

350239

U.S. Serial Nº 614.925
File 901.816

1973 369

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 2501 Hudson Road, Saint Paul, Minnesota,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CONTRARRESTAR LAS PROPIEDADES
OLEOFILAS DURANTE EL LAVADO DE TELAS"
(Clase Internacional CO8g D06m)



Este invento se refiere a materiales poliméricos de naturaleza híbrida que tienen estructuras que permiten la adaptación espontánea a las condiciones del ambiente, y se refiere a los polímeros adaptados para conferir propiedades deseables a las superficies con relación a ambientes esencialmente acuosos y esencialmente secos. Tales superficies pueden ser las de telas formadas por fibras. Este invento se refiere por lo tanto a telas tratadas que poseen propiedades mejoradas y que tienen particularmente resistencia a las manchas oleosas, la cual resistencia es retenida durante largo tiempo después de lavar mecánicamente, así como después de limpiar en seco, y está unida con una facilidad aumentada para desprender las manchas que puedan quedar después de los tratamientos. Los tratamientos con resinas aumentan ampliamente las propiedades oleofilas y por lo tanto tienden a retener manchas oleosas. El invento se refiere además a telas que tienen una facilidad aumentada para eliminar manchas oleosas por lavado mecánico. Este invento se refiere además a composiciones que producen tales telas y a procedimientos para producir dichas telas. En una realización preferida, el invento se refiere a telas tratadas a base de fibras naturales y/o sintéticas que poseen las propiedades mejoradas antes descritas con respecto a las manchas en combinación con propiedades acrecentadas por otros tratamientos conocidos para mejorar el tacto, la resistencia a las arrugas, la caída, y propiedades similares. En otra realización preferida, el invento se refiere a procedimientos para aumen-



tar la aptitud de las telas para ser limpiadas.

5 Las nuevas composiciones de este invento poseen una combinación de propiedades únicas en su género y que hasta ahora no se podían obtener. Cuando se aplican a un substrato (por ejemplo una tela, incluyendo telas que tienen tratamientos con resinas) confieren a dicho substrato propiedades hidrófobas y oleofobas que persisten a lo largo de lavados mecánicos repetidos (y generalmente también limpiezas en seco) y permiten la fácil eliminación de manchas oleosas por lavado mecánico. Así, los materiales poliméricos híbridos, confieren la aptitud para desprender manchas oleosas bajo condiciones de lavado mecánico a fibras sintéticas y celulósicas modificadas por lo demás oleófilas. Los tratamientos hidrófobos y oleofobos anteriores no eran duraderos o, si eran duraderos, retenían tenazmente las manchas oleosas en lavados mecánicos.

10

15

Es casi una rutina acabar o tratar los productos textiles de diversas clases para aumentar propiedades y características deseables y hacer mínimas las propiedades indeseables. Muchos de tales tratamientos aumentan las propiedades oleófilas. Aunque las telas sintéticas, incluyendo las "mezclas" tienen buena resistencia mecánica, resistencia a la abrasión y elasticidad que permiten la retención de forma, son tratadas usualmente con agentes de acabado tales como plastificantes para darles un mejor "tacto". Las telas naturales tales como las de algodón tienen frecuentemente buenas propiedades de "tacto" pero frecuente-

20

25

30



mente son tratadas para dar a las telas una elasticidad de fibras y una resistencia a las arrugas aumentadas.

5 Las telas son tratadas frecuentemente con resinas orgánicas termoendurecibles para proporcionarles características de "lavar y poner" y de "planchado permanente", particularmente las telas que contienen algodón que, sin dicho tratamiento, se arrugan gravemente, en uso o como resultado del lavado mecánico. Las telas tratadas con resinas termoendurecibles, curadas y después cortadas a la forma de prendas de vestir proporcionan características de "lavar y poner"; si se difiere el curado hasta después de confeccionar la prenda de vestir, se obtienen telas de "planchado permanente". Además de la resina termoendurecible, se requieren catalizadores para activar la reacción de reticulación de la misma, y tal como se ha indicado anteriormente también se utilizan usualmente diversos aditivos modificadores o agentes de acabado, tales como plastificantes, rigidizadores, etc., además de la resina termoendurecible para proporcionar una tela comercial -- apropiada.

10

15

20

La combinación de agentes de tratamiento y/o de acabado da como resultado una tela con buenas características de utilización. Sin embargo, la tendencia de las fibras a aceptar manchas oleosas es aumentada -- generalmente en cierto grado y usualmente se reduce -- marcadamente la aptitud del material para desprender -- dichas manchas por lavado mecánico. La tela ha quedado marcadamente oleófila. Además, la "absorción" de --

25

30



25

la mancha o la difusión dentro de la masa de la tela --
puede hacer que la mancha sea difícil de eliminar des-
pués de un tiempo de unos pocos días. Se dispone de -
agentes de tratamiento fluoroquímicos (agentes quími-
5 cos fluorados de tratamiento) para mejorar la resis-
tencia a las manchas, proporcionando propiedades de re-
pulsión del aceite y de repulsión del agua. Además, -
la aptitud del material para desprender manchas, parti-
cularmente manchas oleosas, es inhibida adicionalmente
10 por dichos agentes de tratamiento fluoroquímicos de la
técnica anterior. Las manchas oleosas aparecen, a pe-
sar del tratamiento, ya que los aceites o materiales -
oleosos son impulsados dentro de la tela, usualmente -
como resultado de la presión y del contacto prolonga--
15 do. El defecto más grave que se observa actualmente -
en telas de "lavar y poner" y de planchado permanente
es la naturaleza "permanentemente manchada" de dichas
prendas de vestir después de unas pocas utilizaciones.
Dichas manchas pueden ser eliminadas por limpieza en -
20 seco, pero, para muchas prendas de vestir tales como -
camisas, ropas de niños y pantalones, la limpieza en -
seco es impracticable e indeseable.

Una finalidad general de este invento es la
de crear composiciones y procedimientos para acrecen--
25 tar la aptitud de fibras y telas tratadas con políme--
ros para ser limpiadas.

Una serie de referencias sobre el manchado -
en húmedo del algodón, que se refieren a la elimina- -
ción de manchas oleosas, publicados en el Textile Re--
30 search Journal vol. 33, páginas 137 a 145, volumen 34



2

páginas 29 a 34, 844-849 (1964) y volumen 35 páginas 252-260 (1965) de Berch, Peper y Drake, concluyen -- con la afirmación de que los agentes de acabado que -- son más hidrófobos que la celulosa hacen más difícil --
5 la eliminación de manchas oleosas que en el algodón no tratado y que esta desventaja inherente debe ser sopesada con las ventajas de propiedades de repulsión de -- manchas y de agua en el aire. Se mostró que este efecto era esencialmente la consecuencia termodinámica de
10 las composiciones disponibles y su comportamiento en -- las soluciones detergentes que se utilizaban para intentar eliminar manchas oleosas y/o suciedad por lavado mecánico.

Un objeto de este invento es el de crear composiciones que despliegan propiedades oleofobas e hidrófobas bajo condiciones atmosféricas, y propiedades hidrófilas y oleofobas en medios acuosos. Otro objeto de este invento es proporcionar composiciones que despliegan propiedades oleofobas bajo condiciones atmosféricas y propiedades hidrófilas y oleofobas en medios --
15 acuosos. Un objeto adicional del invento es crear telas que tienen facilidad aumentada para desprender manchas oleosas en el lavado mecánico. Un objeto adicional del invento es el de crear agentes de tratamiento
20 de productos textiles que confieren propiedades hidrófobas y oleofobas bajo las condiciones de uso normal, -- son estables y duraderas después de repetidos lavados mecánicos y desprenden manchas oleosas y/o suciedad durante el lavado mecánico de las telas tratadas. Un objeto adicional del invento es el de crear tratamientos
25
30



repelentes del aceite y del agua para telas, que no -
obstaculizan el desprendimiento de manchas en el lava-
do mecánico y que generalmente no tienen efecto perju-
dicial significativo sobre las propiedades de tacto, -
5 'de resistencia a las arrugas y otras propiedades comu-
nicadas adicionalmente a la tela tratada. Todavía otro
objeto del invento es el de crear un procedimiento pa-
ra hacer a las telas resistentes al aceite y al agua -
y susceptibles de ser lavadas mecánicamente hasta un -
10 estado limpio por desprendimiento de manchas oleosas -
y/o de suciedad. Todavía un objeto adicional de este
invento es el de crear telas que son susceptibles de -
ser limpiadas por lavado mecánico y además son resis-
tentes al aceite y al agua en utilización normal. --
15 Otros objetos resultarán evidentes a partir de la pre-
sente descripción.

Al describir las propiedades oleóforas, hi-
dróforas, oleófilas e hidrófilas, se debe comprender -
que los términos no tienen un significado absoluto. --
20 Así, varias telas pueden poseer propiedades oleóforas
en grados diferentes. Las telas tratadas pueden ser -
comparadas con respecto a todas estas propiedades y --
tienen ciertas propiedades en grados útiles, aunque --
esencialmente carecen de otras propiedades. El des- -
25 prendimiento de manchas oleosas desde una tela tratada
por lavado mecánico requiere un grado considerable de
propiedades hidrófilas en agua. También se necesita -
una propiedad oleófila neta o resultante bajo condicio-
nes de lavado mecánico. No es esencial que la tela --
30 tratada también sea oleofoba y/o hidrófoba intensamen-



te o de manera duradera en el aire, para que el tratamiento sea útil.

De acuerdo con los objetos anteriores u --
 otros objetos del invento, se crean polímeros únicos --
 5 en su género que son susceptibles de ser aplicados como recubrimiento sobre superficies para formar capas --
 que tienen características oleóforas e hidróforas en --
 una atmósfera de aire, y que poseen características --
 oleóforas e hidrófilas en medios acuosos. Cuando se --
 10 utiliza esta clase de polímeros para tratar una tela, la tela es hecha repelente del aceite y del agua en un ambiente atmosférico y por otra parte, cuando la tela es lavada mecánicamente en agua, resulta hidrófila y --
 se hace posible la eliminación de manchas oleosas desde la tela.

Para poseer las características de adaptabilidad espontánea que aquí se consideran, los polímeros comprenden normalmente segmentos de dos tipos diferentes, a saber segmentos fluorados y segmentos hidrófi--
 20 los que son denominados de manera conveniente segmentos "F" y segmentos "H" respectivamente. Estos están tipificados o caracterizados por su estructura.

Un segmento "F" es una porción del polímero que comprende una pluralidad de radicales alifáticos --
 25 muy fluorados y su estructura de conexión, pero que está sustancialmente libre de grupos hidrófilos. Correspondientemente, un segmento "H" es una porción del polímero que incluye una pluralidad de grupos polares y su estructura de conexión, sustancialmente libre de --
 30 grupos alifáticos fluorados.



Resultará evidente que un polímero puede incluir porciones de su estructura que no sean ni segmentos "F" ni segmentos "H". Además, resultará evidente que la estructura de conexión puede no estar enteramente libre de grupos alifáticos fluorados o de grupos polares. Solo es necesario admitir que los polímeros que tiene segmentos "F" y segmentos "H" pueden ser formados bajo una amplia variedad de condiciones y procedimientos y por lo tanto pueden presentarse, y se presentan, segmentos en un gran grupo de copolímeros. Se prefiere que la estructura sea de los tipos conocidos como copolímeros en bloque o injertados. Generalmente, se prefiere que la estructura de conexión no constituya más de aproximadamente 50 % del copolímero en peso y se prefiere todavía más que no constituya más de 25 % del mismo.

Se prefiere además que cada segmento "F" con tenga dos o más grupos suspendidos que terminan en grupos alifáticos muy fluorados. En el polímero como conjunto se prefiere que cada grupo suspendido de este tipo alifático fluorado esté asociado con al menos otro de dichos grupos para formar un segmento. Si algunos grupos suspendidos del tipo alifático fluorado no están asociados en forma de segmentos, es decir, son solitarios, se prefiere que el número de los mismos sea igualado al menos por el número de segmentos que contienen 3 o más grupos suspendidos, de manera que el número medio de grupos alifáticos fluorados suspendidos por cada segmento "F" sea de dos o más. Por lo tanto, deberá haber una cantidad de grupos suspendidos al me-



nos doble del número de grupos solitarios y de segmentos combinados.

5 Similarmente, se prefiere para los grupos polares que todos estén asociados en forma de grupos de dos o más, es decir en forma de segmentos. Cuando alguno sea solitario, se prefiere que el número de los mismos sea superado por el número de segmentos que tengan 3 o más grupos polares. El número medio basado en todos los casos será por lo tanto superior a 2.

10 Generalmente, se prefiere que el número de grupos polares supere al número de grupos fluoroalifáticos. Se prefiere que los grupos polares ácidos, particularmente grupos de ácidos sulfónicos, estén presentes en menor número que el número de grupos fluoroalifáticos.

15 Aunque se indica anteriormente que el polímero deberá contener un segmento "F" de al menos un promedio de dos grupos alifáticos fluorados, se considera que en ciertas estructuras de polímero todos los segmentos "F" pueden contener solo un grupo alifático -- fluorado, pero el polímero en este caso contendrá no obstante en promedio al menos dos de tales grupos por tener dos o más segmentos "F". También en el caso de un grupo alifático fluorado que esté ramificado, cada ramificación fluorada puede ser considerada como un --

20 grupo alifático fluorado para los fines de la descripción.

25 Una superficie tratada con un polímero híbrido de la estructura general anterior es adaptable espontáneamente en cuanto a su carácter por el hecho de

30



que exhibe propiedades hidrófobas y oleófobas en el --
aire, pero, debido a los segmentos hidrófilos y a su --
flexibilidad y movilidad, exhibe propiedades hidrófi--
las y oleófobas en agua. Característicamente, los po-
5 límeros que exhiben las propiedades aquí descritas y --
que tienen la estructura aquí descrita tienen un módu- --
lo de rigidez o cizallamiento a la temperatura de tra-
bajo en un ambiente acuoso menos de 10^{10} o preferible- --
mente de 10^7 dinas/cm².

10 El invento es explicado con más detalle en --
sus términos generales por los dibujos que se preten- --
den que resalten y expliquen el invento y no creen re-
presentaciones a escala de las composiciones o telas --
tratadas del invento. En estos dibujos, se muestran --
15 esquemáticamente configuraciones estructurales que se
cree que prevalecen en las superficies recubiertas con
polímeros de acuerdo con este invento. La polaridad --
del ambiente controla estas configuraciones para redu-
cir la energía en la superficie de contacto entre las
20 superficies y su ambiente de acuerdo con los princi- --
pios termodinámicos. La aptitud para ser controlada --
por el ambiente está gobernada, a su vez, por la crea-
ción de una necesaria movilidad de segmentos en los --
segmentos componentes de los polímeros adaptables es- --
25 pontaneamente. La naturaleza del ambiente no está es-
pecificada en los dibujos y se admitirá que son posi- --
bles variaciones a partir de estos diagramas dentro --
del alcance del invento.

30 La figura 1 muestra esquemáticamente y una --
superficie expuesta tratada con un acabado repelente --



del aceite y del agua de acuerdo con este invento. Los círculos 10 designan esquemáticamente los grupos terminales fluorquímicos que se observan cuando la superficie es suficientemente aumentada. Los grupos terminales tenderán a agruparse en cierto grado y cubrirán la mayor parte de la superficie formando donunioso zonas con propiedades oleóforas, El extremo final de cada grupo terminal se puede considerar que es un grupo trifluorometilo. Usualmente, los tres últimos átomos de carbono de un grupo terminal deben estar completamente fluorados, de manera que la zona de superficie expuesta que se observa es una fila o sucesión de grupos perfluoroalcohilo.

La figura 2 muestra de manera esquemática una superficie hidrófila expuesta de acuerdo con este invento. La superficie hidrófila expuesta comprende grupos sustituyentes hidrófilos, por ejemplo carboxilo, hidroxilo. Una tela provista con dicha superficie es humectable con agua y es susceptible de ser limpiada por lavado mecánico. Hasta ahora, era inconcebible que una tela dada pudiera ser tratada de manera que poseyese las características tanto de la figura 1 como de la 2 - dependiendo del ambiente y que el cambio del ambiente efectuase la inversión de las características de tiempo en tiempo.

La figura 3 muestra, de manera muy esquemática y en sección, la capa exterior de la fibra 30 en un medio no polar, por ejemplo no acuoso, tal como aire. - Depositado sobre esta superficie se encuentra un polímero segmentado adaptable espontaneamente que tiene seg--



mentos hidrófilos "H" designados por los cordones 32 y
segmentos hidrófobos y oleófobos "F" 36, 37 y 38, com-
puestos por una pluralidad de grupos suspendidos, re-
presentados por estrechos rectángulos 39, que tienen
5 grupos terminales fluoroquímicos. Cada grupo suspendi-
do y su porción de cadena asociada forma una unidad es-
tructural del segmento. Se observará que los segmen-
tos "F", tal como se muestran en esta figura, contie-
nen de 4 a 8 de estos grupos suspendidos. El número
10 de estos grupos suspendidos en un segmento puede ser
de 1 a 2, y superior, hasta de varios cientos. El pro-
medio de tales grupos es de dos o más tal como se ha
explicado anteriormente. Los segmentos "F" estarán
sumergidos en la masa del recubrimiento de polímero --
15 tal como se muestra en 50, así como sobre la superfi-
cie en 36, 37 y 38. Los segmentos "H" designados por
32, que forman la superficie hidrófila que se muestra
en la figura 2, están contraídos en el medio no acuoso
de la figura 3 de manera que su organización es mínima
20 y no es evidente una superficie hidrófila. Se mues-
tran segmentos "H" que se entrelazan o interseccionan,
por ejemplo, los 52, 54, y un segmento "F" entrelazado
o interseccionado en 56. Las unidades estructurales -
de los segmentos hidrófilos no están representadas se-
25 paradamente en los dibujos. Así, el polímero que se
muestra en la figura 3 contiene segmentos dos tipos. -
Se hace observar que no hay necesidad de que las unida-
des estructurales de un segmento "F" sean idénticas. -
Similarmente, las unidades estructurales que componen
30 un segmento "H" pueden no ser idénticas entre ellas. -



5 aunque el dibujo muestra las unidades de un segmento -
 "F" como esencialmente idénticas por razones de conve-
 niencia, puede ser deseable que las unidades estructu-
 rales de cualquiera de los segmentos "F" o "H" difie-
 ran entre ellas o que las unidades que compongan dife-
 10 rentes segmentos "F" o "H" sean diferentes, o que se
 incluyan otras estructuras inertes o inocuas. En el
 medio no acuoso de la figura 3, los segmentos "F" hi-
 dróforos dominan en el carácter de la superficie ex-
 puesta.

La figura 4 que es en realidad una sección -
 transversal a través del plano de la figura 2, muestra
 la misma porción de superficie 30 de una fibra pero en
 un medio acuoso que realiza la solvatación (hidrata-
 15 ción) y extensión de segmentos "H" hidrófilos 32. Al
 mismo tiempo, el desplazamiento y movimiento de los --
 segmentos 36, 37 y 38 destruye el carácter orientado -
 de la superficie mostrada en la figura 3 y modifica --
 las propiedades de la superficie de las fibras trata-
 20 das haciendo dominantes a los segmentos hidrófilos 32.
 Los resultados están mostrados esquemáticamente sumer-
 giendo los segmentos "F" hidróforos y oleóforos 36, 37
 y 38 por debajo de las líneas que representan segmen-
 tos "H" hidrófilos, 32, y por el desplazamiento y deso-
 25 rientación de los segmentos "F" sumergidos. Los gru-
 pos hidrófilos de segmentos 32 presentan una superficie
 expuesta tal como se muestra esquemáticamente en la fi-
 gura 2. Un mayor aumento permitiría reconocer grupos
 hidrófilos específicos y agua de hidratación.

30 En estas figuras no se efectúa ningún esfuer



5 zo para mostrar más que pequeñas porciones de superficies y resultará fácilmente evidente que representaciones esquemáticas mayores pueden resultar inmanejables. También se admitirá que los segmentos "F" 36, 37 y 38 de la figura 3 no son necesariamente segmentos de una única molécula sino que cada uno puede constituir una porción de moléculas separadas que parece que se encuentran alineadas en esta vista. Se deberá hacer observar que los segmentos "F" que dominan en la superficie, por ejemplo en la figura 3, son representativos de muchos otros segmentos "F", algunos de los cuales, los 50, permanecen sumergidos, mientras que otros dominan en la superficie. El dominio de la superficie ya sea por segmentos "F" o por segmentos "H" está efectuado por emergencia de una fracción muy pequeña del tipo específico. El recubrimiento del polímero presentará por lo tanto una superficie expuesta dominada por segmentos "F" o por segmentos "H" dependiendo del ambiente aunque a pequeña distancia por debajo de la superficie estarán presentes segmentos de ambos tipos.

10 Los polímeros híbridos son de manera general los copolímeros que comprenden tanto grupos fluorocarbónicos oleófilos como grupos hidrófilos. Se prefiere que comprendan pluralidades de dichos grupos. Poseen propiedades asociadas con los dos tipos de grupos en diversos grados, dependiendo de las proporciones, de la naturaleza de las estructuras de conexión, de las configuraciones y otras características y detalles estructurales.

15 Las propiedades de polímeros híbridos que se



2

han de considerar especialmente son las propiedades --
oleofobas, hidrófobas, oleófilas e hidrófilas. Aunque
se considera frecuentemente que éstas son propiedades
de superficies o de superficies de contacto y por lo --
5 tanto están relacionadas con mediciones de ángulos de
contacto, estas propiedades están también asociadas --
con la masa del polímero así como con el substrato so-
bre el que éste puede estar sustentado. Por razones --
de claridad adicional para describir los siguientes po-
10 límeros, cada una de las cuatro características está --
combinada con términos par indicar si se considera la
propiedad para la superficie del polímero, por ejemplo
propiedad oleófoba externa, etc, para la masa del polí-
mero, por ejemplo propiedad oleófoba interna, etc, o --
15 para el substrato y su superficie de contacto con el --
polímero, por ejemplo propiedad oleófoba de substrato,
etc..

Además, las características externas pueden --
ser expresadas con respecto a diversos ambientes, por --
20 ejemplo en aire, en agua, en hidrocarburos, en disol-
ventes orgánicos, etc. Igual que en el caso de cier-
tos copolímeros aquí descritos, las características ex-
ternas pueden ser diferentes al menos en el grado, en
diferentes ambiente. Además, tal como resultará evi-
25 dente a partir de la presente descripción, ciertos po-
límeros aquí preferido responden a cambios del ambiente
alterando sus características externas dominantes a --
causa de las características internas de sus composi-
ciones. Por lo tanto, se observa que la adaptabilidad
30 espontánea es una manifestación de movilidad de segmen



tos en estos polímeros híbridos preferidos que poseen un equilibrio de grupos alifáticos fluorados y grupos hidrofílicos.

5 La reversibilidad de las características su-
 perficiales tiene lugar por un cambio desde el estado
 mostrado esquemáticamente en la figura 4 al mostrado
 en la figura 5. No es necesario, ni necesariamente -
 probable que aparezca idénticamente la misma orienta-
 ción de segmentos al invertir, es decir al secar la -
 10 tela lavada mecánicamente. Los segmentos específicos
 36 37 y 38 de la figura 3 pueden incluso no aparecer
 en la superficie después de secar, pero no obstante,
 la superficie estará dominada por segmentos "F" oleó-
 fobos. Esto está mostrado esquemáticamente en la fi-
 15 gura 5 en la que resultará evidente que el segmento -
 37 no aparece, y que nuevos segmentos 40 y 42 que no
 eran evidentes en la figura 3 constituyen ahora una -
 porción de la superficie organizada.

20 Los cambios mostrados esquemáticamente en -
 las figuras 3, 4 y 5 son posibles solo si está presen-
 te en las cadenas de polímeros una suficiente flexibi-
 lidad o capacidad rotatoria. La movilidad de los seg-
 mentos comienza cuando la temperatura del ambiente se
 iguala a la temperatura vítrea y aumenta cuando se su-
 25 pera adicionalmente ésta última temperatura. Así, po-
 límeros comparables en cuanto al peso molecular y con
 la misma estructura que los segmentos "H" deberán te-
 ner temperaturas vítreas en agua cercanas o por deba-
 30 jo de las temperaturas de lavado mecánico que se uti-
 lizan en un ciclo de limpieza. Algunos polímeros seg



mentados no muestran temperatura vítrea asociada con -
los segmentos "F". En el caso de aquellos que actúan -
de esta manera, la temperatura vítrea del correspondiente
polímero deberá ser inferior a las temperaturas al--
5 canzadas durante el secado en el ciclo de limpieza y es
tá preferiblemente por debajo de la temperatura de lavado
mecánico. Se puede lograr una flexibilidad suficiente
de los polímeros por utilización de componentes en -
los segmentos "H" con la apropiada relación estructural,
10 de manera que proporcionará elementos diferentes del --
carbono en la cadena del segmento, por ejemplo, oxígeno
o azufre. Los polímeros híbridos que poseen heteroátomos
en la cadena forman una clase preferida de políme--
ros. Sin embargo, no es necesaria una interdispersión
o interposición de heteroátomos para lograr la flexibilidad
15 a causa de que la longitud de la cadena y la pre-
sencia o ausencia de cadenas laterales en el monómero --
pueden asegurar una suficiente flexibilidad. Se evita
generalmente la reticulación a causa de su efecto desfavorable
20 sobre la movilidad.

En términos de las propiedades físicas del pol
límero de este invento, el módulo de rigidez de la fórma
completamente hidratada del polímero deberá ser inferior
25 aproximadamente 10^{10} dinas/cm² y preferiblemente
inferior a aproximadamente 10^7 dinas/cm² para permitir
el cambio desde la forma oleófoba e hidrófoba a la forma
hidrófila y oleófoba. Como el polímero invierte su
aspecto expuesto desde la forma hidrófila y oleófoba a
la forma oleófoba e hidrófoba al secar, el polímero no
30 hidratado deberá tener también un módulo de rigidez in-



ferior a aproximadamente 10^{10} dinas/cm², o preferible
mente inferior a 10^7 dinas/cm², a la temperatura al--
canzada durante el secado.

5 Desde el punto de vista de las propiedades.
susceptibles de ser medidas físicamente, las superfi-
cies que se muestran en las figuras 1 y 2 formadas --
por polímeros de este invento pueden ser caracteriza-
das por mediciones de tensión superficial y/o de ten-
sión interfacial o por mediciones de ángulo de contac-
10 to. Así, una superficie fluorocarbonada representada
por la figura 1 es tanto hidrófoba como oleófoba. El
agua y el n-hexadecano tienen ángulos de contacto con
la superficie de la figura 1 mayores que 70° y 50° --
respectivamente, indicando que ambos humectan esta su-
15 perficie con dificultad.

Durante el lavado mecánico, el agua humecta
la superficie hidrófila representada en la figura 2 -
y por lo tanto tiene un ángulo de contacto con la mis-
ma bien por debajo de 40° C. El hexadecano, cuando -
20 está en agua, muestra un ángulo de contacto superior
a aproximadamente 90° con esta superficie hidrófila -
de la figura 2 lo que asegura el desplazamiento y des-
prendimiento de materiales oleosos intersticiales me-
diante el agua. Este ángulo de contacto del hexade-
25 cano, de 90° o más, indica que en agua, por ejemplo -
por inmersión de una tela tratada, la superficie tra-
tada es oleófoba, en contraste con los tratamientos -
hidrófobos hasta ahora conocidos, que son oleófilos -
en agua durante el lavado mecánico.

30 Este contraste con los tratamientos anterioro



res explica la diferencia entre el estado de mancha oleosa permanente que se presentaba hasta ahora y la presente nueva susceptibilidad para el lavado mecánico con desprendimiento de manchas del invento.

5 Además de los datos útiles obtenidos midiendo características externas de polímeros, también es útil medir características internas, por ejemplo propiedades oleófilas internas y propiedades hidrófilas internas. No solo esto es útil sino que es considerablemente más fácil de realizar el procedimiento. Estas son determinadas en términos de aumento de peso (por ejemplo en porcentaje) por absorción de ciertas sustancias orgánicas. Se encuentra que el ciclohexano proporciona una buena indicación de la propiedad oleófila interna y el metanol de la propiedad hidrófila interna. Se encuentra que para que un polímero híbrido proporcione un acabado susceptible de ser lavado mecánicamente, la absorción de metanol deberá ser al menos de 10 % en peso a 25° C y la de ciclohexano deberá ser menos del doble de la absorción de metanol a la misma temperatura. Estos datos proporcionan mediciones de la propiedad hidrófila interna y de la propiedad oleófila interna del polímero, respectivamente, y las proporciones indican el equilibrio que caracteriza a un copolímero que proporciona un acabado susceptible de ser lavado mecánicamente.

10

15

20

25

Se han descubierto nuevos materiales de peso molecular relativamente alto que tienen las propiedades antes descritas. Estos materiales incluyen copolímeros en bloque o injertados, o copolímeros en bloque e

30



5 injertados, que tienen al menos dos segmentos diferen-
tes uno de los cuales, citado en la memoria como seg-
mento "F" está muy fluorado y es oleóphobo y el otro -
de los cuales, citado como segmento "H", es suscepti-
ble de ser solvatado con agua o hidratado. Por lo -
tanto, el invento incluye dichos polímeros, procedi-
mientos para prepararlos, procedimientos para utili-
zarlos, y artículos, tales como telas, tratados con -
los mismos.

10 Los polímeros contienen generalmente segmen-
tos "H" y "F" en proporciones, respectivamente, desde
aproximadamente 10 a aproximadamente 90 % en peso has-
ta aproximadamente 90 a aproximadamente 10 % en peso,
aunque las proporciones están preferiblemente en pro-
15 porciones en peso desde aproximadamente 1:4 hasta --
aproximadamente 4:1. En cualquier caso, la propor-
ción de segmentos "F" es suficiente para asegurar la
insolubilidad en agua a las temperaturas de lavado me-
cánico, es decir por debajo de 120 ° C. En copolíme-
20 ros en bloque, los segmentos se alternan, por ejemplo
en forma de FH, FHF, HFH, FHFHFH o HFHFHFH, etc., --
desde una cantidad tan pequeña como dos segmentos has-
ta posiblemente una totalidad de 1000 o más segmentos.
Cada segmento "H" o "F" puede estar constituido por -
25 una pluralidad de 2 o más unidades estructurales, que
contienen respectivamente grupos polares y grupos R_f,
los cuales pueden ser entrelazados entre ellos duran-
te la formación del polímero o pueden ser entrelaza-
dos entre ellos en un polímero previo que después se
30 utiliza para preparar el polímero de este invento. -



Los técnicos en la materia seleccionarán métodos de producción, proporciones y condiciones de reacciones basadas en la presente descripción, de acuerdo con la estructura final deseada.

5

10

15

20

25

30

Las telas tratadas del invento se obtienen por aplicación a telas de polímeros híbridos de toda la clase amplia descrita y reivindicada aquí. Se encuentra que estos polímeros son aplicables a cualquiera de los métodos hasta ahora utilizados para impregnar o tratar telas. La aplicación puede ser, por ejemplo, a partir de una solución o emulsión en disolventes o líquidos apropiados pulverizados o impregnados sobre la tela. Después de secar, se obtienen nuevas combinaciones de tela y de recubrimiento polímero. En una realización del invento, estas telas tratadas son oleóforas e hidróforas y por lo tanto resistentes a las manchas en un ambiente no polar, por ejemplo en la presencia del aire, y resultan hidrófilas y desprenden suciedad y manchas oleosas por simple lavado mecánico en presencia del agua. Al secar después de lavar mecánicamente, las telas resultan oleóforas e hidróforas y son resistentes de nuevo a la suciedad y a las manchas. Este ciclo puede repetirse con la fácil reversibilidad de las propiedades de la tela tratada.

En otra realización del invento, las telas tratadas tienen al menos suficientes propiedades oleóforas para resistir la penetración o difusión de manchas oleosas, y son hidrófilas y desprenden manchas oleosas al lavar mecánicamente. La propiedad oleófora interna es retenida después de secar incluso si la pro



piedad oleófoba externa puede ser esencialmente mínima después de lavar mecánicamente y secar.

5 Las fibras de la tela en las diversas realizaciones pueden ser completamente naturales, tales como algodón, seda, lana, etc., o pueden ser completamente sintéticas tales como los nylons, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno), etc., y la tela puede consistir en solamente un tipo o pueden estar presentes los dos tipos conjuntamente en forma de filamentos separados o en forma de mezclas tales como 10 50:50 ó 35:65 de algodón y poli(tereftalato de etileno). El ligamento puede ser de cualquier tipo o número deseado y la tela puede ser de tipo no tejido.

15 El presente invento está descrito aquí particularmente con referencia a materiales poliméricos caracterizados por propiedades físicas, por estructuras químicas, y por el comportamiento frente al agua y al hexadecano. Se sobreentenderá, sin citas repetidas, que el invento incluye telas tratadas con dichos materiales poliméricos y los procedimientos que dan como 20 resultados dichas telas tratadas incluyendo el tratamiento inicial de la tela y también los procedimientos de lavado mecánico y secado que dan como resultado la regeneración de la tela tratada limpiada con propiedades repelentes de la suciedad y de las manchas.

25 Un modo que se considera actualmente para practicar el presente invento, realizado en forma de nuevas composiciones, se efectúa mediante la formación de polímeros segmentados que comprenden segmentos "F" 30 que contienen grupos perfluoroalcohólicos oleóforos e



5 hidrófobos, y segmentos "H" que contienen grupos polares oleófilos en agua e hidrófilos, teniendo los últimos cadenas interrumpidas por heteroátomos, particularmente oxígeno o nitrógeno, pero incluyendo opcionalmente azufre en lugar de uno o más oxígenos en una cadena dada. Las cadenas portadoras de heteroátomos pueden ser suspendidas o estar concatenadas, es decir pueden estar injertadas en la cadena principal del polímero o pueden estar incluidas en la cadena principal en forma de bloques. Se admitirá que cada uno de los segmentos "H" y "F" está compuesto por una pluralidad de unidades estructurales. Tal como se ha indicado anteriormente, las unidades estructurales que componen un segmento dado no necesitan ser idénticas ni los segmentos de un tipo necesitan ser idénticos en tamaño en unidades estructurales. Grupos de enlace en la estructura del polímero pueden considerarse como partes de un segmento o del otro.

20 Una característica importante de los segmentos "H" hidrófilos del invento, consiste en que son solvables. Un grupo fácilmente disponible y conveniente para conferir esta característica es el átomo de oxígeno del éter, es decir un grupo oxa presente en el oxietileno u oxipropileno. Materiales que tienen tales grupos oxa están disponibles comercialmente con facilidad en los polietilenglicoles y los polioxipropilenglicoles y en sus derivados, y proporcionan segmentos "H" hidrófilos muy eficaces, tal como se describe con más detalle aquí. Deseablemente, cada segmento "H" incluirá al menos tres átomos de oxígeno de

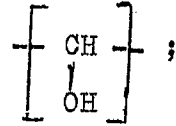
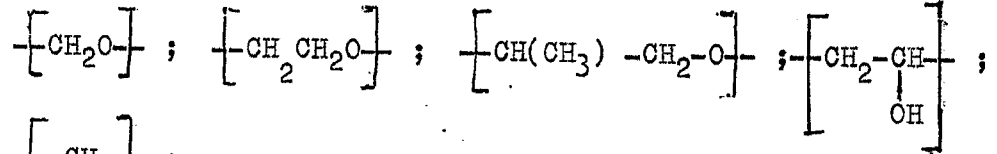


éter, y hasta varios cientos o incluso millares. Se prefieren los grupos poliexietileno. El nitrógeno es otro elemento que puede estar presente en forma de hetero átomos, por ejemplo en forma de grupos de amina - secundaria o terciaria o de grupos amida en número comparable al número de oxígenos en otros segmentos "H". -- Por ejemplo, los bloques de polietilenoimina introducen grupos aza en los segmentos "H" y pueden ser modificados adicionalmente si se desea, para alterar sus propiedades.

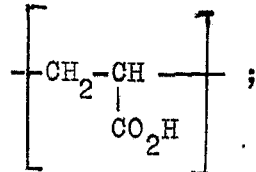
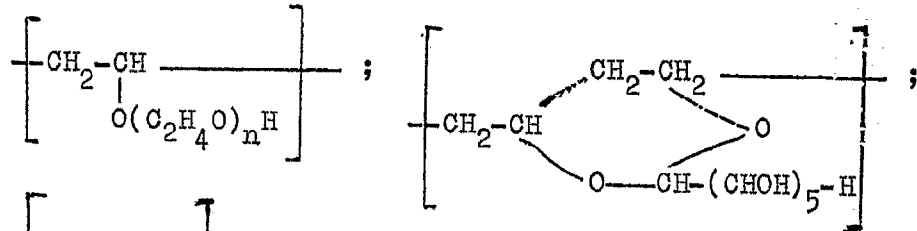
En cuanto que la realización del presente invento tiene lugar en telas tratadas u en procedimientos para tratar telas con el fin de producir la combinación muy deseable de propiedades que se han descrito, se considera que los segmentos hidrófilos de los polímeros utilizados pueden ser sustancialmente de cualquier tipo con o sin heteroátomos en la cadena. Dichos segmentos serán portadores de pluralidades de grupos polares solvatables característicos tales como átomos de oxígeno de éter (tal como se describe anteriormente); hidroxilo; carboxilo; amino primario, secundario, terciario o cuaternario; grupos sulfónicos, propiónicos u otros de tales grupos sustituyentes como ácidos o en la forma aniónica. Ejemplos típicos de unidades estructurales que contienen tales grupos polares incluyen:



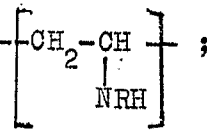
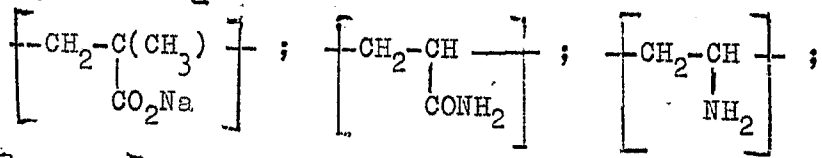
2



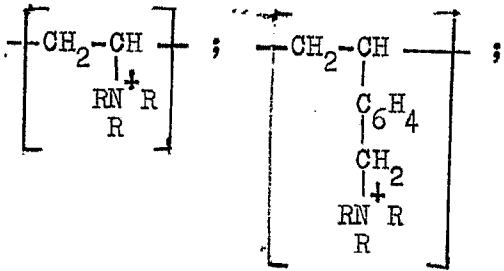
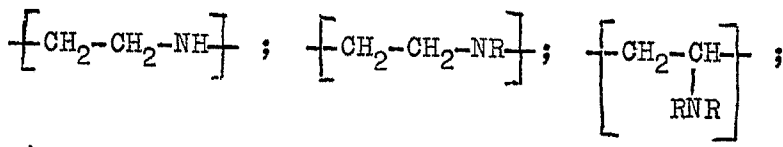
5



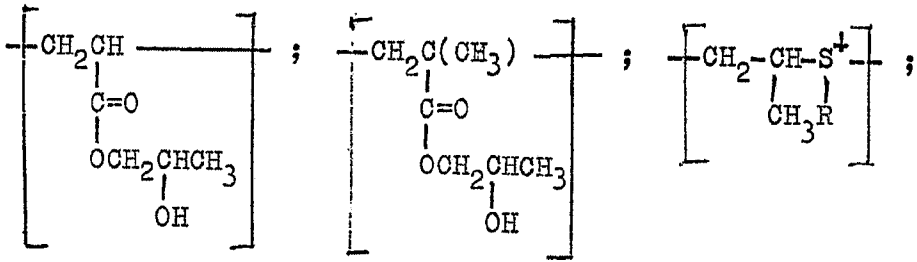
10



15



20



25

30

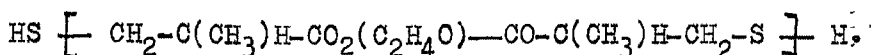


los polímeros del invento, se encuentra generalmente -
 que los grupos funcionales sustituyentes, incluyendo -
 cationes o aniones asociados, deben proporcionar apro-
 ximadamente 25 % en peso o más de los segmentos "H" hi-
 drófilos. Unidades estructurales, menos hidrófilas -
 5 tales como $-CH(CH_3)CH_2O-$ puedan ser necesarias en -
 mayores proporciones que grupos más hidrófilos tales -
 como grupos de ácido sulfónico. Si los grupos funcio-
 nales sustituyentes constituyen menos de aproximadamen-
 10 te 20 % en peso, los segmentos "H" serán generalmente
 inadecuadamente hidrófilos, aunque en algunos casos --
 segmentos "H" utiles pueden contener una cantidad tan
 pequeña como 10 % de los grupos polares.

Los segmentos "H" pueden estar formados por
 15 uno o más materiales etilénicamente insaturados tales
 como metacrilamida, acrilato o metacrilato de sodio u
 otras sales o los ácidos, vinilpirrolidona, ácidos o -
 sales itacónicos o citracónicos, éteres vinílicos, --
 anhídrido maleico, acrilatos y metacrilatos de dialco-
 20 hilaminoalcoholo, acetato de vinilo, estireno, butadie-
 no, acrilonitrilo, cloruro de vinilo. Preferiblemente
 los últimos cinco materiales son modificados en el polí-
 mero previo o en el polímero final para proporcionar -
 una propiedad hidrófila aumentada, por ejemplo por hi-
 25 drólisis, sulfonación, oxialcoholación, injertado. --
 Los segmentos "H" pueden estar formados también de ma-
 nera que comprendan numerosos grupos oxialcoholeno, --
 particularmente grupos C_2H_4O y C_3H_6O , que también pue-
 den formar porciones de materiales etilénicamente in-
 30 saturados.



Un tipo particular de segmento "H" está proporcionado por polímeros previos preparados a partir de la copolimerización de monómeros etilénicos terminalmente y compuestos de disulfhidrilo (incluyendo H₂S), tal como describe Erickson en la patente USA 3.278.352. Así, el sulfuro de hidrógeno y los dimetaacrilatos de polietilén glicol dan polímeros previos terminados en sulfhidrilo:



3	1
a	a
1000	500

Se forma un copolímero en bloque cuando un monómero fluorado etilénicamente insaturado es polimerizado por radicales libres en la presencia de un polímero previo terminado en sulfhidrilo. La segmentación del polímero aparece como resultado de la transferencia de cadena por radicales libres de la unidad polimérica fluorada en crecimiento a los grupos terminales de sulfhidrilo.

A partir de la presente descripción y de los ejemplos, los técnicos en la materia percibirán con facilidad otros métodos para proporcionar segmentos hidrófilos de polímeros, aquí denominados segmentos "H" y la condensación, copulación o combinación de otro modo de las mismas en las moléculas poliméricas con segmentos oleófilos.

Los segmentos "F" hidrófobos y oleófobos están compuestos por unidades recurrentes que tienen cadenas suspendidas de átomos de carbono perfluorados tal como se indica anteriormente, que pueden ser des-



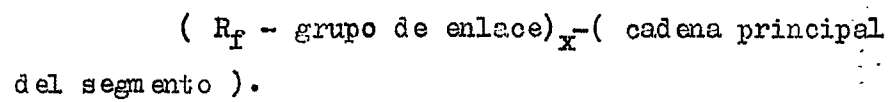
critas más particularmente como radicales alifáticos --
fluorados .

5 El radical alifático fluorado R_F es un radical
alifático, no aromático, monovalente, saturado y fluora
do, con al menos 3 átomos de carbono. La cadena puede
ser recta, ramificada o, si es suficientemente grande,
puede ser cíclica, y puede estar interrumpida por áto--
mos de oxígeno divalente o por átomos de nitrógeno tri-
valente unidos solamente a átomos de carbono. Preferi-
10 blemente, la cadena del radical alifático fluorado no
contiene más de un heteroátomo, a saber nitrógeno y oxí-
geno, por cada dos átomos de carbono en la cadena prin-
cipal. Se prefiere un grupo completamente fluorado, pe-
ro pueden estar presentes átomos de hidrógeno o de clo-
15 ro en calidad de sustituyentes en el radical alifático
fluorado con la condición de que no esté presente más -
de un átomo de cualquiera de ellos en el radical por ca-
da dos átomos de carbono, y que el radical debe conte-
ner al menos un grupo perfluorometilo terminal. A este
20 respecto, "terminal" se refiere a la posición en la ca-
dena principal del radical que es eliminado adicional-
mente de la cadena principal del segmento. Preferible-
mente, el radical alifático fluorado no contiene más de
25 20 átomos de carbono ya que un radical tan grande da co-
mo resultado una utilización ineficaz del contenido de
fluor.

30 Los radicales alifáticos fluorados son mante-
nidos unidos entre ellos en los segmentos "F" en forma
de grupos en el promedio de al menos 2 por unión a una
cadena principal, directamente o mediante enlaces cons-



tituidos por diversas combinaciones de grupos funcionales y/o cadenas hidrocarbonadas. Estos enlaces son básicamente indiferentes para la práctica del invento -- siempre que no tengan efecto reconocible sobre las propiedades oleóforas o hidrófilas. De una manera algo esquemática, un segmento "F" puede ser representado por:



Tal como se ha indicado anteriormente, el valor de x es al menos de 2 y R_F es un radical alifático fluorado apropiado. Desde luego, es posible que otros grupos suspendidos que no enmascaren a los grupos R_F puedan estar comprendidos en la cadena principal del segmento.

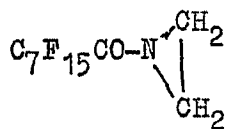
El método de formar el segmento está determinado por la estructura deseada en el polímero que se produce. Así, reacciones de condensación y de adición incluyendo polimerizaciones olefínicas, ya sea por mecanismo aniónicos, catiónicos o de radicales libres, son apropiadas para la formación de cadenas principales del segmento con grupos R_F suspendidos apropiados. Además, los grupos R_F pueden ser unidos por reacciones convencionales con compuestos polifuncionales, previamente preparados o de procedencia natural, apropiados, que tengan suficiente funcionalidad para proporcionar las cadenas principales de segmentos ya sea por si mismos o por reacción subsiguiente.

Ilustrativos de compuestos apropiados para reacciones de condensación y de adición de algunos ti-

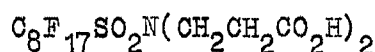
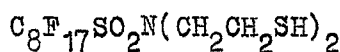
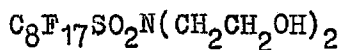


25

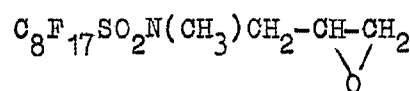
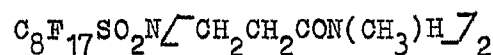
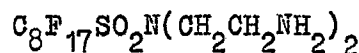
pos, por ejemplo para proporcionar segmentos "F", incluyen:



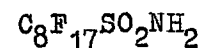
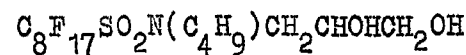
5



10



15



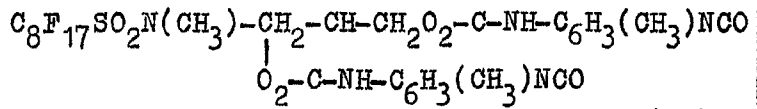
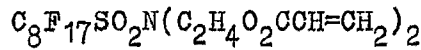
20

Miembros de cada serie, en que el grupo fluorado es -- desde C_3F_7 hasta aproximadamente $\text{C}_{20}\text{F}_{41}$ son también -- apropiados sin necesidad de la extensa enumeración de cada uno de ellos.

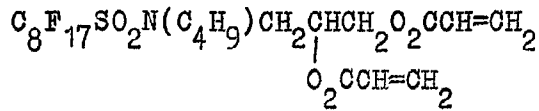
25

Los anteriores materiales pueden ser modificados, por ejemplo, convirtiendo el diol en el diisocianate o en el diacrilato, tal como se muestra seguidamente, para proporcionar otras moléculas formadoras de segmentos "F".

30

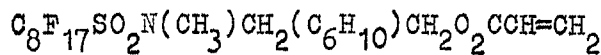


5

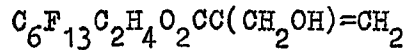
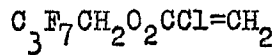
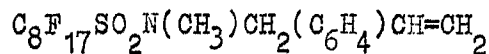


Materiales etilénicamente insaturados apropiados para proporcionar unidades estructurales que contienen radicales fluoroalifáticos, tales como en segmentos "F", por mecanismos de polimerización que incluyen procedimientos de radicales libres, catiónicos y aniónicos, incluyen:

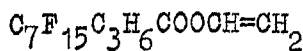
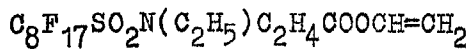
10



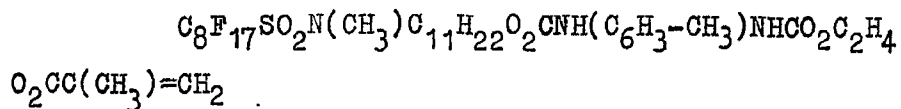
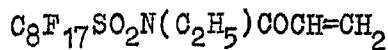
15



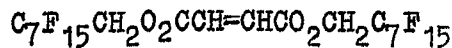
20

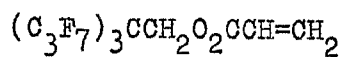
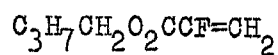
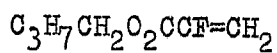


25

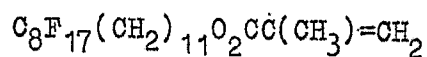
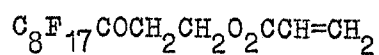
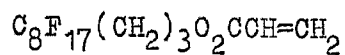


30

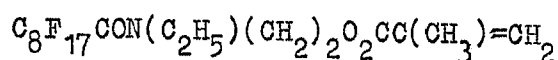
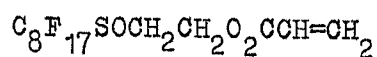
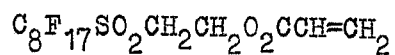




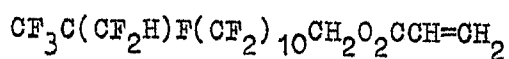
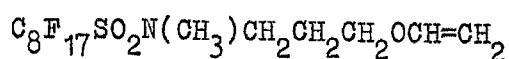
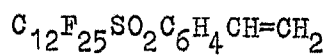
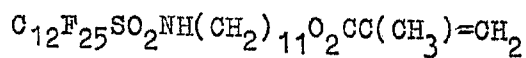
5



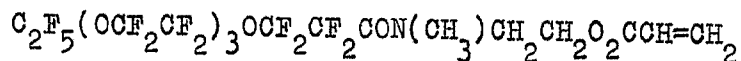
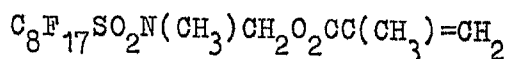
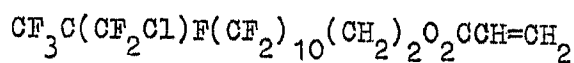
10



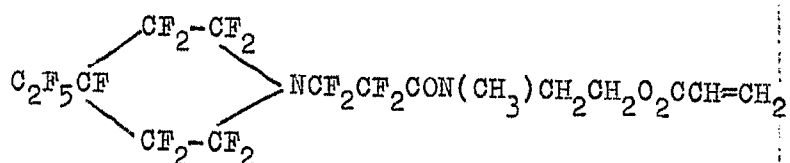
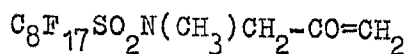
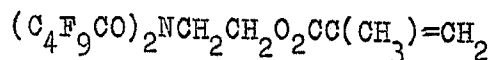
15



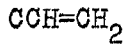
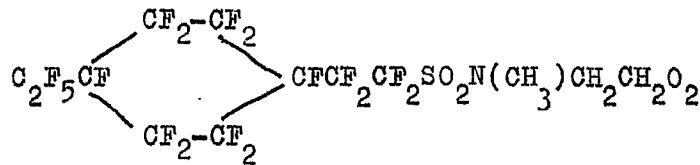
20



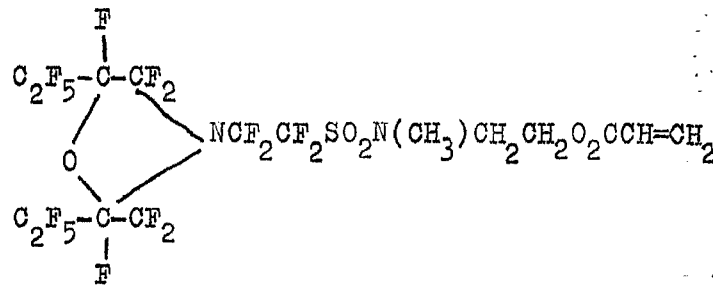
25



30



5



10

15

20

25

30

Resultará evidente que los componentes formadores de segmentos comprenden un grupo terminal perfluorado y un grupo reactivo conectado por un grupo de enlace. Para los fines de referencia, el grupo de enlace puede ser denominado por razones de conveniencia un grupo Q. Resultará evidente a partir de las enumeraciones anteriores de componentes formadores de segmentos, que el grupo Q puede tener estructuras casi infinitamente variables, y en un material tal como R_FNCO desaparece enteramente. En algunos casos, se puede observar que más de un grupo R_F puede estar unido a un único grupo Q, y que en otros casos un único grupo R_F puede estar unido a más de un grupo reactivo. Preferiblemente, el segmento "F" comprende al menos 10 % en peso de flúor derivado de radicales fluoroalifáticos. Se prefiere todavía más que los segmentos "F" comprendan al menos aproximadamente 30 % en peso de flúor derivado de radicales fluoroalifáticos con el fin de reducir la tendencia a las propiedades oleófilas internas



20 "

así como para aumentar las propiedades oleóforas externas. Se admitirá que hay un máximo de aproximadamente 75 % en peso de flúor en un radical fluoroalifático -- completamente fluorado.

5 Generalmente la estructura del grupo Q es in
diferente. Sin embargo, por ejemplo, un grupo Q que --
comprende un radical parafínico (divalente o poliva--
lente) de más de aproximadamente 18 átomos de carbono
puede requerir un grupo R_p impracticablemente largo --
10 con el fin de superar las tendencias oleófilas que pue
den estar asociadas con dicho largo radical parafíni
co.

 Uno de los métodos generales para producir co
polímeros segmentados apropiados consiste en la combina
15 ción de segmentos "F" y segmentos "H" parcialmente for
mados de manera previa que contienen grupos reactivos,
tales como amina, hidroxilo, halogenuro, ácido, halo--
genuro de acilo, isocianato y similares. Los segmen--
tos "F" y "H" con grupos correactivos mutuamente, ta--
20 les como halogenuro de acilo en el primer tipo de seg-
mento, e hidroxilo o amina en el otro, son combinados
directamente de manera conveniente. Los que tienen --
grupos similares son combinados de maera conveniente --
utilizando un compuesto de enlace difuncional, por --
25 ejemplo segmentos que contienen halogenuro de acilo en
lazados por un glicol, una diamina o un aminoalcohol.

 Son bien conocidos los métodos para introdu-
cir grupos funcionales en compuestos intermedios de po
límico previo, y se describen en textos normales tales
30 como en Fettes "Chemical Reactions of Polymers" Interg



cience Publishers, New York, 1964, particularmente en los capítulos 4 y 10.

5 En general, los polímeros previos monofuncio-
nales son útiles para proporcionar segmentos termina-
les o suspendidos. Se puede utilizar polímeros pre-
vios difuncionales para extender la cadena, en calidad
de bases para reacciones de injerto o de terminación,
y similares. Dado que se prefieren polímeros segmenta-
dos sustancialmente lineales sobre los polímeros reticu-
10 lados, a causa de la mayor movilidad de segmentos de -
los primeros, los segmentos con mayor funcionalidad se
utilizan generalmente en unión con reaccionantes mono-
funcionales.

15 Una serie especialmente valiosa de copolíme-
ros del invento se obtiene utilizando polioxialcohi-
lenglicoles en los segmentos "H" hidrófilos. Así, los
acrilatos o metacrilatos de polioxietilenglicoles son
condensados o telomerizados en la presencia de una ba-
se tal como diisopropilamina o trietilamina, con com-
20 puestos disulfhídricos (incluyendo H_2S) tal como -
describe Erickson en Journal of Polymer Science, parte
A-1 volumen 4, páginas 519 y siguientes (1966). En
la mayor parte de estos compuestos, el polioxietilen-
glicol tiene un peso molecular dentro del margen de --
25 aproximadamente 150 a 10.000 o superior y está repeti-
do desde 1 a 500 o más veces. El polioxipropilen diol
solo o en combinaciones también es útil.

30 El presente invento es ilustrado adicional-
mente por ejemplos que muestran los mejores modos ac-
tualmente considerados para practicarlo, y de que ma-



nera se utilizan. En estos ejemplos, las partes y porcentajes están en peso y las temperaturas están en grados centígrados, cuando no se indique otra cosa. Antes de presentar los ejemplos reales, se proporciona un resumen de los procedimientos que son útiles para evaluar las telas y las composiciones en cuanto a las propiedades que son de interés especial en conexión con el presente invento.

El término "manchado" y "mancha" pertenece a un ensuciamiento localizado, mientras que el término "ensuciamiento", utilizado solo, implica un material productor de suciedad distribuido más uniformemente. Un método para la evaluación de la eliminación de manchas está basado en aplicar una mancha normalizada a una muestra de tela tratada o no tratada, someter a la muestra manchada a un procedimiento de lavado mecánico normal, y determinar la reflectancia o grado de reflexión de la muestra limpiada en la zona originalmente manchada, en comparación con una porción de la misma muestra tratada o no tratada que no fue manchada.

Una tela coloreada de crudo o de tostado se ha encontrado como la más sensible, ya que la alta reflectancia de telas coloreadas de blanco y la baja reflectancia de las telas coloreadas de oscuro tienden a hacer mínimas las diferencias entre las porciones manchadas y las no manchadas, aunque el ojo puede detectar algunas veces pequeñas diferencias con mayor facilidad sobre estas últimas telas.

La muestra de ensayo de la tela tratada de aproximadamente 10 x 20 cm es colocada sobre una super



ficie lisa soportada por 8 capas de gasa de algodón. -
A la temperatura ambiente (25° C) se colocan 10 go--
tas de aceite de maiz en el centro de la muestra, la -
acumulación de aceite es cubierta por una hoja de 10 x
5 10 cm de papel pergamino transparente y se coloca so--
bre el papel, durante un período de 4 minutos, una pe--
sa de latón que proporciona una presión de aproxima--
damente 70 g por cm² sobre un área de aproximadamente 30
a 35 cm². Estas condiciones producen una tela grave--
10 mente manchada.

Las muestras son lavadas mecánicamente en una
máquina lavadora, de carga por la parte superior, de -
tipo doméstico, del tipo de agitador, con 0,90 kg de -
tela de algodón en calidad de lastre, la temperatura -
15 del agua es mantenida a aproximadamente 60° C, el ni--
vel de agua es ajustado para la mitad de la carga, y -
se utilizan 100 ml de un detergente aniónico comercial
en forma de polvo ("Tide"). En algunas utilizacio--
nes industriales o de establecimientos públicos, por -
20 ejemplo en esterilización, se utilizan mayores tempera--
turas del agua para lavar mecánicamente, por ejemplo -
de 130° C y superiores.

Las muestras son evaluadas en cuanto a resis--
tencia a las manchas inicialmente / (antes de lavar me--
cánicamente) y después de cinco lavados mecánicos con
25 secutivos (es decir sin intervenir ciclos de secado)
seguidos por secado con volteo a una temperatura máxi--
ma de aproximadamente 60-70° C. Para la evaluación de
la eliminación de manchas, las muestras pueden ser re--
30 tiradas después del primer lavado mecánico, secadas --



por volteo, y pueden ser ensayadas o pueden ser sometidas a varios ciclos de lavado mecánico adicionales, sin secado intermedio, y después pueden ser secadas, - vueltas a manchar, lavadas una vez más seguido por secado por volteo y nuevamente pueden ser evaluadas o calificadas.

Evaluación de la eliminación de manchas por reflectancia. La eficacia de la eliminación de manchas es evaluada por un coeficiente de aptitud para ser limpiado, $\Delta K/S$, [C. P. Kubelka y F. Munk, Z. Tech. Physik 12.593 (1931)]. Valores de $\Delta K/S$ por debajo de aproximadamente 0,10 + indican una eliminación de manchas aceptable a partir de la tela de ensayo, y valores inferiores a 0,03 indican que no hay retención de manchas apreciable visualmente. Valores altos indican mayor retención de manchas, y valores superiores a aproximadamente 0,20 indican una retención de manchas tan grande que es inaceptable para muchos fines. El grado de retención de manchas ($\Delta K/S$) está calculado a partir de los valores de reflectancia de porciones originalmente manchadas y no manchadas de la misma pieza de material, medidos mediante un reflectómetro. Los valores K/S se calculan utilizando la ecuación de Kubelka-Munk : $K/S = (1-R)^2/2R$, en que R es la reflectancia observada, K es el coeficiente de reflectividad y S es el coeficiente de dispersión de la luz. - K/S es casi una función lineal de la cantidad de suciedad presente en la tela. $\Delta K/S$ es la diferencia entre la K/S de la porción originalmente manchada de la tela y la de la porción no manchada de la misma muestra de



tela.

Evaluación de la eliminación de manchas por observación visual. Las calificaciones visuales en -- cuanto a aptitud para ser limpiadas, mostradas en los siguientes ejemplos se realizan tal como se describe --
 5 aquí. Se ajusta un aparato tal como se describe en el Manual Técnico de 1964 de la AMTCC, volumen 40, página B-95, Howes Publishing Co. 44 E, calle 23 New York, -- con la disposición de iluminación superior mostrada --
 10 en la figura 2

Las telas son manchadas y lavadas tal como -- se describe anteriormente. Las muestras que han de -- ser ensayadas son colocadas en la parte superior de un tablero negro directamente enfrente de un jurado de ob--
 15 servación. Las muestras son calificadas en cuanto a la aptitud para ser limpiadas de acuerdo con la siguiente escala de calificación, de acuerdo con la nomenclatura segerida en la página B-52 de la referencia anterior.

Calificación

Significado

- 20 5 - Suciedad despreciable o nula (excelente aptitud -- para ser limpiada).
- 4 - Ligeramente sucia (buena aptitud para ser limpia-- da).
- 25 3 - Visiblemente sucia (mediana aptitud para ser lim-- piada).
- 2 - Considerablemente sucia (mala aptitud para ser -- limpiada).
- 30 1 - Gravemente sucia (muy mala aptitud para ser lim-- piada).



Evaluación de la resistencia a las manchas.

5 En una realización de este invento, se producen telas -
 que son muy resistentes al ensuciamiento tanto por ma--
 nantiales acuosos como por oleosos. El método de ensa--
 yo utilizado para evaluar dichas telas en cuanto a la -
 capacidad de repulsión de aceite está descrito en Texti
 10 le Research Journal 32, 321 - 331 (1962). El ensayo
 en cuanto a capacidad de repulsión de agua, o califica--
 ción de pulverización, es el ensayo nomalizado AATC nú
 mero 22-52, que ha aparecido en primer lugar en el Year
 BBok de la American Association of Textile Chemists and
 Colorists 28, 126 (1952). En ambos ensayos, cuanto -
 mayor es el número de calificación, tanto más resisten--
 te a las manchas es el tratamiento.

15 Medición del ángulo de contacto. Una base pa
 ra predecir la eficacia de un tratamiento de tela con -
 polímero para resistir a las manchas y para permitir la
 eliminación de manchas, consiste en la medición del án--
 gulo de contacto de medios acuosos y no acuosos, por --
 20 ejemplo hidrocarbonados, sobre una superficie recubier--
 ta con el polímero. Com el fin de obtener una superfi--
 cie reproducible lisa, dichos ensayos se realizan mejor
 sobre una película de polímero depositada a partir de -
 una solución en un disolvente apropiado, por ejemplo --
 25 $CHCl_3$, metil isobutil cetona o similares, sobre un subs--
 trato liso, en lugar de sobre la tela tratada con polí--
 mero con rugosidad de superficie variable y una extensa
 estructura capilar. Una pieza de poli(tereftalato de
 etileno) de aproximadamente 0,05 mm de espesor de ta--
 30 maño conveniente es enjuagada previamente en el disol--



5 vente y es secada con aire en una atmósfera de nitrógeno libre de polvo. Una pieza separada es requerida para cada medición. En la atmósfera libre de polvo, la película secada es sumergida entonces en una solución al 4. % en peso del polímero, es dejada escurrir y después es secada con aire a la temperatura ambiente, y después es secada en un horno durante 10 minutos a 95° C. Después de enfriar, la muestra recubierta es fijada a la superficie de un portaobjetos de microscopio de vidrio por --
10 medios convenientes, por ejemplo mediante una cinta -- transparente doblemente recubierta. En todo el tratamiento y en la preparación de la muestra, se debe tener gran cuidado de evitar contaminar la superficie que ha de ser tratada con impresiones de dedos, con polvo y si
15 milares. En los casos en que la muestra ha de ser sometida a un tratamiento con agua caliente tal como se describe a continuación, es primeramente sumergida en el agua caliente y subsiguientemente es fijada al portaobjetos.

20 Los ángulos de contacto son medidos directamente utilizando sistemas ópticos apropiados sobre muestras mantenidas en un recipiente cubierto en una atmósfera saturada con vapor a una temperatura constante a --
25 23° ± 1° C. Se aplican gotas, mediante una jeringa introducida a través de la tapa, sobre un portaobjetos soportado sobre el recipiente.

30 Para medir los ángulos de contacto de hexadecano en aire, se permite que las muestras y equipo se -- equilibren a 23° C durante 15 minutos. Acto seguido, se colocan 3 ó 4 gotas separadas sobre la superficie de la



29

muestra y se mide repetidamente el ángulo de contacto para cada gota hasta que se obtienen lecturas concordantes. El máximo ángulo observado corresponde al ángulo de contacto, ya que las irregularidades de la superficie provocarán siempre un bajo ángulo aparente. -
5 Para medir los ángulos de contacto de agua en aire, los valores pueden disminuir con el tiempo según resulta hidratada la superficie. Por lo tanto, las lecturas deberán tomarse en un espacio de tiempo no mayor de 5 segundos, preferiblemente dentro de 2 segundos, después de -
10 colocar la gota, si se observa un valor decreciente con el tiempo. Esto se puede lograr aproximando los ángulos en una serie de gotitas de agua, y después observando rápidamente los ángulos de gotitas de nueva aportación.
15

Para mediciones en agua, el portaobjetos es introducido con la muestra vuelta hacia abajo en una celda llena con agua desionizada a 23° C y se colocan gotitas de n-hexadecano sobre la superficie del fondo -
20 por medio de una aguja con gancho en la jeringa. Las observaciones se continúan durante al menos 30 minutos para asegurar condiciones de equilibrio.

Para mediciones en aire después de inmersión en agua a 23° C, la muestra de película recubierta es sumergida primeramente durante al menos 30 minutos. --
25 Las muestras de película recubiertas de polímeros que tienen un grado de hidrofiliidad interna hasta de aproximadamente 10 % (medido utilizando absorción de agua) son simplemente agitadas para eliminar el agua líquida
30 y la muestra es montada y colocada en una celda a 23°C



unos pocos minutos después de esto.

5 Muestras de polímeros que tienen una hidrofili-
licidad interna mayor de aproximadamente 10 % son seca-
das a 25° C y a un mm de Hg de presión durante 16 horas
y después son acondicionadas por exposición a una hume-
dad relativa de 50 % durante 24 horas, antes de ser en-
sayadas.

10 Para ensayar en agua a 80° C, la inmersión ini-
cial se efectúa en agua previamente calentada y manteni-
da a 8° C. Para mediciones en aire a 23° C después de
la exposición a agua a 80° C, una inmersión de 30 minu-
tos de la muestra de película recubierta a 80° C es se-
guida por enfriamiento en agua a 23° C, eliminación del
15 agua en exceso y posterior montaje de la película recu-
bierta sobre un portaobjetos de vidrio. Para medición
a 23° C después de secar a 80° C, la película recubier-
ta es liberada del agua en exceso, es montada sobre un
portaobjetos de vidrio y después es calentada en aire a
80° C durante 10 minutos, y después es colocada en la
20 celda.

Determinación de la oleofilicidad interna etc.

Se obtienen copolímeros sólidos a partir de solución o
suspensión secando preliminarmente a 25° C bajo vacío.-
Se colocan porciones que pesan 0,2 a 0,5 g en un bote de
25 unguento no cubierto y tarado, calentado durante 10 mi-
nutos hasta 170° C a la presión atmosférica, y son pesa-
das. Las muestras en sus recipientes son colocadas en-
tonces en sescadores que contienen un suministro de --
agua, de ciclohexano o de metanol que se tuilizan como
30 disolventes de ensayo. Acto seguido el desecador es --



5 evacuado hasta que la ebullición del disolvente expulsa la mayor parte del aire desde el sistema, se cierra la salida del desecador y se permite que continúe el equilibrio durante 72 horas a 25° C. Acto seguido, el desecador es puesto de nuevo bajo presión y la muestra es retirada y pesada.

10 Módulo de rigidez y módulo de pérdida. Los módulos de rigidez y de pérdida caracterizan la aptitud de los segmentos del polímero para moverse unos con relación a los otros, y se correlacionan con la rigidez del polímero.

15 Estos términos y las propiedades físicas asociadas y métodos de medición asociados están descritos en referencias normales tales como L.E. Nielsen "Mechanical Properties of Polymers", página 2 a 4, Reinhold Publishings, Londres, 1962, J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", página 11-13, John Wiley and Sons, Nueva York 1961, y particularmente en el método de ensayo (tentativa) ASTM D 2236-64T. Los términos
20 están definidos de la siguiente manera:

Módulo de rigidez es la proporción de esfuerzo de cizallamiento a la deformación por cizallamiento.

25 El módulo de pérdida (amortiguación) es el componente desfasado del esfuerzo de cizallamiento, y es la fracción de la energía aplicada que se disipa en forma de calor.

El factor de pérdida (tang. δ) es la proporción del módulo de pérdida al módulo de rigidez.

30 Las muestras de ensayo que se utilizan en los



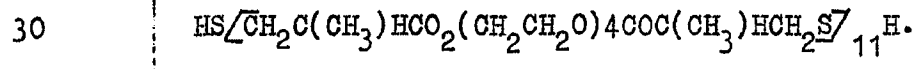
siguientes ejemplos se preparan saturando una tira no tejida porosa de poliamida y polipropileno que pesaba aproximadamente 0,4 gr. y que tenía las dimensiones de 2,5 x 1,0 x 0,35 cm. con suficiente cantidad de solución de polímero para depositar aproximadamente 0,3 g. de polímero seco en la banda continua porosa. Las muestras son secadas a 40°C, en vacío. Cada muestra compuesta es sometida a esfuerzos de torsión periódicos a 0,5 ciclos/segundo en un margen de temperaturas ascendente, comenzando a partir de -70°C. Las temperaturas de transición vítrea son identificadas como máximos de la $Tang/\delta$ en función de la curva de temperaturas.

Ejemplo 1. Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero en bloque FHF y su utilización para crear telas tratadas que tienen buena resistencia a las manchas oleosas o soportadas en agua, que desprende con facilidad manchas oleosas durante el lavado mecánico, y que recupera su resistencia a las manchas al secar.

En un vial de vidrio de 40 ml se cargan:

	<u>gramos</u>
Disolvente de metil isobutil cetona	15,0
Iniciador de hidropéroxido de ter-butilo	0,0075
$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O_2CC(CH_3)=CH_2$	2,5
Polímero previo de dimetacrilato de tetraetilen glicol y H_2S	2,5

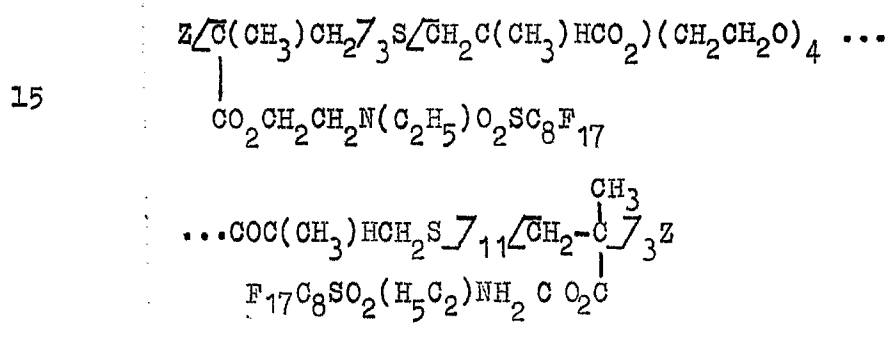
El polímero previo fué preparado de acuerdo con el método de Erickson, Patente USA 3.278.352 ejemplo 1, y tiene las composición aproximada media de:





5 Este polímero previo líquido a 25° C en CHCl₃ tiene -- una viscosidad inherente de 0,12 y una tensión superfi- cial a 2)° C de 43,7 dinas/cm. Este polímero previo - líquido es sustancialmente insoluble en agua pero di-
suelve 3,8 % en peso de agua después de exponer duran-
te 24 horas a 25° C al aire saturado con vapor de - -
agua.

10 El vial es purgado con nitrógeno libre de -- oxígeno, es cerrado y es hecho girar durante 17 horas en un baño de agua mantenido aproximadamente a 75° C - para permitir que tenga lugar la polimerización. Se - obtuvo un rendimiento de 95 % en peso de un copolímero en bloque con una composición media de:



20 en que Z representa un grupo terminal cualquiera, usual- mente un átomo de hidrógeno pero que puede ser un frag- mento del iniciador, otro segmento "H" y similares.

25 Una película colada a partir de la anterior - solución de polímero es transparente, blanda y similar a la masilla. Dicha película, a partir del anterior po límero preparado en CH₃CCl₃ en calidad de disolvente y colada sobre un substrato de lámina de poli(tereftalato de etileno) es utilizada para la medición, tal como se describe anteriormente, de los ángulos de contacto, con
30 los siguientes resultados:



25

	<u>Ensayo</u>	<u>Angulo de contacto, °</u>
	En aire, a 23°C	
	n-hexadecano	70
	agua	97
5	En agua, a 23°C	
	n-hexadecano	106
	En aire, a 23°C, después de secar	
	n-hexadecano	72
	agua	81

10

Se encontró que el copolímero en bloque tenía una temperatura vítrea de aproximadamente -49°C. - Absorbe 1,8 % de agua, 11,9 % de metanol y 2,1 % de ciclohexano, todos ellos en peso.

15

Dos telas, una de sarga de poliéster y algodón 50/50 de color tostado y la otra un popelín de poliéster y algodón 65/35 tostado, son tratadas previamente con una resina de planchado permanente y depurado diferido, impregnando con una solución acuosa que contiene 11 % de resina de dimetilol dihidroxi etileno-urea y 1,5 % de catalizador de nitrato de zinc. (Solu- ción de resina y catalizador) para proporcionar un au- mento de 8 % en peso de la tela después de secar con - airo.

20

25

Una solución de tratamiento con 1 % de sólidos es preparada por dilución de la anterior solución de polimerización con metil isobutil cetona, y las te- las tratadas previamente con resina son impregnadas -- con esta solución con una presión de apriete de 18 kg para dar una absorción de humedad de 75 % en peso. --

30



25

Después, las telas son secadas y curadas en un horno - de aire circulante durante 15 minutos a 166° C.

Las telas tratadas son ensayadas en cuanto a la repulsión de las manchas, duración y desprendimiento de manchas, con los siguientes resultados:

5

<u>Tela</u>	<u>50/50</u>	<u>65/35</u>
Calificación inicial		
Aceite	100	100
Pulverización	70	70

10

Después de 5 lavados mecánicos

Aceite	80	80
Pulverización	50	70
Δ K/S	0.04	0.09

15

Después de 5 lavados mecánicos, la muestra es secada por volteo, las muestras de ensayo son manchadas de nuevo con aceite de maiz, son lavadas de nuevo mecánicamente y son secadas. Se obtienen valores de Δ K/S de 0,02 para la tela 50/50 y de 0,04 para la tela 65/35, no mostrando ningún deterioro importante de la eficacia de tratamiento con respecto a la facilidad de eliminación de manchas.

20

Ejemplo 2. Este ejemplo ilustra la aplicación del copolímero en bloque del ejemplo 1 a partir de la dispersión acuosa ya sea después que la tela haya sido tratada previamente con una resina de resistencia a las arrugas o en unión con dicha resina.

25

Muestras de sarga de 50/50 y de telas de popelín de poliéster y algodón 65/35 son tratadas por los tres siguientes métodos con el copolímero en bloque

30



del ejemplo 1 a partir de una solución que contiene 1% en peso de copolímeros sólidos.

5 A. Este tratamiento es el mismo que en el ejemplo 1 en el cual una solución de 1% de sólidos polímeros en metilisobutilcetona es impregnada sobre telas previamente tratadas con resina.

B. Se prepara una dispersión mezclando:

	<u>Gramos</u>
Solución de producto copolímero en bloque del ejemplo 1 en metil isobutil cetona	4,2
10 Monooleato de polioximetilensorbitano	0,03
$\left[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	0,02
Agua	95,8

15 Y por paso de la mezcla tres veces a través de una bomba manual homogeneizadora. La dispersión así preparada es impregnada sobre telas previamente tratadas con resina.

20 C. Se utiliza una segunda dispersión que contiene 2 % de sólidos polímeros preparados como en B, por utilización de solamente 45,8 g de agua. Después, esta dispersión es diluida con la antedicha solución de resina y catalizador para formar 100 g de un baño acuoso de inmersión que contiene:

	<u>Gramos</u>
25 Sólidos de copolímero en bloque	1,0
Metil isobutil cetona	3,2
Resina de resistencia a las arrugas	11,0
Nitrato de zinc	1,5

Esta dispersión es impregnada sobre telas no tratadas.

30 En los tres casos, la tela tratada es curada



durante 15 minutos a 166° C.

Las muestras de ensayo de las telas tratadas son calificadas igual que anteriormente, con los siguientes resultados.

5	<u>Tela</u>	<u>A</u>	
		50/50	65/35
	Calificación Inicial		
	Aceite	100	100
	Pulverización	70	70
	Después de 5 lavados mecánicos		
10	Aceite	80	80
	Pulverización	54	70
	K/S	0,04	0,09
		<u>B</u>	
		50/50	65/35
15		100	100
		70	70
		70	80
		50	70
20		0,02	0,00
		<u>C</u>	
		50/50	65/35
		100	100
		70	70
		80	90
		50	70
		0,04	0,06

Se obtiene esencialmente el mismo rendimiento con cada método de aplicar el copolímero en bloque.

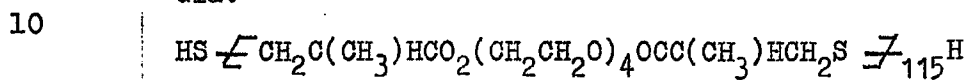
Ejemplo 3. Este ejemplo muestra una comparación de las propiedades de la tela tratada con dos copolímeros en bloque diferentes de la misma composición unitaria, pero con segmentos de diferente longitud.

Se prepara un copolímero en bloque como en el Ejemplo 1, utilizando:

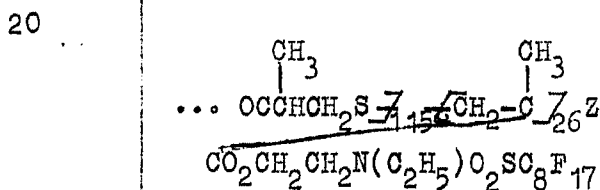
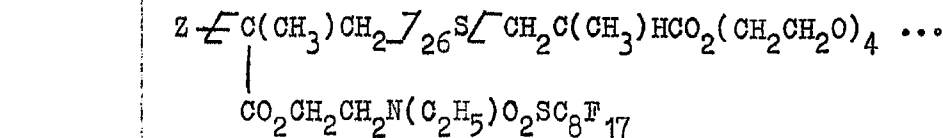


	<u>Gramos</u>
Disolvente CH_3CCl_3	15
Iniciador de hidroperóxido de ter- butilo	0,005
5 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2,5
Polímero previo de dimetacrilato de tetraetilenglicol y H_2S	2,5

El polímero previo tiene la composición me-
dia:



El polímero previo tiene un peso molecular medio de --
42.000 y una viscosidad inherente en CHCl_3 a 25°C de
0,52. Se obtiene un rendimiento de 90 % en peso de co
15 polímero en bloque (FHF) con la composición media re-
presentativa:



La película colada del polímero es transparente y algo
25 cauchoide. El polímero es utilizado para tratar una -
sarga de poliéster y algodón 50/50 como en el Ejemplo
1, que muestra entonces las siguientes propiedades:

<u>Propiedad</u>	<u>Polímero del Ejemplo 3</u>
Calificación inicial	
30 Aceite	90



25

	Pulverización	100
	Después de 5 lavados mecánicos	
	Aceite	50
	Pulverización	50
5	K/S lavado mecánicamente	0.67
	a 60° C	
	K/S lavado mecánicamente	0.08
	a 99° C	

	Propiedad	<u>Polímero del Ejemplo 1</u>
10	Calificación inicial	
	Aceite	100
	Pulverización	70
	Después de 5 lavados mecánicos	
	Aceite	80
15	Pulverización	50
	Δ K/S lavado mecánicamente	0.04
	a 60° C	
	Δ K/S lavado mecánicamente	--
	a 99° C	

20 El copolímero de este ejemplo muestra dos tem-
peraturas vítreas, una a aproximadamente -49° C, carac-
terística del segmento "H" y otra a aproximadamente - -
+60° C, característica del segmento "F". Se observará
25 que la eliminación de manchas por lavado mecánico a 60°C
es incompleta, mientras que el lavado mecánico a 99° C,
por encima de la temperatura vítrea superior, es bastan-
te satisfactorio.

30 También se deberá hacer observar que la medi-
ción del ángulo de contacto (veáse ejemplo 4 siguiente)



muestra propiedades oleóforas inadecuadas en agua a --
 23° C, y excelentes propiedades oleóforas a 80° C. La
 recuperación de las propiedades oleóforas en aire des-
 pués de secar a 23° C subsiguientemente a una exposi-
 5 ción a agua a 80° C es mala; la recuperación después -
 de calentar en aire a 80° C, es completa. Esto demues-
 tra que la reversibilidad de las características super-
 ficiales es facilitada trabajando cerca o por encima -
 de la temperatura vítrea superior, de acuerdo con la -
 10 teoría de que dicha reversibilidad está conectada con
 una alta movilidad relativa de los segmentos, tal como
 es conocido que se obtiene por encima de las temperatu-
 ras vítreas.

Ejemplo 4.- Este ejemplo sirve para comparar
 15 las características oleóforas e hidróforas de:

Designación del polímero	Composición del polímero
D	El copolímero en bloque del - Ejemplo 1
E	El copolímero en bloque del - Ejemplo 3
F	El homopolímero que correspon- de al segmento "F" del políme- ro D.
25	(Poli $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2O_2$ $CC(CH_3) = CH_2$)
G	Un copolímero de injerto que - comprende el segmento "F" del polímero D, pero con otro seg-
30	



25

mento libre de unidades polares hidrófilas.

El polímero "F" se prepara de acuerdo con el Ejemplo IIIA de la Patente USA 3.068.187; el polímero G de acuerdo con el Ejemplo VI de la misma referencia. Los polímeros fueron depositados sobre una tela de poliéster y algodón 50/50 de manera normal, y las propiedades fueron evaluadas tal como se muestra seguidamente:

5

10

Calificación inicial	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
Aceite	100	90	90	100
Pulverización	70	100	100	100

Después de 5 lavados mecánicos

15

Aceite	80	50	0	80
Pulverización	50	50	50	90
Δ K/S	0,04	0,67	0,58	0,45

Felículas de los cuatro polímeros fueron depositadas sobre una película de poliéster y se determinaron los ángulos de contacto tal como se describe anteriormente. Los resultados están mostrados en la siguiente tabla:

20

<u>Polímero</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
<u>Determinación</u>	<u>Angulo de contacto</u>			

25

(1) Inicialmente, en aire a 23°C				
Hexadecano	70	64	65	67
Agua	97	107	115	116

(2) En agua a 23°C

30

Hexadecano	106	54	45	55
------------	-----	----	----	----



(3) En aire a 23°C, después de
(2) y secado a 23°C

Hexadecano	72	59	56	62
Agua	81	105	98	107

5

(4) En agua a 80°C

Hexadecano	119	109	55	69
------------	-----	-----	----	----

(5) En aire a 23°C, después de
(4), enfriando en agua y -
después secando a 23°C

10

Hexadecano	74	42	58	58
Agua	81	56	107	91

(6) En aire a 23°C, después de
(4), y calentado en aire -
a 80°C durante 10 minutos

15

Hexadecano	70	64	64	67
Agua	93	104	109	112

Las dos anteriores tablas, en unión con los
datos del Ejemplo 3 precedente, demuestran que el po-
límero D, un copolímero en bloque de este invento, es
oleóphobo e hidróphobo en aire y al mismo tiempo es oleó-
phobo e hidróphilo en agua por encima del margen de tem-
peraturas de al menos 23 a 80°C, y consiguientemente
muestra buenas características de desprendimiento de
manchas oleosas durante el lavado mecánico.

20

25

En el caso del polímero E, la movilidad de
los segmentos está aparentemente demasiado restringi-
da a temperaturas por debajo de 60°C (la temperatu-
ra de transición vítrea del segmento "F" del mismo)(
para permitir la conversión de la superficie al estado
hidróphilo por inmersión de agua a temperaturas infe-

30



5 riores. Como resultado, el comportamiento de la superficie en agua a 23° C y a 60° C es esencialmente oleófilo, tal como se ilustra por el bajo ángulo de contacto del n-hexadecano y el mal desprendimiento de suciedad, obtenidos lavando mecánicamente la tela tratada a estas temperaturas respectivas. A 80 y a 99° C en --

10 agua la movilidad de segmentos requerida está disponible y la superficie adopta altos grados de carácter hidrófilo y oleófilo, tal como se muestra por el alto ángulo de contacto del n-hexadecano y el buen desprendimiento de suciedad obtenido al lavar mecánicamente la tela tratada a estas temperaturas respectivas. La reversibilidad del carácter superficial del polímero F --

15 a temperaturas que sobrepasan la temperatura vítrea es tá demostrada con claridad por la recuperación de esencialmente los mismos ángulos de contacto para el hexadecano y el agua después que el polímero es expuesto a agua a 80° C y después es secado en aire a 80° C.

20 Los polímeros F y G, que carecen de segmentos hidrófilos, son hidrófobos y oleófobos en aire, pero -- muestran una propiedad oleófila relativamente mala y -- un desprendimiento de manchas muy malo en agua, de completo acuerdo con las propiedades típicas descritas para los tratamientos de telas con polímeros oleófilos --

25 de la técnica anterior, de Berch y Peper previamente citados.

30 Ejemplo 5. Este ejemplo compara tratamientos de telas con polímeros utilizando un copolímero en bloque de este invento solo, y el copolímero en bloque en unión con polímeros que corresponden a los segmen--



25

tos del copolímero individuales. Se prepara un homopolímero que contiene radicales fluoroalifáticos a partir de una mezcla de:

		<u>Gramos</u>
5	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O_2CC(CH_3)=CH_2$	10
	Disolvente de $C_6H_5CF_3$	30
	Iniciador de peróxido de benzoílo	0,05
	Modificador de dodecilmercaptano	1,14
10	polimerizada a 75° C durante 16 horas. El copolímero en bloque y el polímero previo corresponde a los preparados en el Ejemplo 1.	

Se preparan baños de impregnación utilizando $C_6H_5CF_3$ y suficiente cantidad de polímero (incluyendo polímero previo) para constituir una solución al 1 %, en peso. Las telas son tratadas previamente con resina y, subsiguientemente a la impregnación, son secadas durante 15 minutos a 160° C. Los resultados de la evaluación están resumidos en la tabla.

15

20

TABLA

25

30



25 1/2

TABLA

<u>Columna</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>		
5	Copolímero en bloque, %	0	1,0	0,5	
	Homopolímero, %	0	0	0,5	
	Polímero previo, %	0	0	0	
	<u>Tela (*)</u>	<u>50/50 65/35</u>	<u>50/50 65/35</u>	<u>50/50 65/35</u>	
	Inicial				
10	Aceite		100 100	90 90	
	Pulverización		80 70	100 100	
	Después de 5 lavados mecánicos				
15	Aceite		80 90	60 70	
	Pulverización		70 70	60 70	
	Δ K/S	0,34 1,10	0,02 0,08	0,13 0,51	
	<u>Columna</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	
20	Copolímero en bloque, %	0	0	0,5	
	Homopolímero, %	1,0	0,5	0	
	Polímero previo, %	0	0,5	0,5	
	<u>Tela (*)</u>	<u>50/50 65/35</u>	<u>50/50 65/35</u>	<u>50/50 65/35</u>	
	Inicial				
25	Aceite	90 90	100 100	120 110	
	Pulverización	100 100	100 100	70 70	
	Después de 5 lavados mecánicos				
30	Aceite	0 0	60 60	80 80	
	Pulverización	50 60	50 50	50 70	
	Δ K/S	0,58 1,31	0,20 0,52	0,05 0,09	



(*) Tratada previamente con resina

5 El homopolímero tiene un menor peso molecular que el utilizado en el tratamiento comercial de telas, con el fin de acomodarse al peso molecular de los segmentos de copolímero segmentado; si se utiliza el material de alto peso molecular usual, la calificación inicial puede ser algo mejor y el desprendimiento de manchas peor.

10 La columna 5, la mezcla de homopolímero y polímero previo que se corresponde, tanto en la concentración como en la longitud de segmento, con el copolímero segmentado de la columna 2 muestra mejor desprendimiento de manchas que el homopolímero solo (columna 4), pero mucho peor que el copolímero en el cual ambas unidades están unidas en forma de una única molécula de polímero.

15 Ejemplo 6.- Este ejemplo muestra la preparación de un copolímero en bloque por iniciación con luz ultravioleta, su utilización sobre diversas telas, con y sin tratamiento con resina de resistencia a las arrugas.

20 En este ejemplo, el polímero previo es un copolímero de dimetacrilato de tetraetilénglicol y sulfuro de hidrógeno que tiene la misma estructura que en el Ejemplo 1 y que tiene un peso molecular de aproximadamente 3200, que corresponde a aproximadamente 9 radicales orgánicos recurrentes separados por azufre. El polímero previo contiene 2,1 % de grupos sulfhidrilo y tiene una viscosidad inherente en cloroformo a 25°C de

25

30 0,112.



5 Este polímero previo terminado en tiol (5,0 partes) y 5 partes de un monómero fluorado apropiado, a saber N-etil-perfluorooctanosulfonamidoetil metacri
lato, en 30 partes de 1,1,1-tricloroetano que contie--
nen aproximadamente 0,0025 partes de benzoina, son car
gadas en una ampolla y expuestas durante 16 horas a la
luz procedente de una lampara solar G.E. de 275 W. a -
una distancia de 25 cm, después de desgasificar la so
lución enfriada a muy baja temperatura en aire líquido
10 por evacuación hasta una presión de 0,001 mm de Hg. La
solución resultante es ligeramente turbia y al reposar
sedimenta una pequeña cantidad de material sólido de--
jando una solución flotante transparente que contiene
22,8 % de sólidos polímeros (teórico 25 %).

15 Una película secada en aire de este copolíme
ro en bloque es transparente, blanda y similar a una -
masilla. Después de calentar durante 10 minutos a - -
130° C, ésta queda esencialmente invariable. El políme
ro es soluble en acetona, metil etil cetona, benzotri
20 fluoruro y 1,1,1-tricloroetano. Forma una dispersión
lechosa en 1,1,2-trifluoro-tricloroetano y es esencial
mente insoluble en agua, heptano, metanol y percloroe
tileno.

25 La solución de polímero antes preparada es -
diluída hasta 1 % de sólidos polímeros, con 1,1,1-tri
cloroetano y es impregnada en tafetán de poliéster - -
blanco y en tela de sarga de color tostado de poliés--
ter y algodón 50/50 con una presión de apriete de 18 kg
30 (absorción de humedad aproximadamente 75 % basado en -
el peso de la tela). Después de impregnar, las telas



son calentadas durante 5 minutos a 160° C en un horno de aire circulante.

	<u>Poliéster</u>	<u>50/50</u>
5		
Calificación inicial		
Aceite	120	110
Pulverización	50	70
Después de un lavado mecánico y secado		
Aceite	100	90
10 Pulverización	50	50

15 Las manchas de aceite tales como aceite de maiz y aceite mineral teñido son introducidas en la tela por frotamiento a mano antes de lavar mecánicamente. Estas manchas son completamente eliminadas por el lavado mecánico.

20 Ejemplo 7.- Este ejemplo muestra la utilización de varios monómeros fluorocalifáticos apropiados para formar unidades estructurales de segmento "F", combinadas para formar segmentos de longitud variable, y unidas a segmentos de polímero previo de longitud diferente.

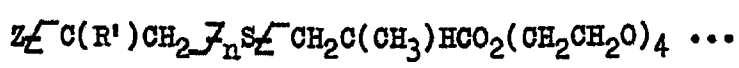
25 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6, se prepara una serie de copolímeros en bloque. Se utilizan dos polímeros previos, ambos basados en una cadena extendida de dimetacrilato de tetrametilén glicol y terminada con H₂S; se prepara un copolímero con un grado medio de polimerización (m) de 9, que corresponde a un peso molecular medio de aproximadamente 3300, y otro con un grado medio de polimerización de aproximadamente 20, que corresponde a un peso molecu-

30

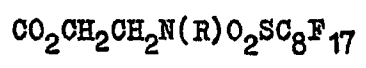
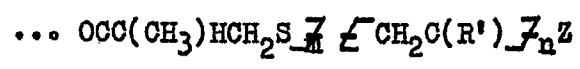
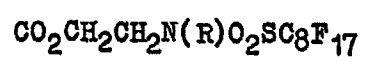


cular medio de aproximadamente 7400.

Una representación gráfica general de esta composición de copolímero en bloque particular es:



5



10

en que n es igual al grado medio de polimerización del segmento "F", m es igual al grado medio de polimerización del segmento "H", R es igual a un radical alcoholo inferior, R' es igual a un átomo de hidrógeno o a un radical alcoholo inferior y Z es tal como se describe anteriormente.

15

Un resumen de los polímeros preparados está dado en la tabla.

20

<u>Polímero</u>	<u>Proporción en peso aproximado F:H</u>	<u>R</u>	<u>R'</u>	<u>n</u>	<u>m</u>
H	1:1	C ₂ H ₅	CH ₃	2,3	9
I	1:1	C ₂ H ₅	CH ₃	5,5	20
J	1:1	C ₃ H ₇	H	2,1	9
K	1:1	C ₂ H ₅	H	2,3	9
L	2:1	C ₂ H ₅	H	5,2	9
M	2:1	C ₂ H ₅	H	11	20
N	1:1	CH ₃	H	2,4	9
O	1:1	CH ₃	H	5	20
P	1:1	CH ₃	CH ₃	5,2	20
Q(*)	1:1	C ₂ H ₅	CH ₃	--	9

30



2 c. 11/15/68

	<u>Polímero</u>	<u>Porcentaje de solución encontrado</u>	<u>Sólidos teóricos</u>	<u>Aspectos de la solución</u>
5	H	22,1	(25)	Transparente (pequeño residuo sólido).
	I	23,7	(25)	Ligeramente turbio (no hay residuo)
	J	20,4	(25)	Transparente (pequeño residuo sólido)
10	K	22,1	(25)	Ligeramente turbio (no hay residuo)
	L	19,7	(20)	Transparente (pequeño residuo)
15	M	19,2	(20)	Ligeramente turbio
	N	17,8	(20)	Transparente cuando esta caliente: gelifica (cristaliza al enfriar)
	O	16,5	(20)	Turbio
20	P	17,8	(20)	Turbio
	Q ^(*)	23,0	(25)	Transparente (pequeño residuo)

25	<u>Polímero</u>	<u>Aspecto de la película de polímero</u>
	H	Transparente, blando a modo de masilla
30	I	El mismo que en A pero algo mas firme.



	<u>Polímero</u>	<u>Aspecto de la película de polímero</u>
	J	Transparente, pegajoso y cauchoide
5	K	Ligeramente turbio, pegajoso, blando y cauchoide
	L	Transparente, ligeramente pegajoso, blando, y a modo de masilla.
10	M	Transparente, blando a modo de masilla.
	N	Transparente, cereo.
	O	Transparente, cereo.
15	P	Ligeramente turbio y cereo
	Q(*)	Transparente, ligeramente pegajoso y blando.

20 (*) El segmento "F" del polímero Q es un copolímero al azar preparado a partir de una mezcla que comprende 95 % en peso del metacrilato fluoroalifático y 5 % de acrilato de butilo.

25 Los polímeros N, M y O son sólidos que tienen un punto de fusión cristalino de aproximadamente 90 a 100° C, determinado por análisis térmico diferencial.--- Estos tres polímeros son disueltos en CH₂CCl₃ por encima de 70° C para el tratamiento de la tela.

30 Las soluciones son diluidas hasta 1 % de sólidos de polímero con CH₂CCl y son impregnadas sobre una tela de poliéster y algodón 50/50 previamente tratada -



con una resina de resistencia a las arrugas y con un catalizador, y son secadas con aire. Las telas tratadas son curadas durante 15 minutos a 166° C. Se obtienen las siguientes propiedades:

	<u>Copolímero en bloque</u>	<u>Inicial</u>		<u>Después de 1 lavado mecánico y secado - por volteo</u>			
		<u>aceite</u>	<u>Pulverización</u>	<u>Aceite</u>	<u>Pulverización</u>	<u>ΔK/S</u>	
5							
10	H	110	80	100	70	0,02	
	I	100	100	80	70	0,03	
	J	110	50	100	50	0,01	
	K	130	50	120	50	0,02	
	L	120	70	110	70	0,02	
	M	120	90	100	80	0,03	
	15	N	130	70	110	70	0,02
		O	110	90	80	80	0,05
		P	100	100	80	70	0,05
Q		110	80	100	70	0,02	
20				<u>Después de 5 lavados mecánicos y secado por volteo</u>			
	H			<u>Aceite</u>	<u>Pulverización</u>		
	I			80	50		
	J			60	70		
	K			80	50		
	L			80	50		
	25	M			80		
		N			90		
		O			80		
P				70			
30	Q			70	50		



Absorción de disolvente (% en peso)

<u>Copolímero</u>	<u>H₂O</u>	<u>CH₃OH</u>	<u>Ciclo-C₆H₁₂</u>
H	1,8	11,9	2,1
J	--	17,0	6,3
K	2,9	19,8	4,6
M	1,5	11,8	--
N	2,8	17,2	4,2
Q	1,6	15,7	3,6

Ejemplo 8. Este ejemplo ilustra la preparación y propiedades de varios copolímeros basados en la combinación de un segmento "H" común con diferentes segmentos "F", que varían en cuanto a la composición, la longitud del segmento "F" (es decir en el grado de polimerización "n"), en la proporción en peso de segmento "F" a segmento "H", y similares.

Se preparan polímeros por la polimerización por adición de monómeros fluorocarbonados en la presencia del polímero previo del ejemplo 1. La reacción es iniciada mediante hidropéroxido de ter-butilo de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, excepto para el T que fué iniciada por luz ultravioleta y benzoina de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 6.

<u>Polímeros</u>	Proporción en peso aproximada F:H n		
R	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH=CH_2$	2:3	2,2
S	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O_2CCH=CH_2$	2:3	2,1
T	$C_7F_{15}CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$	1:1	4,3
U	95% $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH=CH_2$ plus 5% $C_4H_9O_2CCH=CH_2$	1:1	--



V	$C_3F_7CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$	1:1	7,5
W	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)_{11}H_{22}O_2CCH=CH_2$	1:1	2,5

5 Estos copolímeros en bloque son disueltos en CH_2Cl_2 para formar soluciones que contienen 1 % en peso de sólidos polímeros para impregnar telas de poliéster y algodón 50/50 tratadas previamente con resina, -- igual que en el ejemplo 1. Los resultados de ensayos, -- sobre las telas tratadas están resumidos en la tabla siguiente:

10

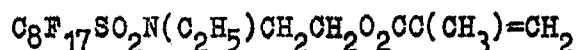
<u>Propiedad</u>	<u>Polímero</u>		
	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
Calificación inicial			
15 Aceite	130	130	100
Pulverización	70	70	70
Después de 5 lavados mecánicos			
20 Aceite	100	110	80
Pulverización	50	50	50
Δ K/S	0,00	0,01	0,04
Absorción de disolvente (% en peso)			
25 Agua	2,1	3,0	2,2
Metanol	18,5	24,0	15,0
Ciclohexano	2,4	5,5	4,8

<u>Propiedad</u>	<u>Polímero</u>		
	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>
Calificación inicial			
30 Aceite	140	90	150

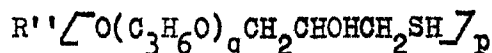


	Pulverización	70	80	70
	Después de 5 lavados mecánicos			
	Aceite	110	80	130
	Pulverización	50	70	50
5	Δ K/S	0,01	0,06	0,04
	Absorción de disolvente (% en peso)			
	Agua	2,2	1,8	2,9
	Metanol	16,2	14,5	18,2
10	Ciclohexano	3,0	2,0	6,5

Ejemplo 9. Este ejemplo ilustra el efecto de hacer reaccionar un segmento "H" común con un monómero fluoroalifático común en proporciones en peso variables, y el efecto de diferentes iniciadores de polimerización sobre una mezcla de reacción dada. El monómero fluoroalifático utilizado es:



El segmento "H" se deriva del poliéter terminado con --tiol, comercialmente disponible, representado por la --fórmula



En que R'' representa un radical orgánico alifático inferior polivalente libre de sustituyentes reactivos con --radicales libres, representa un número con un valor medio de 20 a 25, y p representa un número con un valor medio de 2 a 3. El material está disponible bajo el --nombre comercial "DION Polymercaptan 1002" de Diamond --Alkali Company.



Esta última se emplea en tres proporciones en peso relativas de 2:1, 1:1 y 1:2 con respecto al número fluoroalifático, estando designadas las tandas respectivamente por X, Y y Z. En cada caso se utiliza 0,05% de benzoína basado en el monómero fluoroalifático. Los materiales de partida respectivos son disueltos en CH_2Cl_2 para formar soluciones que contienen aproximadamente 25% en peso de reaccionantes. La exposición a la luz ultravioleta a 75°C se realiza durante 16 horas. En otro experimento designado por AA, se utilizan las mismas proporciones que en la tanda Z, excepto que la benzoína es sustituida por 0,15% de hidróperóxido de ter-butilo, y la mezcla es hecha girar en un baño de agua a 75°C durante 48 horas. Los cuatro polímeros son ensayados sobre tela de poliéster y algodón 50/50, inicialmente y después de 5 lavados mecánicos con secado después del último lavado mecánico, con los resultados mostrados en la tabla:

T A B L A

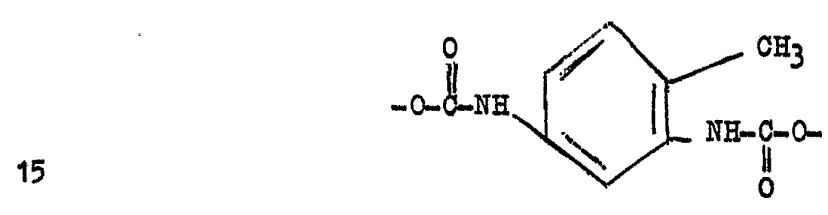
Copolímero en bloque	Calificación inicial		
	<u>Aceite</u>	<u>Pulverización</u>	<u>$\Delta K/S$</u>
X	120	80	0,10
Y	110	80	0,04
Z	100	100	0,08
AA	100	100	0,07

30



	Después de 5 lavados mecánicos		Asociación de disolvente (% en peso)		
	Aceite	Pulverización	H ₂ O	CH ₃ OH	Ciclohexano
	80	50	3,9	50,7	71,3
	80	50	2,7	40,1	50,5
5	80	70	1,8	24,3	29,2
	80	50	1,8	24,3	29,2

Ejemplo 10. Este ejemplo ilustra la preparación y utilización de un copolímero segmentado en el cual la cadena principal es un segmento "F" con el cual están injertados varios segmentos "H" mediante enlaces



Parte I. Un vial de 40ml es cargado con 4'5 g. de metacrilato de N-etil perfluorooctanosulfonamido etilo, 0,5 g. de metacrilato de 2-hidroxi-propilo, - - 0,025 g. de ter-dodecilmercaptano, 0,05 g. de peróxido de benzoílo y 15 g. de benzotrifluoruro. El vial es - purgado con nitrógeno y cerrado. Después es calentado con agitación a 75°C durante 16 horas. El copolímero es aislado por precipitación, es lavado a fondo con me tanol y es secado. Una muestra del polímero muestra - un fuerte máximo de absorción de hidroxilo a 2,8 micras en el infrarrojo.

Parte II. Una mezcla de 10 g. de polioxietilenglicol monometil éter comercial con un peso molecu-



lar medio de aproximadamente 750, 2,32 g. de diisocianato de 2,4-tolueno y 110,9 g. de benzotri-fluoruro, es cargada en un matraz de 250 ml equipado con condensador de reflujo, tubo de entrada de gas, agitador magnético y termómetro. La mezcla de reacción es calentada y agitada bajo una lenta corriente de nitrógeno puro a 60°C durante 20 horas. Al final de este período de tiempo, la valoración muestra 5,06 % de isocianato, correspondiente a un peso equivalente de isocianato de 830. Este material puede estar representado por la fórmula media aproximada



Parte III: Preparación del copolímero de injerto.

Una mezcla de 12,65 g. de solución al 23,7 % del copolímero (90:10) de la parte I (0,002 equivalentes), 17,30 g. (0,002 equivalentes) de una solución al 10 % del producto de reacción de la parte II y 0,008 g. de acetato fenil-mercúrico, es cargada en un matraz de 250 ml equipado con condensador, tubo de entrada de gas, agitador magnético y termómetro. La mezcla de reacción es calentada y agitada bajo una lenta corriente de nitrógeno puro a 80°C durante 16 horas, en cuyo momento no se encuentran grupos isocianato por espectroscopia de infrarrojos.

El copolímero es translúcido y algo céreo en la forma de película colada secada.

El copolímero preparado en la parte I y el copolímero injertado segmentado preparados anteriormente, son aplicados a muestras de sarga de poliéster y



2.53

algodón 50/5 0 y 65/35 previamente tratadas con resina, a partir de una solución al 1% de benzotrifluoruro. - Las muestras tratadas son ensayadas tal como se muestra más abajo.

5	Calificación inicial	Copolímero original		Copolímero injertado	
		50/50	65/35	50/50	65/35
	Aceite	90	90	100	100
	Pulverización	100	100	70	70
	Después de 5 lavados mecánicos				
10	Aceite	60	60	60	50
	Pulverización	80	80	50	50
	Δ K/S	0,61	0,90	0,02	0,11

Ejemplo 11. Este ejemplo ilustra el caso en que el segmento "H" de un copolímero en bloque es por sí mismos un copolímero injertado.

Un copolímero en bloque (5 g.) preparado como en la tanda AA del ejemplo 9, es hecho reaccionar con 0,62 g. de



(a partir del ejemplo 10) y 0,1 g. de acetato fenil-mercurico disueltos en una mezcla de aproximadamente 15 g. de CH_2Cl_2 y 6 g. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ durante 65 horas a 75°C. Después de la reacción, no se pueden observar grupos -NCO en el espectro de infrarrojos del producto y por lo tanto se considera que hay una reacción completa de isocianato y grupos -OH suspendidos del segmento "H" del copolímero en bloque. Cuando se ensayan sobre telas, las propiedades de repulsión son similares a las de la tanda AA, pero se mejora la aptitud para ser limpiada.



Ejemplo 12. Este ejemplo describe la preparación y propiedades de copolímeros en bloque que comprenden un segmento "F" a partir de un monómero fluor_oalifático común :

5 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2O_2C(CH_3) \neq CH_2,$
combinado con varios segmentos "H" basados en Polioxi-
alcoholenglicoles.

Preparación de dibencenosulfonatos de polioxi-
etilen glicol 300. (Preparación de precursor). En un -

10 matraz de fondo redondo de tres bocas de 5 litros equipa-
do con un agitador, termómetro y un embudo de goteo, se
cargan 1.200 g. de polioxietilenglicol anhidro de peso
molecular medio 300, 600 g. de tolueno y 820 g. de tri-
etilamina. Se añade gota a gota un total de 1.433 g.
15 de cloruro de bencenosulfonilo en un período de tres ho-
ras mientras se agita el matraz y se mantiene la tempe-
ratura de reacción a 25°C mediante enfriamiento exter-
no. Después de 24 horas, la mezcla de reacción es fil-
trada para eliminar el clorhidrato de trietilamina pre-
20 cipitado y la torta de filtro es lavada con una pequeña
cantidad de tolueno. El filtrado, combinado es agitado
con 200 g. de NaHCO₃ sólido, y después es filtrado de -
nuevo para eliminar todos los sólidos. El tolueno es -
eliminado por destilación a presión reducida (a 20 mm)
25 a una temperatura máxima de 45°. El rendimiento es de
2.310 g. de dibencenosulfonato de polioxietilenglicol -
300 (equivalente de saponificación 305).

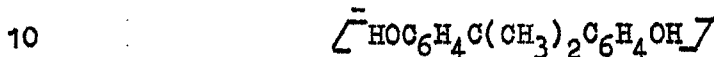
30 Se emplea un procedimiento similar para prepa-
rar dibencenosulfonato de polioxietilenglicol 600 (equi-
valente de saponificación 488), utilizando proporciones



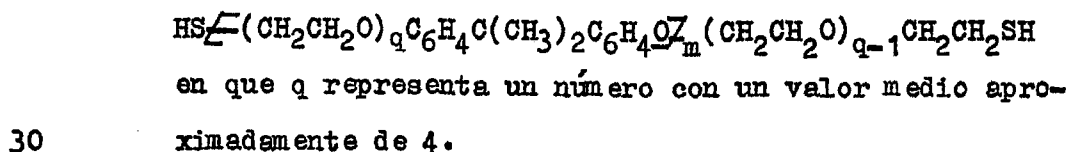
apropiadamente ajustadas de reaccionantes.

Preparación de telómero de polioxietilen glicol 300 y bisfenol A, terminado en sulfhidrilo (polímero previo a):

5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 250 ml, equipado con un agitador, envolvente de caldeo, y embudo de goteo, y condensador, se introducen 30,5 g. de dibencenosulfonato de polioxietilenglicol con un equivalente de saponificación de 305, -- 9,13 g. de bisfenol A.



y 50 ml de alcohol isopropílico. La mezcla de reacción es calentada a reflujo con agitación y se añaden gota a gota, en un período de 1 hora, 15,7 ml de NaOCH₃ -- 5,10 N en CH₃OH. Después que se completa la adición, 15 la mezcla de reacción es calentada a reflujo y agitada durante una hora más. La solución es enfriada hasta -- 5°C y se añaden 10 ml adicionales de la solución de -- NaOCH₃ en CH₃OH. La solución es saturada con H₂S a la presión atmosférica, y después es calentada a reflujo 20 durante una hora más. La solución enfriada es acidificada con 10 ml de HCl concentrado y después es vertida en 200 ml de H₂O. El producto es extraído en 75 ml de cloruro de metileno. El cloruro de metileno es lavado con 10 ml de agua, es secado sobre MgSO₄ y después el 25 disolvente es eliminado bajo presión reducida para dejar un residuo viscoso del telómero con la composición media :





Preparación de polímero previo de polioxi-

etilenglicol 600 y bisfenol A, terminado por sulfhidri-

lo (polímero previo b). En un matraz de fondo redondo

de 250 ml equipado con un agitador, condensador, termó-

5 metro, envolvente de caldeo y embudo de goteo, se intro-

ducen 24,4 g. del éster dibencensulfonato de polioxi-

etilenglicol de peso molecular medio 600. Este éster -

tiene un equivalente de saponificación de 488. En el ma-

traz se cargan 4,56 g. de bisfenol A y 100 ml de iso--

10 propanol. La mezcla de reacción es calentada a reflujo

y es protegida con N₂. Después se añaden por goteo, du-

durante un período de 1 hora, 8,25 ml de NaOCH₃ 4,58 N en

CH₃OH. La mezcla de reacción es calentada a reflujo du-

rante una hora adicional, después es enfriada hasta 5°C.

15 Acto seguido se añaden 5 ml NaOCH₃ en CH₃OH y la solu--

ción es saturada con H₂S. La solución es calentada a -

reflujo durante 3,5 horas.

La solución enfriada es acidificada con 5 ml

de HCl concentrado, es vertida en 230 ml de agua en un

20 embudo separador, y es extraída con 100 ml de cloroformo.

La capa acuosa es extraída nuevamente con 25 ml de

cloroformo. Las capas en cloroformo combinadas son la-

vadas una vez con 25 ml de agua, son separadas y son se-

25 cadas sobre sulfato de magnesio anhidro. La solución -

es concentrada bajo presión reducida para dejar un acei-

te viscoso transparente. El peso equivalente basado en

valoración con sulfhidrilo es 2075. La viscosidad inhe-

rante, medida en una solución en CHCl₃ al 1%, es de - -

0,122. La estructura está representada por:

30 HS-(CH₂CH₂O)_qC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O_z(CH₂CH₂O)_m(CH₂CH₂O)_{q-1}CH₂CH₂SH



en que m representa un número con un valor medio de aproximadamente 4,3, y q representa un número con un valor medio de aproximadamente 13,6.

5 Preparación de polímero previo de uretano de polioxietilenglicol y diisocianato de tolueno terminado por sulfhidrilo. (polímero previo c). En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml equipado con agitador magnético, columna de destilación, termómetro y envolvente de caldeo, se introducen 120 g. de polioxietilenglicol con un peso molecular medio de 600 y 30 ml de tolueno. Acto seguido, se destilan 25 ml de tolueno para eliminar los vestigios de agua. La columna de destilación es cambiada por un condensador de reflujo y se cargan 55 ml de tetrahidrofurano anhidro, 100 mg de acetato fenilmercurico y 3,84 g. de diisocianato de tolueno. La solución es calentada a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno anhidro durante una hora. La solución es enfriada y se añaden 2,0 g. de 1,2-etanoditiol y 0,5 g de trietilamina. Después, la solución es agitada y calentada a reflujo durante una hora adicional bajo N₂ anhidro. La mezcla de reacción es enfriada hasta la temperatura ambiente, y es acidificada con 0,8 ml de HCl concentrado. La mayor parte del tetrahidrofurano es eliminada bajo presión reducida y el residuo es vertido en agua. La fase acuosa es extraída dos veces con partes alicuotas de 50 ml de cloroformo. La fase en cloroformo combinada es lavada dos veces con 20 ml de una solución salmuera saturada, es secada sobre sulfato de magnesio y es concentrada bajo presión reducida para producir un residuo viscoso. El peso - -

10

15

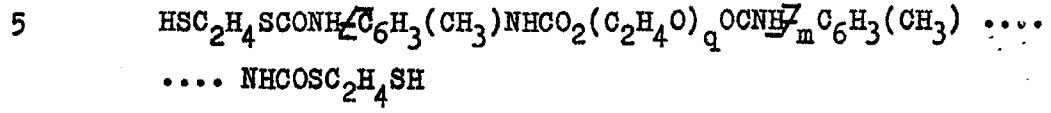
20

25

30



equivalente de sulfhidrilo es de 2.410. La viscosidad inherente es de 0,23, medida en una solución de CHCl₃ al 1 %, a 23°C. La estructura media está representada por la ecuación aproximada:



en que m representa un número con un valor medio de -- aproximadamente 6, y q representa un número con un valor medio de aproximadamente 13,6.

10 Preparación de poliéster de polioxietilenglicol y ácido tereftálico terminado por sulfhidrilo. (Polímero previo D).

En un matraz de 100 ml equipado con agitador columna de destilación y envolvente decaldeo se introducen 12,0 g. de polioxietilenglicol de peso molecular medio de 600 y 50 ml de tolueno. Se eliminan por destilación aproximadamente 10 ml de tolueno para asegurar la sequedad de la mezcla de reacción. La columna de destilación es cambiada por un condensador con un tubo secador y se añaden 4,88 g. de cloruro de tereftaloilo. La mezcla de reacción es calentada a reflujo durante 30 horas hasta que cesa el desprendimiento de HCl.. Después, se añaden 0,75 g. de etanoditiol y la mezcla es calentada a reflujo durante 46 horas hasta que cesa el desprendimiento de HCl. La solución en tolueno transparente es concentrada para formar una resina amarilla clara viscosa de 14,97 g. Esta resina tiene una viscosidad inherente de 0,223 medida en una solución de cloroformo al 1 % a 25,5°C. Tiene un peso equivalente de sulfhidrilo de 3240. La estructura me-

15

20

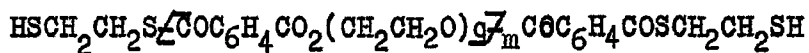
25

30



2

dia puede estar representada por la ecuación aproxima
da:



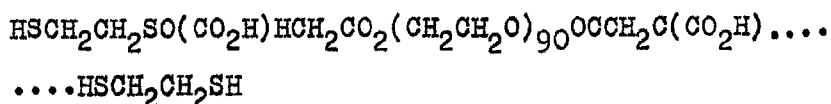
en que m representa un número con un valor medio de --
aproximadamente 8 y q representa un número con un va--
lor medio de aproximadamente 13,6.

Preparación de un polioxietilen glicol 4000
terminado por sulfhidrilo (Polímero previo e). 40 g.

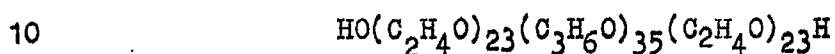
de un polioxietilen glicol comercial de peso molecular
medio de aproximadamente 4000 y 20 ml de tolueno, son
cargados en un matraz de tres bocas de 250 ml equipado
con una agitador, válvula de entrada de gas inerte, y
un condensador. La solución es calentada hasta la tem
peratura de reflujo y el agua que está presente es eli
minada azeotrópicamente. Después de enfriar la solu
ción hasta 80°C, se añaden 1,96 g. de anhídrido malei
co y 0,1 g. de octoato estannoso. Los reaccionantes --
son vueltos a calentar hasta la temperatura de reflujo
y son hechos reaccionar durante 16 horas bajo una at--
mósfera de argón. El producto tiene un índice de áci
do de 28,5 y un espectro de infrarrojos con bandas de
absorción características de polioxietilen glicol ter
minado con anhídrido maleico. Se añaden 1,88 g. de --
1,2-etano-ditiol y 9,3 g. de trietilen-diamina al gli
col terminado con ácido maleico, y se hacen reaccionar
a 70°C durante 16 horas bajo una atmósfera de argón.
El producto tiene un peso equivalente de sulfhidrilo -
2.320 y un espectro de infrarrojos que no muestra nin
guna insaturación oleífica. El polímero previo ante--
rior está representado por la siguiente fórmula media



aproximada:



5 Preparación de un copolímero en bloque de -- polioxialcohilén glicol terminado en dimercaptano (polímero previo f). En un matraz de tres bocas de 500 ml se introducen 58,5 g. de un copolímero en bloque -- comercial de óxido de etileno y óxido de propileno, cuya composición media está representada por la fórmula



y 150 ml de tolueno. Se destilan 100 ml de tolueno para eliminar los vestigios de humedad presentes. Se añaden 100 g. de tetrahidrofurano, 7,95 g. de cloruro de bencenosulfonilo, y 4,51 g. de trietilamina, y los reaccionantes son agitados durante 16 horas a la temperatura ambiente.

15

Después de eliminar la mayor parte del tetrahidrofurano por separación, se añaden 50 ml de agua y el polímero es extraído con diclorometano. La solución del polímero es secada con MgSO_4 anhidro y se elimina el diclorometano por separación en vacío.

20

El dibenceno sulfonato es añadido a 125 ml de metanol que contienen aproximadamente 15 g. de NaSH. La mezcla es calentada a reflujo y se deja que transcurre la reacción a esta temperatura durante 4 horas. La solución en metanol es diluída acto seguido con agua y el polioxialcohilén-éter terminado con SH es extraído con diclorometano. El polímero previo tiene un peso equivalente de sulfhidrilo de 5800. Este alto peso molecular indica que el producto es una mezcla que

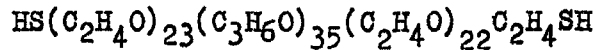
25

30

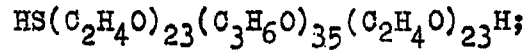


25

contiene, además del dimercaptano:

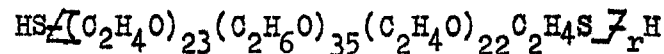


algo de material parcialmente reaccionado:



5

y algo de producto copulado

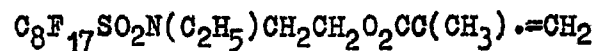


en que r es un número entero con un valor medio de 2 a 3.

Preparación de copolímeros en bloque. Cada

10

uno de los polímeros previos a-f antes descritos es --
utilizado para preparar un copolímero en bloque por --
reacción con un peso igual de



15

y el polímero es utilizado para tratar telas de acuerdo con los procedimientos del ejemplo I, excepto que --
la reacción que comprende el polímero previo c se efectúa en acetona, y la solución resultante es diluída --
con acetona adicional para formar una solución al 1% para impregnación. Los resultados están resumidos en --
la siguiente tabla.

20

25

30



T A B L A

Copolímero en bloque a partir del segmen- to "H"		a		b		
		50/50	65/35	50/50	65/35	
5	<u>Tela</u>					
	Calificación inicial					
	Aceite	120	120	110	110	
	Pulverización	50	50	80	80	
	Después de 5 lavados mecánicos					
10	Aceite	60	90	70	70	
	Pulverización	50	70	50	50	
	$\Delta K/S$	0,07	0,06	0,00	0,05	
	Copolímero en bloque a partir del segmen- to "H"		c		d	
	<u>Tela</u>	50/50	65/35	50/50	65/35	
15	Calificación inicial					
	Aceite	120	120	100	100	
	Pulverización	70	70	70	70	
	Después de 5 lavados mecánicos					
	20	Aceite	90	80	70	80
Pulverización		50	70	50	50	
$\Delta K/S$		0,04	0,14	0,01	0,06	
Copolímero en bloque a partir del segmen- to "H"		e		f		
<u>Tela</u>		50/50	65/35	50/50	65/35	
25	Calificación inicial					
	Aceite	100	100	90	100	
	Pulverización	70	80	80	90	
	Después de 5 lavados mecánicos					
	30	Aceite	80	80	70	70



25

Pulverización	50	50	50	50
Δ K/s	0,04	0,08	0,04	0,12

5 Se cree que el alto peso molecular del segmento "H" del polímero previo e da como resultado una inadecuada recuperación de las propiedades de resistencia a las manchas durante el secado a 60° C. Los datos después del lavado mecánico para la muestra de "e" se obtuvieron después de calentar durante 2 minutos a 166° C - seguido por el secado por volteo usual. Se determina -
10 la absorción de disolvente para el polímero "b" y es de 12,0 % en peso para el agua, de 20,8 % en peso para el metanol y de 3,7 % en peso para el ciclohexano.

15 La muestra del polímero previo "f", como consecuencia del método de preparado del polímero previo, -- comprende una mezcla de copolímeros en bloques que corresponde a la especie de polímero previo presente.

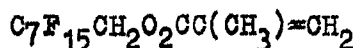
20 Ejemplo 13.- Este ejemplo muestra la preparación y evaluación de un copolímero segmentado que es -- preparado, y subsiguientemente convertido por reacción química en un copolímero segmentado "F" y "H" adaptable espontáneamente.

25 Preparación de copolímero segmentado BB.- Un bloque de poliestireno "vivo" es preparado en un matraz de 3 bocas de 2 l, equipado con agitador, termómetro, embudo de goteo y dispositivos de caldeo y enfriamiento. Se añaden 7,1 ml de solución 2,27N de butil-litio en hexano a 800 ml de tolueno previamente secado y destilado bajo -
30 argón. La solución es calentada hasta 50° C, se añaden gota a gota, durante un período de 45 minutos, 80 g de monómero de estireno, previamente lavado y secado, y se



continúan el calentamiento y la agitación durante 45 minutos adicionales. La solución resultante tiene el color rojo oscuro característico del poliestireno "vivo".

En un segundo matraz se introducen 700ml de -
5 tolueno purificado y 80 g de monómero



10 El contenido es enfriado hasta $-32^{\circ}C$ y se añade la solución de poliestireno "vivo" bajo argón, a la solución de monómero. Se continúa la agitación a $-30^{\circ}C$ durante 30 minutos y después se deja calentar moderadamente el contenido hasta la temperatura ambiente. Se obtiene un rendimiento de 93 % de polímero. El polímero es solu-
15 ble en tetrahidrofurano, tetracloruro de carbono y tricloroetano. Se cuelean a partir de estas soluciones películas quebradizas y completamente transparentes.

Preparación de copolímero segmentado sulfonado en 20 % CC.- A una solución vigorosamente agitada -
20 de 10 g. del copolímero segmentado anterior disueltos en 500 ml. de cloroformo bajo nitrógeno secado se añade una solución de 0,4 ml. de SO_3 líquido disueltos en 100 ml. de cloroformo. Se requieren para la adición ---
aproximadamente 15 minutos. Se agita la mezcla durante una hora adicional, se precipita el polímero por la adición de isopropil éter y se lava dos veces con isopro-
25 pil éter. Se obtienen 8 g. de polímero crudo secado --- con aire, que es purificado adicionalmente por lavado con una mezcla 95:5 de isopropil éter y dimetilformamida. El análisis por valoración con una base normalizada muestra un grado aproximado de sulfonación de 20 %,-
30



es decir está sulfonado aproximadamente 1 anillo aromático de cada 5.

Preparación de copolímeros segmentados sulfonados en 40 % DD.

5 De una manera similar al preparado CC, excepto que se añaden 1,0 ml. de SO₃ líquido disuelto en cloroformo a la solución de copolímero, se prepara un copolímero sulfonado en 40 %. El análisis indica un grado de sulfonación del polímero DD de 42 %, es decir están sulfonados 2 unidades aromáticas de cada 5.

10 Soluciones al 1 % en dimetilformamida y agua de 95:5 son preparadas a partir de cada uno de los tres preparados anteriores y se aplican en un baño de impregnación a una tela previamente tratada con resina. Los resultados de ensayo están indicados en la tabla.

15 TABLA

<u>Polímero</u>	<u>BB</u>		<u>CC</u>		<u>DD</u>	
<u>Tela</u>	<u>50/50</u>	<u>65/35</u>	<u>50/50</u>	<u>65/35</u>	<u>50/50</u>	<u>65/35</u>

Calificación inicial

20	Aceite	90	100	100	100	70	50
	Pulverización	100	100	80	80	70	70
	/ΔK/S	0,40	1,72	0,26	0,58	0,07	0,14

25 Los resultados muestran que el copolímero segmentado no sulfonado (libre de grupos polares) tiene muy mal desprendimiento de manchas, y que el desprendimiento de manchas mejora cuando aumenta la proporción de grupos -SO₃H polares. Las sales de sodio del copolímero segmentado sulfonado produjeron resultados muy similares a los obtenidos a partir de la forma ácida.

30 Ejemplo 14. Este ejemplo ilustra una prepa-



ración en instalación experimental de un copolímero en bloque adaptable espontáneamente.

5 Equipo.-- Para este experimento, se utiliza -- un reactor revestido de vidrio de 22 litros equipado -- con cavidad para termopar, una agitador, un tubo de entrada de gas, una salida de evacuación de fondo, una conexión con un manantial de vacío y una envolvente aislada para calentamiento y enfriamiento.

10 Preparación de polímero previo.-- Los siguientes reaccionantes son cargados en el reactor:

	<u>Partes</u>
Dimetacrilato de tetraetilenglicol	20
Catalizador de trietilenodiamina	0,30
Inhibidor de polimerización de fenotiacida	0,02
15 Sulfuro de hidrógeno	2,55

Tres cuartas partes del sulfuro de hidrógeno son disueltos en los reaccionantes líquidos. Después, la mezcla es calentada hasta 130° C durante aproximadamente 4 horas, hasta que la viscosidad en masa de una muestra llega a 100 centipoises medida a 80° C. Después, se añade el resto del H₂S para convertir los -- grupos vinílicos terminales en mercaptanos terminales. La mezcla es mantenida a 130° C durante 3 horas adicionales. Después el reactor es puesto a vacío a aproximadamente 50 mm de Hg. durante 1 hora. Se disminuye el -- vacío, se añaden 0,13 partes de ácido acético glacial para neutralizar el catalizador de amina, y se continúa la agitación durante 1/2 hora. El producto es evacuado a través de un filtro de cartucho de fieltro. La viscosidad en masa es de 323 centipoises a 80° C y de 7.620

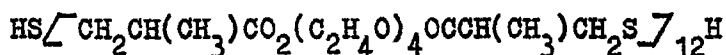
20

25

30



centipoises a 25° C. El producto tiene la siguiente estructura media aproximada:



Preparación del copolímero en bloque. -- El --

5

reactor es cargado con:

	<u>Partes</u>
Producto de polímero previo anterior	6
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O CCH}=\text{CH}_2$	6
10 Disolvente de metil isobutil cetona	24
Iniciador de hidroperóxido de ter-butilo	0,018

15

Se comienza la agitación y el reactor es puesto bajo vacío a aproximadamente 60 mm de Hg, es puesto a presión con nitrógeno anhidro hasta aproximadamente 1.260 mm de Hg y se repite cuatro veces el ciclo de --
 puesta bajo vacío y de purga. Se aplica una presión final de nitrógeno de aproximadamente 860 mm, la carga --
 es calentada hasta 75° C y es mantenida a esta temperatura durante 16 horas. Después la carga es enfriada y
 20 evacuada a través de un filtro.

La solución resultante contiene 30,3 % en peso de sólidos polímeros, correspondiente a un rendimiento de 89,4 % de la teoría.

25

Tratamiento y evaluación de la tela. -- Una --
 porción de la solución de copolímero obtenida anteriormente es diluída adicionalmente con metil isobutil cetona hasta 1 % de sólidos polímeros para preparar un baño de impregnación, y es evaluada de la manera normal --
 con los resultados mostrados en la tabla siguiente:

30



<u>Tela</u>	<u>50/50</u>	<u>65/35</u>
Calificación inicial		
Aceite	130	130
Pulverización	70	70
5		
Después de 5 lavados mecánicos		
Aceite	100	90
Pulverización	50	50
Δ K/s	0,05	0,06
10		
Calificación visual	5	5

Ejemplo 15. Este ejemplo muestra la comparación entre las propiedades de telas que tienen diferentes pesos de flúor aplicado en el radical fluoroalifático, de acuerdo con el invento, comparado con telas tratadas con un polímero previo libre de grupos fluoroalifáticos.

El polímero que contiene grupos fluoroalifáticos es preparado por el procedimiento del ejemplo 14 a partir del acrilato de N-metil perfluorooctano sulfonamidoetilo y el polímero previo preparado como anteriormente utilizando acetato de etilo en calidad de disolvente y tres veces la proporción de catalizador. La solución de polímero resultante es evaporada hasta un contenido de sólidos de aproximadamente 55 % y es emulsificada en agua utilizando $C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3Cl^-$ en calidad de agente emulsificante para dar una emulsión final que contiene 30 partes en peso de sólidos polímeros, 45,5 partes de agua, 24,5 partes de acetato de etilo y 1,5 partes de agente emulsificante. Se prepara una emulsión comparable a partir del polímero previo



solo.

5 Se preparan baños de impregnación a partir de las emulsiones anteriores, igual que en el ejemplo 2C, utilizando el mismo sistema de resina, en el cual las concentraciones de polímero o las concentraciones de polímero previo son hechas variar, y que contienen adicionalmente en cada caso 0,1 % de isooctilfenil polietoxietanol en calidad de agente humectante. La impregnación se efectúa con una presión de apriete de 1,4 Kg/cm² con las concentraciones de polímeros indicadas en la tabla siguiente, para dar aproximadamente una absorción de 50 % de humedad. Las telas tratadas son curadas durante 10 minutos a 166° C. Las telas empleadas son un popelín de color tostado de poliéster y algodón 65/35, una sarga de color dorado de poliéster y algodón 50/50 y un popelín de color gris de poliéster y algodón - - - 15 65/35. Cada una es calificada en cuanto a repulsión de aceite antes y nuevamente después de 5 lavados mecánicos, y en cuanto a la aptitud para ser lavada a partir de manchas de aceite mineral (Nujol) frotadas, también antes y después de 5 lavados mecánicos. Las calificaciones de pulverización son de 60 antes del lavado mecánico y en las muestras de popelín gris tratadas en todas las concentraciones con copolímeros que contienen 20 flúor, y de 0 cuando son tratadas solo con el polímero previo

25

30



Calentamiento con aceite

	Polímero previo:		Después de 5 la
	<u>Concentración 3%</u>	<u>Inicial</u>	<u>vados mecánicos</u>
5	Popelín tostado	75(*)	0
	Sarga	60(*)	0
	Popelín gris	60(*)	0
	Copolímero: Concentración 0,5%		
10	Popelín tostado	115	50
	sarga	110	50
	Popelín gris	110	65
	Concentración 2%		
15	Popelín tostado	120	105
	Sarga	110	105
	Popelín gris	115	105
	Concentración 3%		
20	Popelín tostado	125	110
	Sarga	115	110
	Popelín gris	120	115
	Aptitud para ser limpiada. (Manchas de aceite mineral)		
25	Polímero previo:		Después de 5 la
	<u>Concentración 3%</u>	<u>Inicial</u>	<u>vados mecánicos</u>
	Popelín tostado	3	3,5
	Sarga	2,5	3
30	Popelín gris	3,5	2,5



Copolímer: Concentración 0,5%

Popelín tostado	4,5	3,5
Sarga	4	4
Popelín gris	4,5	3,5

5

Concentración 2%

Popelín tostado	4,5	4
Sarga	4	4
Popelín gris	4,5	4,5

10

Concentración 3%

Popelín tostado	4,5	4
Sarga	5	4,5
Popelín gris	4,5	4,5

15

(*) Valores fugaces debidos al emulsificador que se --
utiliza para aplicar el polímero.

20

Se observará que hay una repulsión de aceite duradera que permanece evidente después de 5 lavados mecánicos, incluso con la menor concentración con la que se aplica el copolímero que contiene flúor. Esta está aproximadamente entre 0,1 y 0,15% de flúor con relación al peso de la tela. La aptitud para ser limpiada es -- significativa aunque no es bien retenida después del lavado mecánico. Con una concentración de 2 % de aplicación de copolímero, ha aumentado la repulsión de aceite y la aptitud para ser limpiada, y resultan duraderas y no aumentadas en gran manera por aumento adicional de la concentración de aplicación.

25

30

Ejemplo 16.- Se prepara una serie de copolímeros a partir de los comonomeros utilizados en el ejem--



5 plo 15, en que se varía el porcentaje de grupos que con-
tienen flúor desde una concentración apenas perceptible
hasta la concentración utilizada en este ejemplo. Es-
tos copolímeros son designados por los porcentajes en -
peso de monómeros que contienen flúor y de polímero pre-
vio tales como 50/50; 30/70; 20/80; 10/90; 5/95; y - -
2/98 y el polímero previo solo que es 0/100. Estos son
preparados esencialmente por el mismo procedimiento que
en el ejemplo 15 y son aplicados en solución de acetato
10 de etilo en una concentración tal que se absorben 0,4 g
de copolímero por 100 g de tela en muestras del popelín
tostado utilizado en el ejemplo 15, pero previamente -
tratadas con un acabo de resistencia a las arrugas, sin
curado. Este tratamiento comprende aplicar a la tela -
15 una solución acuosa con 11 % de contenido de sólidos -
del acabado comercial utilizado en el ejemplo 1 anterior,
que también contiene 1,5 % de nitrato de zinc en cali-
dad de catalizador. Hay una absorción de humedad de 50
% en peso (presión de apriete 9Kg). Las muestras son
20 secadas a 70° C durante 10 minutos. Después de la apli-
cación de los copolímeros (o polímeros previos) que -
contienen flúor, las muestras son secadas i calentadas
adicionalmente a 166° C durante 10 minutos para curar -
el tratamiento con resina.

25 Algunos de los anteriores copolímeros son ca-
racterizados con respecto a las propiedades oleófilas -
externas e internas y propiedades afines tal como se --
muestra en la siguiente tabla. Los valores para los co-
polímeros 30/70 y 20/80 son intermedios.

30



		<u>Copolímero</u>				
		<u>50/50</u>	<u>10/90</u>	<u>5/95</u>	<u>2/98</u>	<u>0/100</u>
Porcentaje en peso de absorción a 23°C						
5	Agua	2,8	4,8	4,9	5,8	--
	Metanol	17,2	33,7	33,33	33,33	--
	Ciclohexano	4,2	6,7	6,5	6,4	--
Angulo de contacto a 23°C						
Inicial en aire						
10	Agua(π)	110	115	118	110	30
	Hexadecano	82	92	87	67	50
	Hexadecano bajo agua	112	125	128	135	98
Después de secar en aire						
15	Agua(π)	112	120	123	110	90
	Hexadecano	78	80	82	58	50
(π) Va lor instantáneo medido lo más rápidamente posible.						
20	Muestras del anterior popelín tostado tratado con resina son preparadas tal como se indica anteriormente de manera que se depositen 0,4 % en peso de polímero sobre la tela. Además, con un contenido muy bajo de flúor en los copolímeros, y en el caso del polímero previo, se efectúan también aplicaciones con una concentración quintuple, es decir de 2 g. de polímero por 100 g. de tela, o 2 %. Los ensayos sobre popelín de "lavar y poner" están tabulados seguidamente. El peso de flúor es calculado basandose en 50 % de flúor en acrilato de N-metilperfluorooctano sulfonamido etilo. El valor es					
25						
30	en realidad ligeramente más alto. El valor también es					



tá expresado en forma de porcentaje.

	<u>Copolímero</u>	<u>% de polímero</u>	<u>% de fluor</u>	<u>Inicial</u>	
				<u>Aceite</u>	<u>Pulverización</u>
5	50/50	0,4	0,1	135	60
	30/70	0,4	0,06	135	50
	20/80	0,4	0,04	130	50
	10/90	0,4	0,02	110	60
	10/90	2	0,10	150	60
10	5/95	0,4	0,01	0	50
	5/95	2	0,05	130	60
	2/98	0,4	0,004	0	0
	2/98	2	0,02	70	50
	0/100	0,4	--	0	0
	0/100	2	--	0	0

15

	<u>Copolímero</u>	<u>Después de 5 lavados mecánicos Aceite</u>	<u>Aptitud para ser limpia da de aceite mineral Inicial</u>	<u>Después de 5 lavados mecá nicos.</u>
20	50/50	95	4,5	4,5
	30/70	80	4,5	4,5
	20/80	70	4,5	4,5
	10/90	80	4	3,5
	10/90	140	5	5
	5/95	0	3,5	3
25	5/95	110	5	5
	2/98	0	3	3
	2/98	60	4,5	4
	0/100	0	2	2,5
	0/100	0	3	3

30



El efecto anti-penetración de manchas oleosas se observa incluso con las menores concentraciones de flúor aplicados, es decir de 0,004 a 0,01 %. Asi, se observará que se obtienen efectos visibles cuando la cantidad de copolímero que contiene flúor proporciona al menos 0,004 % de flúor en la forma de radicales fluoroalifáticos, y preferiblemente de 0,01 % de flúor en la tela. Los resultados más preferidos se obtienen cuando se dispone sobre la tela al menos 0,02 % de flúor.

Ejemplo 17.-- Copolímeros segmentados en los que unos grupos alcohol-polialcoholenoxi están injertados sobre una cadena principal de carbono, son preparados copolimerizando los acrilatos (incluyendo metacrilatos) con monómeros vinílicos que contienen grupos fluoroalifáticos apropiados, por ejemplo el acrilato utilizado en los ejemplos 14 y 16 anteriores. Alcoholpolialcoholenoxialcoholes apropiados están disponibles comercialmente bajo el nombre registrado Carbowax y son convertidos en los acrilatos por una esterificación catalizada con ácido. Otros polímeros de injerto están mostrados en el ejemplo 10.

Preparación del acrilato.-- Un matraz de vidrio apropiado equipado con condensador y agitador mecánico es cargado con 100 partes de polietilenglicol monometil éter con peso molecular aproximadamente de 700, 12 partes de ácido acrílico, 80 partes de tolueno y 0,05 partes de fenotiacina en calidad de inhibidor de polimerización. Se comienzan la agitación y el calentamiento se añaden 1,5 partes de ácido sulfúrico a la solución -



calentada a reflujo y se recoge agua. La solución ca-
liente es decolorada con carbón, es enfriada, es alcali-
nizada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y es filtrada. Se añaden 0,01 --
partes adicionales de fenotiazina y después se elimina
5 el tolueno bajo presión reducida para dejar el acrilato
en forma de un residuo viscoso. El equivalente de
saponificación es de 745. La espectroscopia de infra-
rojos indica la presencia de grupos éster de acrilato
y la ausencia de grupos hidroxilo.

10 Otros acrilatos y metacrilatos se preparan --
por el mismo procedimiento general.

Preparación de copolímeros.-- Una botella ta-
pada con tapón roscado es cargada con 60 partes de acri-
lato de N-metil perfluorooctano-sulfonamido-etilo, 50
15 partes del acrilato de metilpolietilenoxietilo antes --
preparado, 0,5 partes de peróxido de benzóilo y 223 --
partes de acetato de etilo y, después de purgar con ni-
trógeno libre de oxígeno, es cerrada y agitada durante
16 horas a 75°C . La conversión es de aproximadamente
20 95 %.

Se prepara una serie de copolímeros a partir
de los mismos reaccionantes en solución en acetato de
etilo variando las proporciones, y son designados por
sus proporciones (como en el ejemplo 16). Son aisla-
dos a partir de soluciones y sus propiedades son deter-
25 minadas como en el ejemplo 16.

30



Absorción en porcentaje en peso a 23°C

Copolímero	H ₂ O	CH ₃ OH	c-C ₆ H ₁₂
90/10	7,4	12,3	1,7
80/120	14,8	18,4	1,9
70/30	--	--	--
65/35	--	26,8	1,6
50/50	35,6	44,4	3,3
30/70	46,8	59,1	4,1

10

Copolímero	Angulo de contacto a 23°C				
	Inicial en aire		Después de secado en aire		
	Agua ***	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₆ H ₃₄ agua	Agua ***	C ₁₆ H ₃₄
90/10	114	80	73**	114	78
80/120	113	80	78**	112	76
70/30	112	79	130	114	77
65/35	112	79	145	112	76
50/50	112	80	160	115	76
30/70	112	79	180	114	74

15

20

(*) Este está por debajo del valor crítico a causa de que el polímero es cristalino a 23°C. Por encima del punto de fusión, el valor es superior a 90°C. Véase el ejemplo 4E.

25

(**) Valor instantáneo medido lo más rápidamente posible.

30

Estos copolímeros son aplicados a muestras de una sarga alargada de color tostado de poliéster y algodón 50/50, previamente tratada con una resina resistente a las arrugas tal como en el ejemplo 16 anterior, y después son curados. La concentración de aplicación se



escoge de manera que proporciona 0,4 g. de polímero por 100 g. de tela. Además de serlo en cuanto a la aptitud de ser limpiadas de manchas de aceite mineral (abreviado AM), las muestras son ensayadas en cuanto a aptitud para ser limpiadas de un tónico de cabello oleoso (abreviado TC) y de aceite usado de cárter de automóvil o aceite de motor sucio (abreviado AMS). Este último es un ensayo especialmente severo; los valores reales varían a causa de que no es posible una normalización del aceite de motor sucio.

Copolímero	% de fluoroso bre tela	Repulsión		
		Acetite	Inicial Pulverización	Después de 5 lavados mecánicos Acetite
90/10	0,18	105	90	70
80/20	0,16	120	95	95
70/30	0,14	125	70	95
65/35	0,13	120	70	95
60/40	0,12	110	60	50
50/50	0,10	110	60	50
30/70	0,06	100	50	0

Copolímero	Aptitud para ser limpiada		
	AM	AMS	TC
90/10	4	1,5	4
80/20	5	2,5	4
70/30	5	4,5	4,5
65/35	5*	4,5	5*
60/40	4,5	4	5
50/50	4,5	4	5
30/70	5	4	5



(*) Los mismos valores se obtienen después de lavar mecánicamente cinco veces, secar y volver a manchar.

Ejemplo 18. Este ejemplo ilustra el efecto de las longitudes de segmentos en los copolímeros híbridos. Se preparan dos copolímeros híbridos como en el ejemplo 17 utilizando el mismo monómero fluorocarbónico y un acrilato de polietilenglicolmetil éter de peso molecular aproximadamente 350 (longitud de cadena corta) y un metacrilato de un metil éter de cadena larga de peso molecular de aproximadamente 5000. Aunque las proporciones en peso de los respectivos segmentos "H" en los copolímeros no son las mismas (70%) las proporciones molares respectivas de los copolímeros en la mezcla de reacción varían suficientemente para dar segmentos "F" substanciales en el polímero que contiene el segmento de polietilén glicol de más alto peso molecular.

Los dos copolímeros son aplicados a telas tratadas con resinas, utilizadas en los ejemplos 16 y 17 (sarga alargada de poliéster y algodón de 50/50 de color tostado, y popelín de poliéster y algodón 65/35 de color tostado) y son ensayados, con los siguientes resultados:



	<u>Copolímero</u>	<u>Calificación inicial en</u>		
		<u>Aceite</u>	<u>Pulverización</u>	
	Acrilato 350			
	Sarga	70		0
5	Popelín	85		0
	Metacrilato 5000			
	Sarga	110		60
	Popelín	100		50
10	<u>Después de 5 lavados mecánicos</u>	<u>Aptitud para ser limpiadas</u>		
	<u>Acsite</u>	<u>A M</u>	<u>A M S</u>	<u>T G</u>
	0	5	4,5	5
	0	4	3	4,5
15	75	4,5	3,5	4,5
	50	4	3	4,5

20 Se observará que las telas tratadas son susceptibles de ser limpiadas con facilidad aunque la calificación de aceite en uno de los casos no es alta después de lavar mecánicamente.

25 Ejemplo 19.- Un polietilenglicol de un peso molecular medio de aproximadamente 3000 es convertido en el dimetacrilato eliminando de manera azeotrópica el agua en un período de 8 a 10 horas, desde una mezcla de reacción, agitada con reflujo bajo nitrógeno, de 54 kg del glicol, 31,5 kg de tolueno, 3,2 kg del ácido metacrílico, 16 g. de fenotiazina y 570 g. de ácido sulfúrico. Después el tolueno es eliminado y su residuo

30



es disuelto en tricloroetileno, Después de neutralizar con 2,3 kg. de hidróxido de calcio y filtrar utilizando 2,3 kg de ácido de filtración, el filtrado es concentrado hasta dejar residuo, a 10 mm de Hg de presión y 60°C, es colado en una bandeja y es dejado solidificar. El equivalente de saponificación es de 1700, correspondiendo a un peso molecular medio de aproximadamente 3.400, calculado en forma de dimetacrilato.

Se prepara un copolímero 60/40 en solución en 61 kg de acetato de etilo a partir de 12 kg de acrilato de N-metilperfluorooctanosulfonamido-etilo, 8,2 kg del anterior éster y 429 g de n-octilmercaptano utilizando 153 g de azobisisobutironitrilo en calidad de iniciador. Se mantienen el calentamiento y la agitación a 70°C durante 16 horas y después la solución es filtrada a través de un filtro de 25 micras. Hay una conversión en polímero de aproximadamente 90 %.

El polímero absorbe 39,2 % de agua, 38,8 % de metanol y 1,7 % de ciclohexano a 23°C. El ángulo de contacto de hexadecano bajo agua es de 180° y en aire es de 79° y de 76° respectivamente antes y después de humectar. Los ángulos de contacto instantáneos, iniciales y después de secar, de agua en aire son de 118 y 112°.

Las telas tratadas con resina (sarga alargada de color tostada y popelín tostado) utilizadas en los ejemplos 16 y 17 son impregnadas con solución de acetato de etilo de este polímero de manera que hay una aplicación de 0,4 g de polímero por 100 g de tela, lo que proporciona aproximadamente 0,12 g de flúor combina



do por 100 g de tela. Los resultados de los ensayos -
muestran:

		<u>Sarga</u>	<u>Popelín</u>
	Calificación inicial		
5	Aceite	125	130
	Pulverización	60	60
	Calificación después de 5 lavados mecánicos y secado		
10	Aceite	70	90
	Aptitud para ser limpiado		
	Inicial		
	de aceite mineral	5	4,5
	de aceite de motor sucio	5	3,5
15	de tónico de cabello	4	5
	Después de 5 lavados mecánicos y secado		
	de aceite mineral	5	5
	de tónico de cabello	5	4,5

20 Ejemplo 20.- Se preparan copolímeros híbridos a partir de acrilato de N-propilperfluorooctanosulfonamidoetilo y de acrilato de 2-hidroxipropilo en las proporciones en peso de 70/30 y 50/50 que corresponden a proporciones molares aproximadas de 1:2 y 1:5 respectivamente. El procedimiento utilizado consiste en cargar un total de 56 g de los dos monómeros, en las proporciones en peso indicadas, en una botella tapada con tapón roscado de 500 ml, con 84 g de acetona, 0,08 g de ter-dodecil mercaptano y 0,112 g de azobisisobutironitrilo. El aire de la botella es desplazado por ni-

25

30



trógeno y la botella es tapada y agitada durante 24 horas a 55° C. La conversión es mayor del 90 %.

Los copolímeros son impregnados sobre la ser ga alargada de color tostado tratada con resina utilizada en los ejemplos anteriores hasta la misma concentración de 0,4 % en peso, y son ensayados. La caracterización de los polímeros y la de las telas tratadas - está resumida en la siguiente tabla.

	Angulos de contacto en aire a 23°C	<u>70/30</u>	<u>50/50</u>
10	Inicial		
	Agua	120	111
	Hexadecano	71	70
	Después de humectar y secar		
15	Agua	115	111
	Hexadecano	65	65
	----Hexadecano bajo agua	137	145
	Calificación inicial		
	Aceite	80	70
20	Pulverización	60	75
	Calificación después de 5 lavados mecánicos y secado		
	De aceite	80	70
	Aptitud para ser limpiada		
25	De aceite mineral	5	5
	De aceite de motor sucio	4	3
	De tónico de cabello	5	5

La aptitud para ser limpiada es retenida después del ciclo de lavado mecánico cuando las telas son



manchadas y evaluadas de nuevo.

Ejemplo 21.- Este ejemplo ilustra la manera en la que se pueden tolerar grupos oleófilos en copolímeros en una extensión limitada. Los copolímeros se preparan a partir de acrilato de N-metilperfluorooctanosulfonamidoetilo y acrilato de 2-hidroxipropilo en la proporción peso de 3:1 (proporción molar 2:3) en la que hay una proporción de unidades adicionales de acrilato de alcoholilo no sustituido, de manera que las proporciones en peso son de 3:1:1. Los acrilatos de alcoholilo no sustituidos utilizados son acrilato de etilo (dando proporciones molares aproximadas de 2:3:4) y acrilato de octadecilo (proporciones molares aproximadas de 2:3:1.2). Los procedimientos son los utilizados en el ejemplo 20 anterior, y los polímeros son aplicados a sarga alargada de color tostado tratada con resina tal como se describe aquí. La caracterización de los polímeros y la de la tela acabada están resumidas seguidamente. En cada caso, el polímero proporciona aproximadamente 0,12 % de flúor sobre la tela acabada.

		<u>Copolímero de acrilato de etilo</u>	<u>Copolímero de acrilato de octadecilo</u>
25	% de absorción a 23°C		
	Agua	2,7	2,4
	Metanol	23,9	10,4
	Ciclohexano	3,2	37,0

Angulo de contacto en aire a 23°C

30 Inicial



	Agua	111	110
	Hexadecano	70	75
	Después de humectar y secar		
5	Agua	110	110
	Hexadecano	64	64
	Hexadecano bajo agua	120	120
	Calificación inicial		
	Aceite	90	95
10	Pulverización	70	75
	Después de 5 lavados mecánicos		
	Aceite	80	70
	Aptitud para ser limpiada		
15	De aceite mineral	4,5	2,5
	De tónico de cabello	4	3

20 Se observará que la presencia de grupos octadecilo en el segundo copolímero crea propiedades oleófilas internas de manera que el copolímero no es susceptible de ser limpiado incluso con la misma composición -- global que el anterior. El grado de oleofilicidad superficial del segundo copolímero es relativamente alta.

25 Ejemplo 22. Este ejemplo ilustra un copolímero híbrido en que los grupos fluoroalifáticos están ramificados como resultado de la utilización de 1,3-bis (N-metilperfluorooctanosulfonamido) propanol-2 en calidad de segmento "F" previamente formado, y el polietilenglicol de peso molecular de aproximadamente 600 se utiliza para proporcionar segmentos "H" previamente formados. Los segmentos son unidos por la utilización de diisocianato de tolueno para formar un tetrauretano.

30



Un matraz es cargado con 54,1 g del anterior propanol sustituido y 400 ml de tolueno. La carga es calentada y el tolueno es destilado para eliminar agua. Al matraz se añaden entonces 0,35 g de acetato fenil-

5 mercúrico en calidad de catalizador y 8,7 g de diisocianato de tolueno y la solución en reflujo es agitada durante 4 horas. A la solución se añaden 15,6 g del polietilen glicol y se continúan el calentamiento y la agitación durante 2 horas adicionales. El copolímero

10 precipita cuando la mezcla de reacción es enfriada. Esta es separada y secada bajo vacío a 45° C. Absorbe 14,3 % de agua, 13,8 % de metanol y 1,7 % de ciclohexano. Los ángulos de contacto en aire son inicialmente de 112° para el agua y de 72° para el hexadecano y,

15 después de humectar y secar, son de 112° para el agua y de 67° para el hexadecano. El ángulo para hexadecano bajo agua es de 97°.

El copolímero es impregnado sobre la sarga alargada tostada tratada con resina de los ejemplos anteriores, hasta 0,4 % en peso y la tela acabada es calificada. Inicialmente, la calificación de aceite es de 130 y la calificación de pulverización es de 60. Después de 5 lavados mecánicos y de secado, la calificación de aceite es de 100. La aptitud para ser lim-

20 piada tanto de aceite mineral como de tónico de cabello es inicialmente de 4, y después de 5 lavados mecánicos las calificaciones son respectivamente de 5 y 3,5.

Ejemplo 23.- Un copolímero híbrido que tiene grupos fluoroalifáticos terminales únicos es preparado

30



5 esencialmente por la reacción utilizada en el ejemplo 22 utilizando N-metilperfluorooctanosulfonamidoetanol, polietilenglicol de peso molecular 400, y diisocianato de tolueno. El copolímero precipita y es secado como anteriormente. Absorbe 21,9 % de agua, 23,2 : de metanol y 0,7 % de ciclohexano. Los ángulos de contacto - en aire son inicialmente de 101° para el agua, de 55° para el hexadecano, y son los mismos después de humectar y secar. El ángulo para el hexadecano bajo agua -
10 es de 110°.

El copolímero es impregnado sobre una sarga alargada de color tostado tratada con resina como en el ejemplo 22 y la tela acabada es calificada. Inicialmente la calificación de aceite es de 110 y la calificación de pulverización es de 50, después de 5 lavados mecánicos y de secar, la calificación de aceite es de 80. La aptitud para ser limpiada de aceite mineral es de 4, inicialmente y después de 5 lavados mecánicos.
15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 9 de febrero de 1967 bajo el número 614.925 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
20

25

3-0



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado porque se aplica a dicha tela, y se seca sobre la misma, un copolímero híbrido que es oleófobo en el aire y que comprende grupos fluoroalifáticos en cantidades suficientes para dar oleofobicidad neta y grupos hidrófilos en cantidades suficientes para dar propiedades hidrófilas en medio acuoso.

10

15

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un copolímero híbrido que contiene flúor, el cual en medio acuoso es hidrófilo y tiene una oleofobicidad neta.

20

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un copolímero híbrido que es oleófobo en el aire y que comprende grupos fluoroalifáticos y grupos hidrófilos en cantidades suficientes para dar propiedades oleófobas netas e hidrófilas en medio acuoso.

25

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado



de telas, especialmente de telas que comprende fibras y/o
tratamientos con resina que activan las propiedades oleó-
filas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado
por el hecho de aplicar como recubrimiento un polímero
que comprende un segmento hidrófilo y un segmento que
contiene radicales alifáticos fluorados, siendo dicho
polímero reversiblemente adaptable de manera espontánea
a las condiciones del ambiente que aparecen durante un
ciclo de lavado mecánico y de secado, de manera que sea
hidrófobo y oleófobo en aire e hidrófilo y oleófobo en
agua.

5.- Un procedimiento para contrarrestar las pro-
piedades oleófilas durante el lavado de telas, especial-
mente de telas que comprende fibras y/o tratamientos con
resina que activan las propiedades oleófilas bajo condi-
ciones de lavado mecánico, caracterizado además por que
el polímero de acuerdo con la reivindicación 4 es amorfo
y no vítreo a una temperatura por debajo de la máxima al-
canzada durante un ciclo de lavado mecánico y secado.

6.- Un procedimiento para contrarrestar las pro-
piedades oleófilas durante el lavado de telas, especial-
mente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos
con resina que activan las propiedades oleófilas bajo con-
diciones de lavado mecánico, caracterizado además porque
en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 4 los
segmentos que contienen radicales alifáticos fluorados
comprenden un promedio de dos o más grupos pendientes
que terminan en grupos fluoroalifáticos de 3 a aproxima-
damente 20 átomos de carbono.

7.- Un procedimiento para contrarrestar las pro-



5 propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, al menos 1% en peso del mismo es flúor ligado presente en los radicales alifáticos fluorados.

10 8.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, la temperatura de transición vítrea de los segmentos "F" que
15 contienen radicales alifáticos fluorados no es superior a 130°C.

20 9.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, los segmentos hidrófilos comprenden pluralidades de unidades estructurales orgánicas, conteniendo cada uno un grupo sol-
25 vatable y la estructura necesaria para conectar dichas unidades estructurales.

30 10.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condi-



ciones de lavado mecánico, caracterizado además porque el copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, tiene una autoadaptabilidad mejorada por heteroátomos dispersados entre la estructura de cadena interna del mismo.

5

11.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 10, las cadenas de segmentos hidrófilos son esencialmente lineales y están interrumpidas por heteroátomos.

10

15

12.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 11, los segmentos hidrófilos comprenden copolímeros de un monómero diinsaturado y un ditiol.

20

25

13.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado mecánico, caracterizado además porque en el copolímero de acuerdo con la reivindicación 12, el monómero diinsaturado es dimetacrilato de tetraetilenglicol y el ditiol es sulfuro de hidrógeno.

30

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el



lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado por el hecho de aplicar un copolímero revestible, reversiblemente autoadaptable, compuesto por (A) unidades estructurales que contienen radicales fluoralifáticos hidrófobas y oleofobas unidas entre ellas en grupos de un promedio de al menos dos unidades estructurales que forman segmentos "F", (B) unidades estructurales hidrófilas que poseen grupos polares y ligadas conjuntamente en grupos que forman segmentos "H", y (C) radicales ligadores interpuestos en la estructura de dicho polímero que conectan a dichos segmentos "F" y a dichos segmentos "H".

15.- Un procedimiento según la reivindicación 1 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado por el hecho de que las telas incorporan la combinación que desprende las manchas y susceptible de ser lavada y que comprende un substrato poroso y un recubrimiento sobre el mismo de un substrato poroso recubierto con un polímero adaptable espontáneamente de manera reversible, insoluble en agua.

16.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado además porque el polímero



de acuerdo con la reivindicación 15 tiene una temperatura máxima de transición vítrea inferior a aproximadamente 130°C y comprende segmentos que contienen radicales hidrofílicos y fluoroalifáticos, estando caracterizada la combinación de dicho polímero y el substrato poroso por ser hidrófoba y oleófoba en aire e hidrófila y oleófoba en agua, de manera que se puedan eliminar las manchas por lavado desde la misma y se pueda restaurar la propiedad hidrófoba por secado.

10 17.- Un procedimiento para hacer una tela repelente de manera duradera al aceite y al agua y adicionalmente susceptible de ser lavada de manera duradera para la eliminación de manchas, caracterizado por la operación de aplicar a dicha tela, por medios convenientes, un material polimérico adaptable espontáneamente de manera reversible que tiene una temperatura vítrea máxima por debajo de aproximadamente 130°C que consiste esencialmente en una combinación química que comprende segmentos que tienen primeras unidades estructurales que comprenden grupos fluoroalifáticos y segundas unidades estructurales de carácter esencialmente hidrófilo.

15 18.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que la tela está provista adicionalmente de características de resistencia al arrugamiento.

20 19.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que la tela está compuesta esencialmente por fibras naturales.

25 20.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que la tela es una mezcla de fibras naturales y sintéticas.



21.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que la tela está compuesta esencialmente por fibras sintéticas.

5 22.- Un procedimiento según la reivindicación 15 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado porque un material textil que comprende de 0 a 100%
10 de fibras de algodón y de 100 a 0% de fibras de poliéster se combina con un copolímero híbrido que comprende grupos fluorocarbonílicos y grupos hidrófilos en cantidad suficiente para dar oleofobicidad neta e hidrofobicidad en medio acuoso y se somete a un tratamiento de acabado con resina,
15 particularmente un tratamiento con resina de resistencia al arrugamiento.

23.- Un procedimiento según la reivindicación 15 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden
20 fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado porque a un material textil que comprende fibras se incorpora un copolímero híbrido, comprendiendo dicho copolímero híbrido grupos alifáticos fluorados que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones atmosféricas y, adicionalmente, grupos hidrófilos en cantidad suficiente para crear
25 propiedades hidrófilas en medio acuoso.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 15 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras
30

15 RE



5 y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado porque a un material textil que comprende fibras que tienden a las propiedades oleófilas se incorpora un copolímero híbrido, comprendiendo dicho copolímero híbrido (I) grupos alifáticos fluorados que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones atmosféricas y (II) grupos hidrófilos en cantidad suficiente para crear propiedades hidrófilas en medio acuoso.

10 25.- Un procedimiento según la reivindicación 15 para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas, especialmente de telas que comprenden fibras y/o tratamientos con resina que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones de lavado, caracterizado porque a un material textil que comprende fibras se incorpora, resina de resistencia al arrugamiento generalmente oleófila y copolímero híbrido, comprendiendo dicho copolímero híbrido (I) grupos alifáticos fluorados que activan las propiedades oleófilas bajo condiciones atmosféricas y (II) grupos hidrófilos en cantidad suficiente para proporcionar propiedades hidrófilas en medio acuoso.

20 26.- Un procedimiento para contrarrestar las propiedades oleófilas durante el lavado de telas.

25



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ciento diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

P.A.

11.2.69

..BDG/.

3502372



FIG. 1

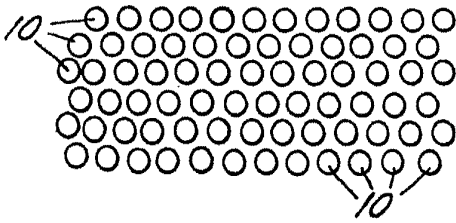


FIG. 2

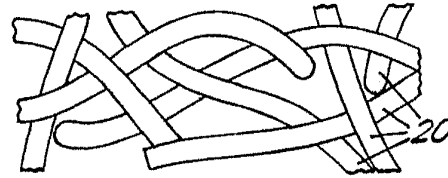


FIG. 3

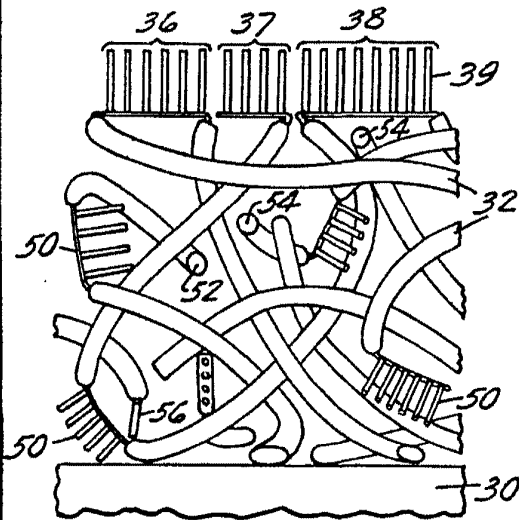


FIG. 4

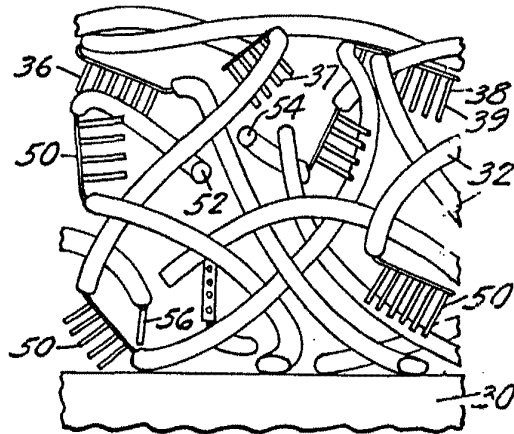
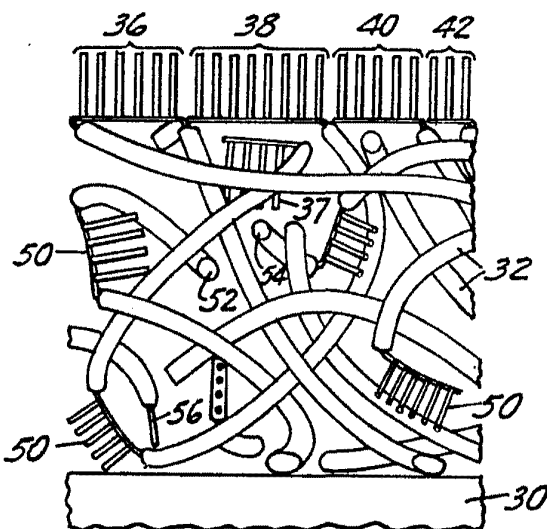


FIG. 5



Alfred J. Elzabek
C. E. Foster