y por fin son tratados durante 3 minutos a 165°C.

En la tabla siguiente se indica el porcentaje en peso de los compuestos A y B depositados en las muestras de tejido, lo mismo que el tenor del baño en estos constituyentes, indicando cada vez el resultado obtenido en el test de oleofobia descrito más arriba.

TABLA I

	<u>Constituyente A %</u>		<u>Constituyente B %</u>		<u>Oleofobia</u>
	<u>Depositado en el tejido</u>	<u>en el baño</u>	<u>Depositado en el tejido</u>	<u>en el baño</u>	
10.-	0'05	0'07	0'450	0'64	70
	0'07	0'1	0'93	1'33	80
	0'1	0'14	0'9	1'3	90
	0'14	0'20	1'86	2'66	100
	0'21	0'3	2'8	4	110
	0'3	0'43	1'7	2'43	110
	0'3	0'43	5'7	8'14	110
	0'4	0'57	1'6	2'3	110
15.-	0'6	0'86	5'4	7'7	110
	0'9	1'3	5'1	7'3	110

En esta tabla se puede notar que por un depósito de solo 0'1% en peso de compuesto A en el tejido se obtiene una oleofobia que corresponde a las normas comerciales. Por otra parte, no hay ningún interés en superar un depósito de más de 0'21% en peso del compuesto A en el tejido para alcanzar una oleofobia de 110. Además se ve que la oleofobia no es afectada por unas variaciones fuertes del compuesto B.

EJEMPLO II

25.- En este ejemplo el tejido utilizado y las condiciones de operación son las mismas que en el ejemplo 1º. Sin embargo se utilizan unos esteres fluoratos polímeros distintos como compuesto A y copolímeros no fluorados distintos como compuesto B.

30.- En la tabla a continuación se indica el porcentaje



en peso del compuesto A (compuestos de I a IX) presente en el baño y el depositado en el tejido y el porcentaje en peso del compuesto B (compuestos de X a XIII) presente en el baño y el depositado en el tejido, siendo indicado cada vez el resultado obtenido en el test de oleofobia descrito más arriba.

5.-

Los compuestos A son los siguientes:

- I - el mismo polímero que en el ejemplo 1;
- II - homopolímero de acrilato perfluorooctanoato de etileno glicol
- III - homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de etileno glicol.

10.-

- IV - homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de propileno glicol.
- V - homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de 2-metil-2-propilpropano diol-1'3.

15.-

- VI - homopolímeros de metacrilato perfluorooctanoato de 2'2-dietilpropano diol-1'3
- VII - homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de dietileno glicol.

20.-

- VIII - homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de pentametileno glicol.
- IX - copolímero al 50% de metacrilato perfluorooctanoato de 2'2 dimetil-propano diol-1'3 y al 50% de metacrilato perfluorobutirato de 2'2 dimetilpropano diol-1'3

Los compuestos B son los siguientes:

25.-

- X - copolímero al 99% de metacrilato de octilo y al 1% de N-metilolacrilamida
- XI - copolímero al 99% de acrilato de 2-etilhexilo y al 1% de N-metilol-acrilamida;
- XII - copolímero al 99% de acrilato de butilo y al 1% de N-metilolacrilamida

30.-

- XIII - copolímero al 99% de metacrilato de 2-etilhexilo y al



4% de N-metoximetilacrilamida.

TABLA II

	<u>Constituyente A %</u>		<u>Constituyente B %</u>		<u>Oleofobia</u>		
	<u>Depositado en el baño</u>	<u>el tejido</u>	<u>Depositado en el baño</u>	<u>el tejido</u>	<u>do</u>		
5.-	I (0'36)	I (0'25)	XI (3'2)	XI (2'25)	110		
	I (0'07)	I (0'05)	XI (1'36)	XI (0'95)	90		
	I (0'36)	I (0'25)	XII (1'07)	XII (0'75)	110		
			+XI (0'7)	+XI (0'5)			
	I (0'36)	I (0'25)	XII (1'8)	XII (1'25)	110		
	I (0'09)	I (0'06)	XIII (0'46)	XIII (0'32)	90		
	II (1'07)	II (0'75)	X (3'2)	X (2'25)	90		
	III (0'29)	III (0'2)	XI (2'6)	XI (1'8)	110		
	10.-	III (0'43)	III (0'3)	XI (1'3)	XI (0'9)	100	
		IV (1'07)	IV (0'75)	X (3'6)	X (2'5)	110	
V (1'07)		V (0'75)	X (3'6)	X (2'5)	110		
V (0'43)		V (0'3)	X (1'8)	X (1'25)	110		
V (0'14)		V (0'1)	X (1'8)	X (1'25)	90		
VI (1'07)		VI (0'75)	X (3'6)	X (2'5)	110		
VI (0'14)		VI (0'1)	X (1'8)	X (1'25)	110		
VII (0'43)		VII (0'3)	X (1'8)	X (1'25)	110		
VII (0'14)		VII (0'1)	X (1'8)	X (1'25)	100		
15.-		VIII (0'43)	VIII (0'3)	X (1'8)	X (1'25)	100	
	IX (0'86)	IX (0'6)	X (3'6)	X (2'5)	110		

Esta tabla indica también cuanto puede ser variada la formula de las composiciones de acuerdo con el invento obteniéndose una oleofobia excelente que corresponde a las normas exigidas en el comercio.

20.- EJEMPLO 3º.

Se utiliza el mismo tejido mixto de algodón/políester 30/70 y las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo 1. Sin embargo se utiliza una solución acuosa de impregnación que contiene 36 gr. por litro de emulsión de homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de 2'2-dimetilpropano diol-1'3 al 10% de materia seca, 10 grs. de emulsión de copolímero de acrilato de etilexilo y de N-metilolacrilamida (96/4) al 20% de materia,seca y 90 grs de emulsión de copolímero de metacrilato de etilexilo y de N-metilolacrilamida (96/4) al 20% de materia seca, lo mismo que 5 grs.



de nitrato de cinc hexahidratado como catalizador. Después de este tratamiento, el tejido contiene 0'252 grs de compuesto fluorado y 1'65 grs. de resina total por 100 grs de tejido.

5.- En la Tabla III, a continuación, la columna I corresponde a los test efectuados sobre tejido nuevo, la columna 2 sobre el tejido lavado según las normas C.T.I.E. indicadas anteriormente y la columna 3 sobre el tejido limpiado en seco según las normas C.T.I.E. también citadas anteriormente.

TABLA III

10.-	Test de hidrofugación	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Bundesmann: absorción de agua en %	22	18	20
	penetración del agua en cm <sup>3</sup>	0	0	0
	Spray test:	100	90	100
	Test de oleofugación	100	100	100/110

15.- La tabla indica que esta fórmula de acuerdo con el invento satisface las normas comerciales de hidrofugación y de oleofugación, también después del lavado y de la limpieza en seco.

EJEMPLO 4º.

20.- El tejido y las condiciones operatorias son las mismas que en el ejemplo 3º. Sin embargo, se sustituyen los 10 grs de emulsión de copolímero de acrilato de etilhexilo con N-metilolacrilamida al 20% de materia seca y los 90 grs de emulsión del copolímero de metacrilato de etilhexilo con el N-metilolacrilamida al 20% de materia seca por 100 grs de emulsión al 20% de materia seca de un copolímero obtenido a

25.- partir de 1'9 grs de acrilato de etilhexilo, de 17'3 de metacrilato de etilhexilo y de 0'8 grs de N-metilolacrilamida. La solución contiene también, como en el ejemplo 3º, 5 grs

30.- de nitrato de cinc hexahidratado como catalizador.



Después de este tratamiento, el tejido contiene 0'252 grs de compuesto fluorado y 1'65 grs de resina total por 100 grs de tejido.

5.- A continuación vamos a dar la tabla IV con los resultados obtenidos en el tejido nuevo (columna 1) en el tejido lavado (columna 2) y en el tejido limpiado en seco (columna 3).

TABLA IV

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Test de hidrofugación			
10.- Bundesmann: absorción de agua en %	18	16	16
penetración del agua en cm <sup>3</sup>	0	0	0
Spray test:	100	90	100
Test de oleofugación	100	100/110	100

EJEMPLO 5º

15.- El tejido y las condiciones operatorias son las mismas que para el ejemplo 3º. Como diferencia se añade, además de la composición de preparación del ejemplo 3º, 30 grs por litro de una solución acuosa el 70% de materia seca de una resina melamino-formaldehido metilado comercializado (compuesto C). Aquí también se añaden 5 grs por litro de baño de nitrato de cinc hexahidratado. Después del tratamiento el tejido contiene 0'252 grs de compuesto fluorato y 3'12 grs de resina total por 100 grs de tejido.

20.-

25.- Las pruebas de hidrofobia y de oleofugación se efectúan sobre el tejido nuevo (columna 1) el tejido lavado (columna 2) y el tejido limpiado en seco (columna 3). Se obtiene así la tabla V siguiente:

TABLA V

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Test de hidrofugación			
30.- Bundesmann: absorción de agua en %	26	18	18



penetración del agua en cm3	0	0	0
Spray Test	100	100	100
Test de oleofugación	110	100	110

EJEMPLO 6º

- 5.- Este ejemplo es el mismo que el ejemplo 3º, salvo que el tejido algodón-poliéster es sustituido por un tejido Polinosic 85%-nylon 15%. Después del tratamiento el tejido contiene 0'252 grs de compuesto fluorado y 1'65 grs de resina total en 100 grs de tejido. Los test se refieren también al tejido nuevo (columna 1). al tejido lavado (columna 2) y al tejido limpiado en seco (columna 3). Se obtiene la tabla VI siguiente:

TABLA VI

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Test de hidrofugación			
15.- Bundesman: absorción de agua en %	25	29	27
penetración del agua en cm3	0	0	0
Spray test:	95	85	85
Test de oleofugación	100	100	100

EJEMPLO 7º.

- 20.- Este ejemplo es el mismo que el ejemplo 3º, salvo que el tejido algodón-poliéster es sustituido por un tejido de nylon ligero y que los índices de exprimición es de 55 en lugar de 70. Después del tratamiento al tejido contiene 0'2 grs de compuesto fluorado y 1'3 grs de resina total en 100 grs de tejido. Los test se refieren aquí el tejido nuevo (columna 1), al tejido lavado (columna 2) y al tejido limpiado en seco (columna 3). Se obtiene así la tabla VII siguiente:

TABLA VII

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Test de hidrofugación			
30.- Bundesmann: absorción de agua en %	7	7	3'4



penetración del agua en cm <sup>3</sup>	0	0	0
Spray test	100	95	100
Test de oleofugación	90/100	80/90	100

EJEMPLO 8º

- 5.- Este ejemplo es el mismo que el ejemplo 3º, salvo que el tejido algodón-poliéster es sustituido por el tejido de algodón. Después del tratamiento el tejido contiene 0'252 grs de compuesto fluorado y 1'65 grs de resina total en 100 grs de tejido. La misma presentación de los resultados que en el ejemplo 3º. Se obtiene la tabla VIII siguiente:

TABLA VIII

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Test de hidrofugación			
Bundesmann: absorción del agua en %	33	35	36
penetración del agua en cm <sup>3</sup>	0	0	0
15.- Spray test	95	85	85
Test de oleofugación	100	100	100

EJEMPLO 9º

- El tejido y las condiciones operativas son las mismas que en el ejemplo 3º. Sin embargo, se utiliza una solución acuosa de impregnación que contiene 11'6 grs por litro de emulsión acuosa al 10% de materia seca de un homopolímero de metacrilato perfluorocotanoato de 2'2-dimetilpropano diol-1'3, 3'2 grs de emulsión acuosa al 20% de materia seca de un copolímero de acrilato de etilhexilo y de N-metilolacrilamida (96% y 4% respectivamente) 29 grs de una emulsión acuosa al 20% de materia seca de copolímero de metacrilato de etilhexilo y de N-metilolacrilamida (96% y 4% respectivamente) y 30 grs de una solución acuosa al 70% de materia seca de una resina melamina-formaldehido metilado
- 20.-
- 25.-
- 30.- (obtenido por reacción de melamina) de formaldehido y de metanol).



El baño contiene igualmente 5 grs de nitrato de cinc hexahidratado como catalizador. Después de este tratamiento, el tejido contiene 0'0813 grs de compuesto fluorado y 2 grs de resina total.

5.- En la tabla siguiente, la columna 1 corresponden a los test efectuados sobre un tejido nuevo, la columna 2 sobre el tejido lavado y la columna 3 sobre el tejido lavado en seco.

TABLA IX

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
10.- Test de hidrofugación			
Bundesmann: absorción de agua en %	24	22	29
penetración del agua en cm <sup>3</sup>	1	0	3
Spray test	100	100	100
Test de oleofugación	100	90	90

15.- EJEMPLO 10º

En este ejemplo se utiliza un papel de 80 grs por m<sup>2</sup> de peso. Se impregna una muestra de este papel en un baño que contenga 30 grs por litro de emulsión acuosa al 10% de materia seca de un homopolímero de metacrilato per-

20.- fluorooctanoato de 2'2 dimetil-propano diol-1'3, 30 grs de emulsión acuosa al 20% de materia seca de un copolímero metacrilato de 2-etilhexilo y de N-metilolacrilamida (96% y 4% respectivamente) 15 grs de emulsión acuosa al 20% de materia seca de un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo

25.- y de N-metilolacrilamida (96% y 4% respectivamente) y 34'4 de una solución acuosa al 70% de materia seca de la resina melamina-formaldehido metilada. El baño contiene también 8 grs de nitrato de cinc hexahidratado como catalizador.

30.- El papel así tratado es seguidamente exprimido en un índice de exprimición del 60%, luego secado al aire durante unos



- 30 minutos y por último es tratado durante 3 minutos a 130°C . Después de este tratamiento el papel contiene 0'18 grs de compuesto fluorato y 2'17 grs de resina total en 100 grs de papel. La oleofobia obtenida corresponde al valor 110. Además, cuando se suspende verticalmente una tira de 3 x 10 cm de papel tratado de forma que el extremo inferior apoye por unos 3 mm en el aceite de cacahuetes, se comprueba que al cabo de 24 horas no hay ninguna subida de aceite en la masa del papel. En cambio, si se aplica este mismo test a una muestra de papel no tratado, se observa una subida inmediata del aceite de cacahuetes en la masa del papel y al cabo de 24 horas el papel está totalmente impregnado en toda su masa.
- N O T A
- 15.- En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.
- 18.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, para el tratamiento de materiales porosos o no porosos, que está formado por un constituyente A elegido en el grupo constituido por unos homopolímeros de esteres mixtos olefínicos fluorados correspondiente a la fórmula general  $R'CO_2-Y-O_2CR''$ , donde  $R'CO_2$  representa a un resto de ácido perfluoroalcanoico,  $R''CO_2$  a un resto de ácido alquenoico polimerizable, Y a un resto bivalente de un compuesto orgánico elegido entre los alcoholes dihidroxilados alifáticos, aromáticos y alifáticos-aromáticos cuya cadena puede ser interrumpida por unos átomos de oxígeno, y en unos copolímeros elegidos en el grupo consistente en unos copolímeros de los esteres mixtos olefínicos fluorados entre sí y en unos copolímeros de los
- 20.-
- 25.-
- 30.-



esteres mixtos olefínicos fluorados con unos monómeros copolimerizables elegidos en la clase que comprende al acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, acrilamida y metacrilamida, mezclado con un polímero por lo menos elegido entre un constituyente B que consiste en un copolímero por lo menos elegido entre unos copolímeros de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con un compuesto olefínicamente no saturado que posee a un grupo reactivo elegido entre los grupos N-metilólico, N-alkoximetílico, aldehídico y epoxi y un constituyente C consistente en unas resinas aminoplasta elegidas entre los productos polímeros obtenidos por reacción de compuestos aminados con unos aldehidos y eventualmente unos alcoholes.

5.-  
10.-  
15.-  
20.-

2ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según la reivindicación primera, caracterizado porque el constituyente C consiste en una resina aminoplasta a base de melamina o de urea y de formaldehído lo mismo que sus productos de reacción con alcoholes, elegida entre las resinas urea-formaldehído y melamino-formaldehído alquiladas.

25.-

3ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque el constituyente B contiene un peso de 99 a 99'5% de acrilato y/o metacrilato de alquilo y de 10 a 0'5% de derivado olefínicamente insaturado que tiene una función N-metilolica, N-alkoximetilica, aldehídica o epoxi.

30.-

4ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque contiene un peso de 1



a 50% y de preferencia del 3 al 20% del constituyente A del 0 al 99%, preferiblemente del 0 al 60% del constituyente B o del 0 al 99%, preferiblemente del 0 al 60% del constituyente C.

- 5.- 5ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones primera a quinta, caracterizado porque los constituyentes A B y C, se presentan bajo forma de una solución donde unos solventes orgánicos, que comprenden en peso de 0'1 a 50%, preferiblemente de 0'5 a 35% de A + B + C y de 99'9 a 50%, preferiblemente de 99'5 al 65% por lo menos de un solvente orgánico.
- 10.- 6ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones primera a quinta, caracterizado porque los constituyentes A, B y C se presentan bajo la forma de una emulsión o dispersión acuosa, que comprende un peso de 0'1 al 50%. preferiblemente de 0'5 a 35% de A + B + C y de 99'9 a 50%, preferiblemente de 99'5 a 65% de agua.
- 15.- 7ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones primera a séptima, caracterizado porque contiene de 1 a 30% por peso de un catalizador de reticulación y de agarre en relación con el peso total de los constituyentes A, B y C.
- 20.- 8ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño para la oleofugación e hidrofugación comprende un peso de 0'1 a 20%, preferiblemente de 0'5 a 10% de los constituyentes A + B + C y de 99'9 a 80%, preferiblemente de 99'5 a 90% por lo menos,
- 25.-
- 30.-



de un solvente orgánico. **345514** 27

5.- 9ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño para la oleofugación e hidrofugación comprende un peso de 0'1 a 20%, preferiblemente de 0'5 a 10% de los constituyentes A + B + C y de 99'9 a 80% preferiblemente de 99'5 a 90% de agua.

10.- 10ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones oleofugantes e hidrofugantes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se seca enseguida el material impregnado a una temperatura comprendida entre los 15 y los 100°C para que evapore el solvente y se forme una capa, siendo sometido el material a una temperatura de 130 a 180°C.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES OLEOFUGANTES E HIDROFUGANTES.

Según se describe en la presente memoria que consta de veintidos folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 27 SEP. 1987