



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 080**

51 Int. Cl.:
D21H 17/56 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03716552 .9**
96 Fecha de presentación : **12.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1495186**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54 Título: **Agente de encolado acuoso y oleoso/grasoso para el tratamiento de materiales celulósicos.**

30 Prioridad: **12.04.2002 US 121880**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2011

73 Titular/es: **HERCULES INCORPORATED**
1313 N. Market Street Hercules Plaza
Wilmington, Delaware 19894-0001, US

72 Inventor/es: **Bottorff, Kyle**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 080 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente de encolado acuoso y oleoso/grasoso para el tratamiento de materiales celulósicos

5 **Campo de la invención**

Esta invención se relaciona a una mejora en el encolado acuoso y oleoso/grasoso de materiales celulósicos, especialmente productos de papel. En particular, la invención se relaciona a una poliamina seleccionada que se sustituye con celulosa reactiva y grupos de fluorocarbono.

10

Antecedentes de la invención

Existe una necesidad bastante sentida para un químico eficiente o compuestos poliméricos que puedan impartir ambas propiedades de encolado acuoso y oleoso/grasoso al papel. Muchos grados de papel requieren tanto resistencia al aceite/grasa como resistencia al agua. Los químicos comercialmente disponibles que se dicen proporcionan ambas propiedades de encolado acuoso y oleoso/grasoso no son de hecho agentes de encolado acuoso eficientes. Un agente de encolado acuoso separado debe agregarse junto con el agente de encolado oleoso cuando se desean elevados niveles de resistencia acuosa y oleosa/grasosa. Los agentes de encolado acuoso y oleoso/grasoso con frecuencia tienen un impacto negativo en cada rendimiento del otro, de manera que cuando se desean ambas propiedades de encolado acuoso y oleoso/grasoso, niveles más elevados de cada uno se requieren en relación a cuando únicamente una de las propiedades es necesaria.

Una discusión general de encolado oleoso y acuoso de materiales aparece en el artículo, "Waterproofing and Water/Oil Repellency," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1984, Volumen 24, página 442. En particular, existe una discusión del uso de mediciones de ángulo de contacto para juzgar el grado de humectación o repelencia de un líquido en una superficie sólida plana. En las páginas 448 y 458 existe una discusión de usos de químicos de fluorocarbono para mejorar la repelencia.

Los materiales que contienen segmentos de perfluorocarbono se han utilizado por mucho tiempo para impartir propiedades repelentes de aceite y grasa a una amplia variedad de sustratos, incluyendo materiales celulósicos tales como textiles y papel (por ejemplo, Encolado con fluoroquímicos, R.D. Howells, 1997 Sizing Short Course, Nashville, TN, Apr. 14-16, TAPPI Press, Atlanta). Los químicos sustituidos con perfluoroalquilo poseen energías superficiales libres extremadamente bajas, que las hace particularmente efectivas para repeler materiales de energía superficial baja tales como aceite y grasa, evitando así tinción de la superficie del sustrato o dispersión del aceite o grasa sobre la superficie del sustrato. Para que estos materiales funcionen efectivamente y sin perjudicar el proceso de fabricación de papel y textil, deben generar espuma mínima, sin depósito en el equipo de fabricación, y retenerse efectivamente y distribuirse uniformemente en el sustrato. Para aplicaciones comerciales prácticas, deben también formar dispersiones estables. Algunos ejemplos de aplicaciones de uso final incluyen bolsas y cajas para alimentos para mascotas, empaques de comida rápida, cajas para pizzas, envolturas de dulces, papel sin carbón, empaque para alimentos grasos en general, cartón moldeado para placas de papel, etc., alfombras, tapicería y otras aplicaciones textiles y artículos de piel.

Las condiciones de fabricación de papel requieren que cualquier aditivo químico, tal como un agente de encolado, deba ser fácilmente dispersable en agua en su forma nítida, o fácilmente convertible en una emulsión dispersable en agua de dispersión acuosa estable. Existen dos formas físicas de agentes de encolado en sistemas de suministro acuoso: disolver o dispersar sales iónicas y dispersiones o emulsiones de material particulado o aceites. Los agentes de encolado en forma particulada deben ser sólidos de fusión baja, partículas de tamaño muy pequeño (submicras), o líquidos a tal grado que el material se dispersará a través de todo el papel cuando se calienta en la sección secadora de una máquina de papel.

Cuando el agente de encolado se agrega a la lechada en pulpa (adición interna) ésta debe adherirse a la pulpa o no se retendrá en el papel. Esto puede lograrse por medio de atracciones de carga opuestas entre la pulpa y el tamaño y por entrampado físico de partículas de tamaño durante la formación de la tela.

Aunque existen compuestos descritos que reclaman para proporcionar encolado oleoso/grasoso y acuoso la mayoría son menos efectivos contra aceites calientes e inefectivos cuando se exponen al agua caliente. El rendimiento de tecnologías existentes se limita por la temperatura del aceite/grasa con el papel que entra en contacto. La repelencia del papel desciende considerablemente ya que la temperatura oleosa/grasosa se incrementa lo cual limita las aplicaciones de los sustratos tratados con agentes de encolado oleoso/grasoso que pueden utilizarse económicamente.

Para evaluar completamente los agentes de encolados oleosos/grasoso y acuosos, deben utilizarse procedimientos de prueba de gran extensión. La prueba de tamizado más predominante es la TAPPI T559 pm-96 o la así llamada prueba Kit. Una Prueba Kit de rango extendido se utilizó para desarrollar/entender esta invención. Aún cuando la prueba únicamente mide el componente no polar de energía superficial, ésta puede ser útil como una prueba rápida para verificar los niveles de tratamiento después que la selección del tipo de agente de encolado fluoroquímico y

65

método de aplicación se ha determinado.

Se requiere la correlación al rendimiento de uso final real. En general, es importante igualar el líquido de prueba a la naturaleza del fluido que debe controlarse para evitar la tinción. Además del fluido, para una buena prueba de un agente de encolado, la temperatura y otras condiciones ambientales también necesitan simular el uso final del papel. De este modo, muchas pruebas fueron utilizadas para evaluar y desarrollar un entendimiento total de los compuestos y polímeros descritos por esta invención.

Aunque los productos comerciales y productos descritos en la literatura, especialmente la literatura de la patente, con frecuencia proporciona encolado oleoso, ninguno de estos compuestos/polímeros tiene la combinación de encolado acuoso eficiente y oleoso/grasoso eficiente sobre rangos de temperatura requeridos para un alcance de aplicaciones comerciales. Ninguno cumple el criterio de rendimiento logrado por esta invención.

Los polímeros de poliaminoácidos sustituidos con propiloxi de perfluoro-alquilo y perfluoroalquilo-yodo o poliaminoácidos sustituidos con poli-R_F-fluoroalquilo se describen en la Patente Norteamericana 6,156,222. Aunque esta referencia enseña el uso de estos compuestos en papel aislante a la grasa, ninguno de estos compuestos tienen la funcionalidad del fragmento de reacción de epihalohidrina o epiorganosulfonato, y de este modo la reticulación resultante y capacidad reactiva de celulosa.

En la Publicación Internacional No. WO 90/02110, Szonyi describe un compuesto amino perfluoroalquilado, que se ha aducido con epiclorhidrina. Existen únicamente dos nitrógenos en estos compuestos diamino perfluoroalquilados. En todos los ejemplos y revisiones a las reivindicaciones en el archivo de aplicación Szonyi describe el nitrógeno al cual el epi reacciona como terciario, que no permitiría la formación del grupo 3-hidroxiacetidinio. La publicación de Szonyi no describe el átomo de nitrógeno secundario requerido para la invención descrita en la presente para la formación del grupo 3-hidroxiacetidinio.

En la Publicación Internacional No. WO 00/43438 el poliaminoácido sustituido con perfluoroalquilo que consiste de oligómeros/copolímeros de ácido diaminocarboxílico alifático - que tiene 3 a 10 átomos de carbono que contienen al menos dos grupos perfluoroalquilo unidos a los átomos de nitrógeno a través de un grupo de enlace se describen. Las características esenciales son la limitación de dos grupos amino por unidad monomérica y que fueron un grupo ácido carboxílico pendiente, que está en la estructura química del aminoácido.

Un compuesto de fluoro amina-amida epoxidado se enseña en la Patente de Gran Bretaña N° 1,214,528. Una característica clave de este compuesto es que en la estructura existe un enlace de amida y no existe el grupo hidrofílico que deba estabilizar una dispersión acuosa.

De este modo, a pesar de esfuerzos para producir un material que proporcione tanto encolado oleoso/grasoso eficiente como encolado acuoso eficiente a productos celulósicos, estos esfuerzos han dado únicamente parcialmente la combinación del encolado necesario. La invención descrita en la presente es especialmente útil cuando el papel tratado debe soportar ambientes de aceite/grasa caliente y/o agua caliente.

Compendio de la invención

Un agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso para materiales celulósicos que comprende unidades que están repetidas a partir de una poliamina con al menos 3 átomos de nitrógeno en cada unidad monomérica recurrente en donde los grupos amino se sustituyen parcial o completamente por:

a. un grupo reactivo de celulosa que se forma por la reacción de la poliamina y al menos un químico reactivo que se selecciona del grupo que consiste de epi halohidrina, epi organosulfonatos y oxiranos, en donde la reactividad celulósica se presenta después de la reacción con la poliamina o se forma por reactivación subsecuente;

b. un grupo fluoroquímico oleofóbico e hidrofóbico, que se sustituye con una cadena alquilo que tiene un grupo hidrofílico;

en donde adicionalmente, el grupo reactivo con celulosa retícula los grupos poliamino y el peso molecular M_w del agente es 10.000 a 35.000.000 Daltons como se mide por Cromatografía de Exclusión de apresto en relación con un estándar de poli(metilmetacrilato) .

La presente invención proporciona además un proceso para la preparación de agentes de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso, dispersiones acuosas de tal papel tratado con tal y los procesos para tratar papel con el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso.

Además, los materiales celulósicos, que se han tratado con los compuestos del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso de esta invención, exhiben agua mejorada, repelencia a la tierra y aceite caliente y aceite/grasa. Las soluciones/dispersiones de los polímeros del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso de la invención tienen la ventaja que suministran rendimiento eficiente sobre

un amplio rango de pH operativo, dureza y temperatura.

Descripción detallada de la invención

5 Se ha encontrado sorprendentemente que un agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso para materiales celulósicos se ha encontrado el cual ofrece tanto encolado oleoso/grasoso y acuoso. Es además sorprendente que tan bien estos agentes trabajan bajo condiciones de aceite caliente y agua caliente. La clave de estas invenciones es la presencia de una poliamina con al menos 3 átomos de nitrógeno en cada unidad monomérica recurrente en donde los grupos amino se sustituyen parcial o completamente por:

10 a. un grupo reactivo celulósico que se forma por la reacción de la poliamina y al menos un químico reactivo tal como epihalohidrina, epiorganosulfonatos y oxiranos en donde la reactividad celulósica se presenta después de la reacción con la poliamina o se forma por reactivación subsecuente;

15 b. un grupo fluoroquímico oleofóbico e hidrofóbico, el cual se sustituye con una cadena alquilo que tiene un grupo hidrofílico, en donde la porción fluoroquímica del grupo fluoroquímico se caracteriza además, como un radical orgánico monovalente, perfluorado, de alquilo o alqueno, lineal, ramificado o cíclico que tiene tres a veinte átomos de carbono fluorados, que pueden interrumpirse por oxígeno divalente o átomos de azufre;

20 en donde adicionalmente, el grupo reactivo celulósico retícula entre grupos poliamino;

y el peso molecular del agente es 10.000 a 35.000.000 Daltons.

25 Aunque no se quiera estar unido por teoría, se cree que el rendimiento excelente observado cuando se utilizan materiales de la invención actual resulta de tener varias características estructurales clave en la misma molécula. La clave para el rendimiento es la combinación en una estructura molecular con las siguientes características clave;

30 la poliamina que es la unidad monomérica de repetición que va a sustituirse por sustituyentes reactivos celulósicos y funcionalidad, sustituyentes fluorados (véase R_F en la Estructura III) , que cuando se toman juntos conducen a tres importantes funciones de capacidad de reticulación (combinación de amina y funcionalidad reactiva celulósica), peso molecular elevado (polimérico), y funcionalidad compatible acuosa.

35 **Funcionalidad de Poliamina:** La poliamina suministra la obstrucción molecular hasta que otros componentes esenciales puedan ensamblarse. La funcionalidad de la poliamina permite a diferentes moléculas de la invención reticularse entre sí para formar la estructura polimérica y para reaccionar en la superficie del sustrato, bloqueando la invención en lugar sobre el sustrato. Cuando los nitrógenos se sustituyen con cuatro grupos, estos tienen un carácter catiónico que ayuda en la compatibilidad y sustentividad acuosa de la invención a las fibras negativamente cargadas.

40 **Reactividad Celulósica:** La reactividad celulósica resulta a partir de la reacción de la poliamina o la poliamina sustituida fluorada con un químico reactivo que puede reaccionar con los nitrógenos de la poliamina y retener ya sea la reactividad celulósica o puede reactivarse. Las epihalohidrinan son ejemplos de este tipo de reactividad en donde el haluro puede desplazarse por la amina, conduciendo atrás de un 3-hidroxiacetidinio y/o epóxido reactivo.

45 **Grupos Fluorados:** Los grupos fluorados deben presentarse y se cree que se orientan apropiadamente para reducir la tensión superficial al punto en que el aceite y la grasa no humedecerán o teñirán el material tratado con la invención.

50 **Capacidad de Reticulación:** Los grupos reactivos celulósicos pueden también reticular los nitrógenos de la misma poliamina o diferentes poliaminas. En el último caso, esta reacción intermolecular conduce a polímeros de peso molecular elevado requeridos para esta invención.

55 **Polimérica:** La naturaleza polimérica de la estructura de la invención hace esto más fácil para diferentes moléculas de la invención para alcanzar uno al otro, y reticular en/alrededor del sustrato celulósico. El peso molecular elevado que el polímero proporciona también proporciona más baja volatilidad que las sustancias moleculares bajas. La volatilidad baja mantiene el agente de encolado oleoso/grasoso y acuoso a partir de la vaporización de la superficie del sustrato o la reorientación en la superficie cuando se calienta. El tamaño más grande de un material polimérico también lo mantiene en la superficie del sustrato tratado en donde éste puede permanecer efectivo, en lugar de penetrar en el interior del sustrato.

60 **Funcionalidad hidrofílica:** El grupo hidrofílico proporciona interacción molecular crítica con agua, que resulta en una dispersión acuosa estable. El grupo funcional hidroxilo es una forma del grupo hidrofílico. El grupo funcional hidroxilo sirve para hacer la invención más dispersable en agua y/o más compatible con agua. La compatibilidad acuosa evita la necesidad de utilizar solventes orgánicos, que puedan proporcionar peligros ambientales, a la salud y flamabilidad también como agregar costo de adición al sistema de suministro. Otra funcionalidad compatible con agua tal como ácidos carboxílicos, sales carboxílicas, poliéteres, y tioles puede proporcionar el grupo hidrofílico. Aunque no se una

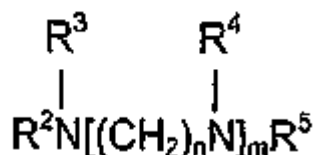
por teoría, se cree que este grupo hidrofílico proporciona la estabilidad y/o dispersabilidad del producto en un sistema acuoso. Un sistema de suministro acuoso se prefiere para materiales que contienen celulosa.

5 Otra fuente de funcionalidad hidrofílica es la naturaleza catiónica que algunos de los nitrógenos de poliamina pueden asumir si tienen 4 sustituyentes y son catiónicos.

Para todas las estructuras químicas las letras minúsculas y números enteros representan la sustitución molar, relaciones molares y otras designaciones químicas.

10 **Discusión de las estructuras químicas**

La poliamina esencial para el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso tiene la estructura química mostrada en la Estructura I.



Estructura I

15 $n = 1 - 6,$
 $m = 2 - 1.000,$
 $R^2, R^3, R^5 = H, -(CH_2)_{1-4}H, -(CH_2CH_2O)_{1-10}H, -CH_2CH(OH)CH_3, -CH(CH_3)CH_2OH, -CH_2CO_2-$ Met⁺ (Met = metal del grupo 1 ó 2),
 20 $R^4 = H, -(CH_2)_{1-4}H, -(CH_2CH_2O)_{1-10}H, -CH_2CH(OH)CH_3, -CH(CH_3)CH_2OH, -CH_2CO_2-$ Met⁺ (Met = metal del grupo 1 ó 2), $-(CH_2)_{1-6}NH_2, 1,0 (R_2) 0,1,2,$

en donde al menos dos de R^2, R^3, R^4 o R^5 son H, y
 en donde cualquiera de los dos R^2, R^4 y R^5 podrían ser la
 25 misma cadena carbono

Estructura I: La Poliamina

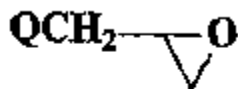
30 Ejemplos de las poliaminas incluyen polialquilendiaminas tales como dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilpentamina, dihexametilentriamina, y sus derivados alquilados y/o ramificados. Estos incluyen polialquilendiaminas que contienen grupos aminos primarios, secundarios y terciarios. Aparentemente, los grupos amino proporcionan los centros de reacción para los compuestos reactivos perfluoro y celulosa y permite al grupo hidrofílico sustituirse en la cadena amino.

35 Las poliaminas pueden describirse además como teniendo un peso molecular de 75 a 32,000 Daltons con al menos 3 átomos de nitrógeno en cada unidad monomérica y se prefiere que al menos uno de los átomos de nitrógeno sea secundario y los átomos de nitrógeno se sustituyan parcial o completamente por el fluorocarbono y el grupo precursor reactivo celulósico. El peso molecular es un peso molecular calculado con base en los grupos amina de repetición.
 40

El grupo reactivo celulósico resulta de la reacción de los nitrógenos en la poliamina con químicos reactivos que se utilizan con frecuencia para preparar químicos para la industria papelera. Estos químicos reactivos celulósicos tienen dos modos de reacción, 1.) para formar una unión a otra molécula orgánica, en este caso la poliamina y 2.) para conducir a reaccionar en el papel o la pulpa durante el proceso de fabricación de papel. Los químicos reactivos se seleccionan del grupo que consiste de epihalohidrina, epiorganosulfonatos y oxiranos. Para el propósito de la invención estos químicos reactivos también serán llamados "precursores del grupo reactivo celulósico".
 45

Los precursores del grupo reactivo celulósico deben hacerse reaccionar con la poliamina de manera que la característica de reactividad celulósica se retiene, o se regenera a través de la reacción subsecuente a la reacción entre la poliamina sustituida con fluorocarbono y el precursor del grupo reactivo celulósico. Si el grupo epihalohidrina o epiorganosulfonato ha reaccionado con la poliamina para formar una halohidrina, una reactivación base por conversión de esta halohidrina a 3-hidroxiacetidinio y/o epóxido es un ejemplo de reactivación del grupo reactivo celulósico.
 50

Los precursores del grupo reactivo celulósico preferidos son epihalohidrinatos o epiorganosulfonatos como se describe en la Estructura II.
 55



Estructura II



Estructura II: Químico Reactivo Preferido

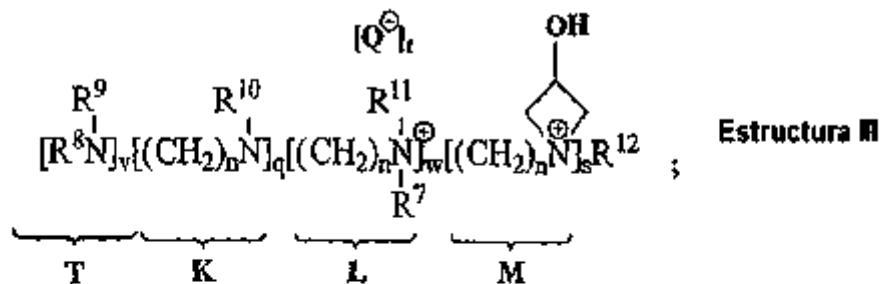
5 El material reactivo celulósico une el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y el encolado acuoso a, y/o alrededor del material que contiene celulosa con fuerzas basadas en asociaciones físicas covalentes y otras uniones tales como fuerzas Van der Waals.

10 La funcionalidad reactiva celulósica puede también proporcionar un medio para reticularse entre grupos amina a partir de la misma cadena poliamino o de otra cadena poliamino y sustituyentes en los grupos amina. Cuando la reticulación entre las cadenas poliamino ocurre, los incrementos de peso molecular resultan en un material dispersable en agua polimérico.

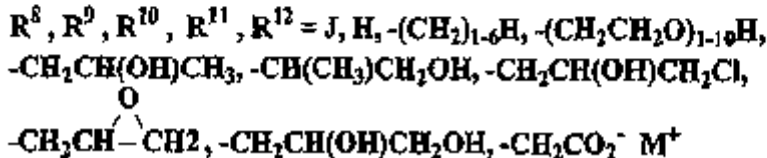
15 La porción fluoroquímica (R_F) del grupo fluoroquímico se caracteriza como un radical orgánico monovalente, perfluorado, de alquilo o alquenilo, lineal, ramificado o cíclico que tiene tres a veinte átomos de carbono fluorados, que pueden interrumpirse por oxígeno divalente o átomos de azufre.

20 El grupo fluoroquímico se caracteriza además como teniendo una estructura de carbono con cada radical R_F que es idéntico o diferente de los otros radicales R_F y tiene un componente amino-reactivo. Esta clase de fluoroquímico de radicales orgánicos en donde un porcentaje grande de átomos de hidrógeno se reemplaza por átomos de flúor proporciona un segmento que proporciona energía superficial baja para el agente de encolado. Normalmente, la masa de la porción fluoroquímica de este grupo es 30-80% de flúor.

25 Una forma estructural química preferida del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso se muestra en la Estructura III.

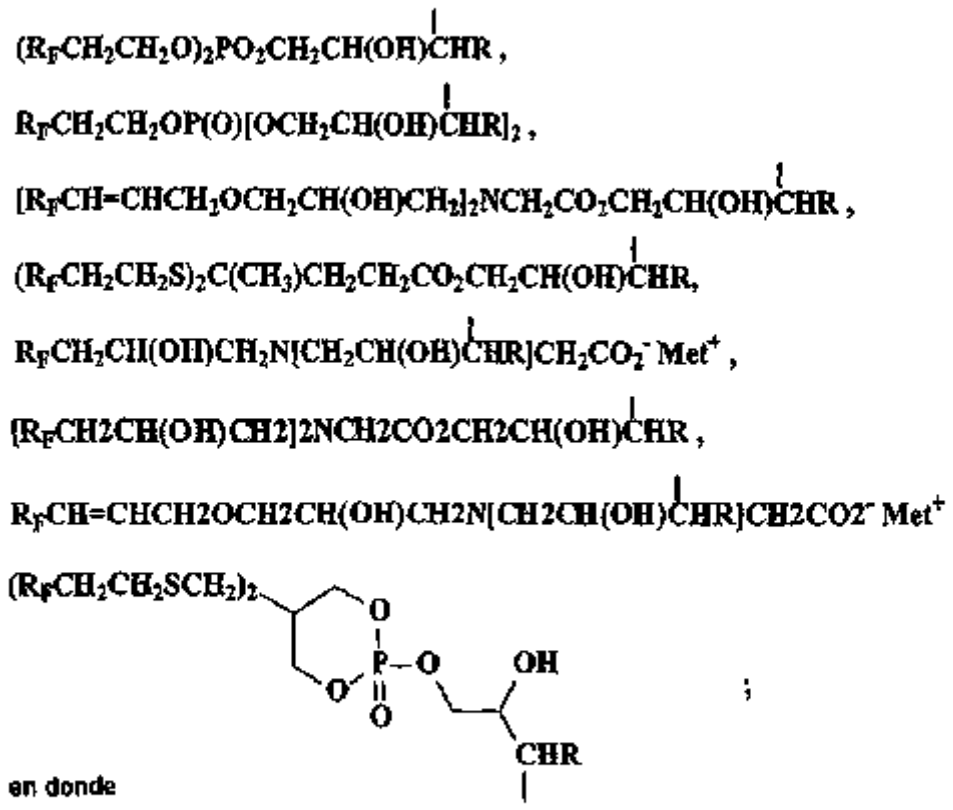
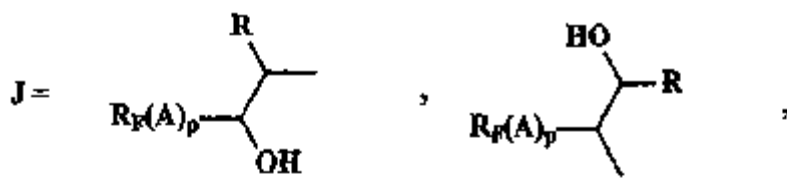


en donde



30 (M = metal del grupo 1 ó 2), -(CH₂)₁₋₆NH_{2,1,0}(R⁸)_{0,1,2}, en donde cualquiera de los dos de R⁸, R¹⁰, R¹¹ o R¹² podría ser la misma cadena de carbono,

R⁷ = H, -CH₂CH(OH)CH₂, que puede reticularse al nitrógeno en K o L o M en un fluoro (hidroxi) alquilo diferente, polialquilamino halohidrina u órganosulfonato, en donde al menos uno de R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² deben ser un fluoroquímico como se observa por J, y J se selecciona de



en donde

- A = $-(\text{CH}_2)_{1-9}$, $-\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_{1-9}\text{BCH}_2^-]$, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{1-9}\text{BCH}_2^-$, $-(\text{CH}_2)_{1-11}\text{BCH}_2^-$, $-(\text{CH}_2)_{1-2}\text{B}(\text{CH}_2)_{1-10}\text{BCH}_2^-$, where B = O, CO₂, CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, OCH₂CO₂, OCH₂CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, S, SO₂, SCH₂CO₂, C(O)S, SCH₂C₂O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, S[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, S(O)NR', C(S)NR', S(O)NR'CH₂CH₂O, C(O)NR', OCH₂C(O)NR', OPO₃, NR', SCH₂C(O)NR', -N(R)CH₂CO₂, donde R' = H, (CH₂)₁₋₆;
- R = H, $-(\text{CH}_2)_{1-6}\text{H}$;
- R_F = F(CF₂)₄₋₁₈, CF₃CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅, CF₃CF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅, H(CF₂)₄₋₁₈, HCF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅, HCF₂CF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅,

radicales cicloperfluoroalquilo de la fórmula $C_zF_{(2z-1)}$ en donde z es un número entero que tiene un valor de 4-6 inclusive;

n, p, q, s, t, v, y w son números enteros, $P = 0, 1$, $n = 1-6$,

$v+q+w+s = 3-1000$, q, w, s cada uno puede ser cero, $t = w + s$,

5 $Q = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3C_6H_4SO_2^-, CH_3SO_2^-$,

y K, L y M son distribuidos aleatoriamente junto a la poliamina y T es una amina en el final de la cadena poliamina.

Estructura III: Estructura preferida del agente de encolado oleoso/grasoso y acuoso;

10 La estructura preferida del agente puede llamarse perfluoro(hidroxi)alquilo, alquilpoliamino halohidrina o polímero órganosulfonato y se muestra en la Estructura III. Tiene los siguientes componentes:

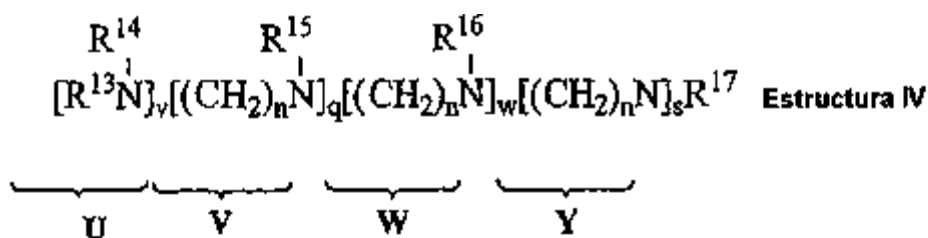
La poliamina se hace de grupos K, L y M aleatoriamente distribuidos y el grupo T terminal y se muestra en la Estructura III.

15 el grupo reactivo celulósico es $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ y/o R^7 ,

el grupo fluoroquímico es J con J sustituido con la poliamina que surge como R^8, R^9, R^{10}, R^{11} y/o R^{12} ,

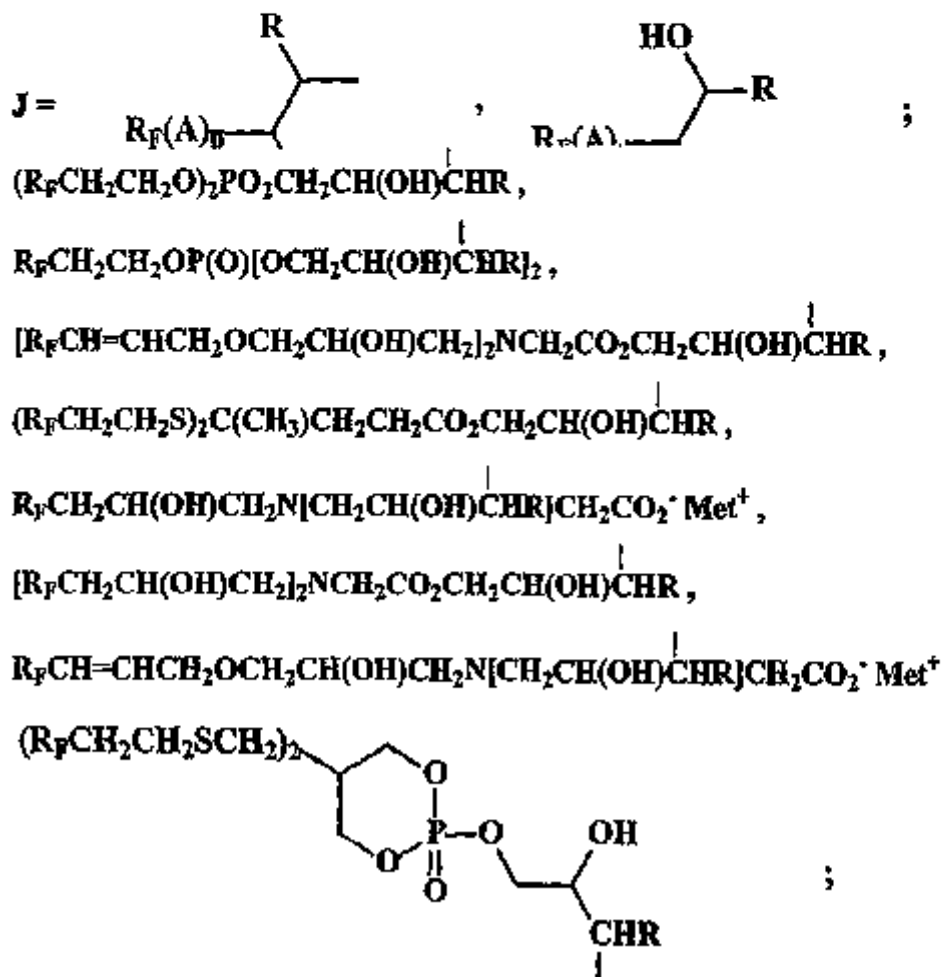
el grupo hidrofílico puede ser la funcionalidad hidroxilo en la subestructura J.

20 La combinación de los grupos K, L y M y el grupo T mostrados en la Estructura III se derivan de la poliamina. Los grupos K, L y M se distribuyen aleatoriamente junto a la cadena poliamina. La subestructura de poliamina se describe también en la Estructura IV, la Poliamina con Sustitución Fluorocarbono, como grupos V, W, Y y U.



$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} = J, H, -(CH_2)_{1-6}H, -(CH_2CH_2O)_{1-10}H,$
 $-CH_2CH(OH)CH_3, -CH(CH_3)CH_2OH, -CH_2CO_2^- M^+$
 (M = metal del grupo 1 ó 2), $-(CH_2)_{1-6}NH_{2,1,0}(R^{13})_{0,1,2},$

en donde cualesquiera dos de R^{13}, R^{15}, R^{16} o R^{17} podrían ser la misma cadena carbono, y J se selecciona de



en donde

- 5 $R_F = F(CF_2)_{4-18}, CF_3CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}, CF_3CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}, H(CF_2)_{4-18}, HCF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}, HCF_2CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}$ los radicales cicloperfluoroalquilo de la fórmula $C_zF_{(2z-1)}$ en donde z es un número entero que tiene un valor de 4-6 inclusive;

$R = H, -(CH_2)_{1-6}H;$

n, q, s, v y w son números enteros,

$n = 1 - 6,$

5 $v + q + w + s = 3 - 1000$

q, w, s cada uno puede ser cero

y V, W e Y se distribuyen aleatoriamente junto con la poliamina sustituido con fluoroquímicos y U es una amina en el final de la cadena poliamina.

10 Estructura IV: Poliamina con Sustitución del Grupo Fluoroquímico

Las poliaminas incluyen polialquileniminas, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, dihexametilentriamina, y sus derivados alquilados y/o ramificados. Esto incluiría grupos aminos primarios, secundarios y terciarios que contiene polialquileniminas. Aparentemente, el grupo amino proporciona los centros de reacción para los precursores del componente reactivo celulósico y fluoroquímico y permite al grupo hidrofílico sustituirse en la cadena poliamino.

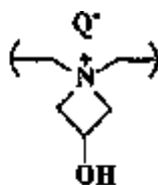
15

Algunos ejemplos de las poliaminas más preferidos incluyen dietilentriamina, trietilentetraamina, y tetraetilenpentamina.

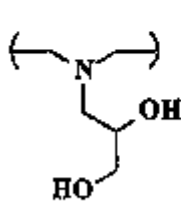
20 El precursor del grupo reactivo celulósico es un químico reactivo seleccionado de la lista que consiste de epihalohidrinas, epiorganosulfonatos y oxiranos.

25 El precursor del grupo reactivo celulósico preferido son epihalohidrinas o epiorganosulfonatos descritos en la Estructura II.

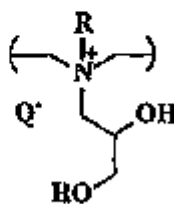
El precursor del grupo reactivo celulósico aún más preferido es epiclorhidrina. Las epihalohidrinas se refieren con frecuencia como "epi" y esta abreviatura se utiliza en esta descripción de la invención.



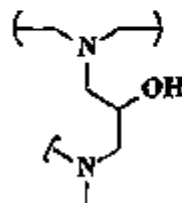
3-Hidroxiacetidinio



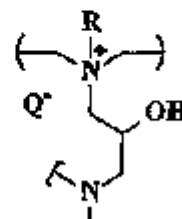
Glicol Terciario



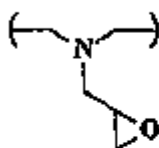
Glicol de Amonio Cuaternario (R = alquil)



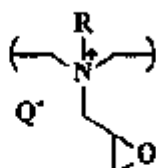
Reticulación de Amina Terciaria



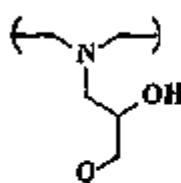
Reticulación de Amonio Cuaternario (R = alquil)



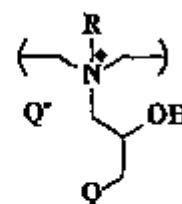
Epóxido Terciario



Epóxido de Amonio Cuaternario (R = alquil)



Amino Terciario halo(o Organo-sulfonato)hidrin



Amonio Cuaternario Halo(o Organo-sulfonato)hidrin (R = alquil)

Estructura VI y Análogos

- 5 Si el grupo reactivo celulósico se deriva de epihalohidrina o epiorganosulfonatos (Estructura II), entonces el producto de la reacción con la poliamina sustituido con fluorocarbono puede tomar muchas formas como se muestra en El esquema que muestra la Estructura VI y los Análogos de Reacción.

10 Aunque la mayoría de las formas mostradas en la Estructura VI y los Análogos de Reacción se cree que reaccionan con celulosa y/u otros átomos de nitrógeno de las poliaminas, el formalismo estructural de 3-hidroxiacetidinio o la estructura epóxido son probablemente los más reactivos con celulosa. Adicionalmente, son también los más reactivos con nitrógenos a partir de diferentes poliaminas que conducen a reticulación. El 3-hidroxiacetidinio o el epóxido pueden también hacerse reaccionar con nitrógenos a partir de la misma molécula para crear reticulación intramolecular. Cada una de las formas estructurales tiene reactividad variable a la celulosa y reactividad inter o intramolecular con aminas para producir reticulación. La presencia del 3-hidroxiacetidinio se ha comprobado por análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear, mientras que el epóxido no se presenta con base en la espectroscopia. Sin embargo, el epóxido podría ser un intermediario de corta duración debido a su reactividad elevada.

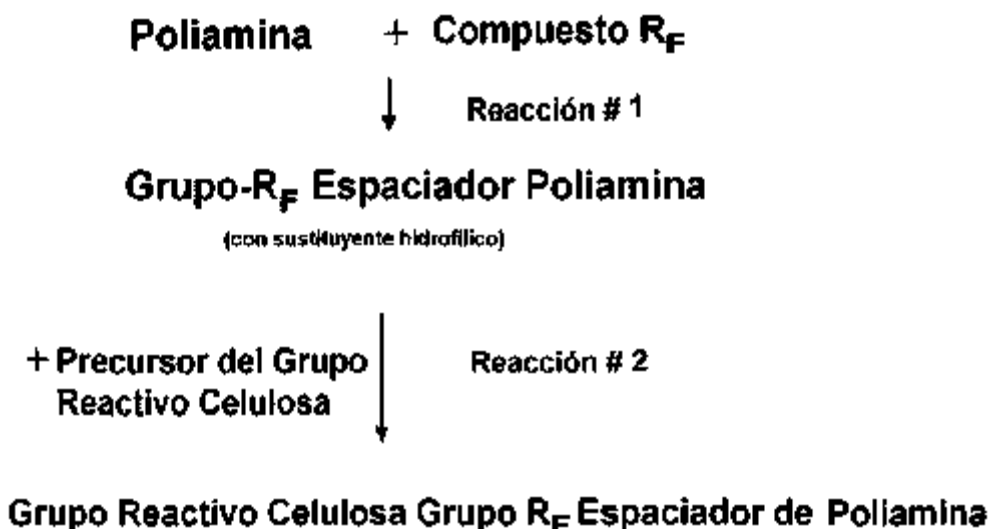
- 20 La reticulación intermolecular conduce a la naturaleza polimérica del agente. El peso molecular medido Pm de los agentes es de 10.000 a 35.000.000 Daltons como se mide por la cromatografía de exclusión de apresto.

La formación de 3-hidroxiazetidinio es dependiente de los compuestos epi que reaccionan en una amina secundaria. La forma de 3-hidroxiazetidinio y el epóxido son las formas preferidas del grupo reactivo celulósico.

El grupo fluoroquímico, (R_F), se caracteriza además como un radical orgánico monovalente, perfluorado, de alquilo o alquenilo, lineal, ramificado o cíclico que tiene tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, que pueden interrumpirse por átomos de oxígeno o azufre divalentes con cada radical R_F que es idéntico o diferente de los otros radicales R_F y tiene un componente amino-reactivo. Esta clase fluoroquímica de radicales orgánicos en donde un porcentaje grande de átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor que dan un segmento que proporciona energía superficial baja para el agente de encolado. Normalmente, la masa de estos compuestos fluoroquímicos es 30-80% de flúor.

Su utilidad para considerar el esquema de reacción generalizado para obtener la invención se muestra en el Esquema de Reacción Generalizado. Aunque se muestra una secuencia de reacción, debe ser posible realizar la reacción en cualquier orden. Se prefiere hacer reaccionar el grupo R_F

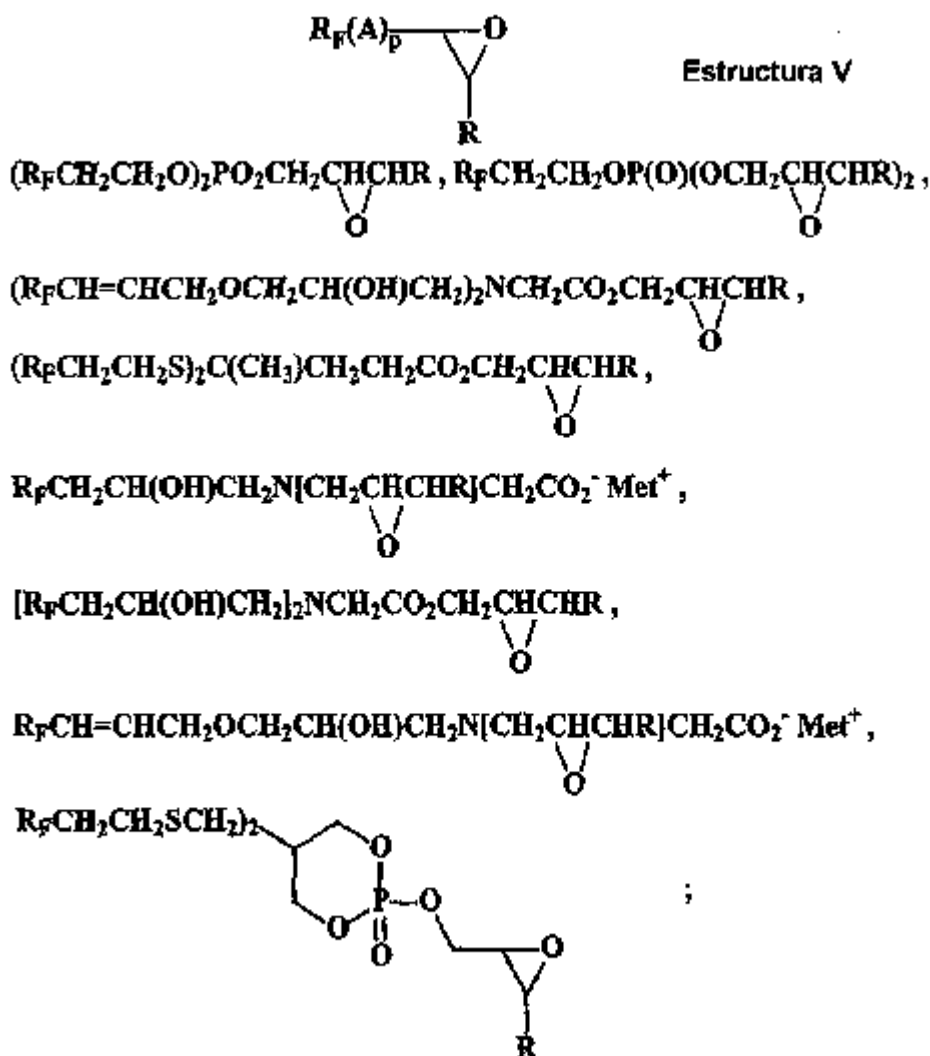
con la poliamina en la reacción marcada 'Reacción N°1', seguida por la reacción con el precursor del grupo reactivo celulósico en la reacción marcada 'Reacción N°2'. La descripción estructural en el Esquema de Reacción Generalizado debe considerarse una representación esquemática de las reacciones para obtener la invención. Aunque una orden es implícita en el esquema, cualquier orden de reacción debe ser posible.



Esquema de Reacción Generalizado Basado en el esquema de reacción generalizado y su Estructura mostrada en la Estructura III, el compuesto R_F tiene ciertas características estructurales. Antes de la reacción con poliamina (Reacción N°1), el grupo del Compuesto R_F tiene un sustituyente de amina-reactivo. Ejemplos de este componente amina-reactivo son funcionalidad de epóxido o halohidrina. Después de la reacción existe un grupo espaciador entre el R_F y la poliamina. El precursor al grupo espaciador normalmente tiene un componente de amina reactivo y conduce al sustituyente hidrofílico en el Grupo Espaciador R_F . Ejemplos del sustituyente de amina reactivo en el compuesto R_F son epóxidos y halohidrina.

Un medio preferido pero no limitante para preparar el polímero perfluoro(hidroxi)alquilo, alquilamino halohidrina (u órganosulfonato) es primero hacer reaccionar una halohidrina fluorada o epóxido fluorado (Estructura V) con la estructura poliamina no sustituida (Reacción N°1). Esta reacción resulta en la Poliamina con Sustitución de Fluorocarbono, Estructura IV. La siguiente reacción (Reacción N°2) es la poliamina sustituida con fluorocarbono con epihalohidrina o epiorganosulfonatos (Estructura II) para producir el polímero descrito en la Estructura III.

Los precursores preferidos al agente descrito en esta invención son compuestos de fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina, que pueden producirse en varias maneras. Las preparaciones de algunos compuestos de fluoroalquilhidroxilamina útiles se enseñan en J. Fluorine Chemistry V55, 1-11 (1991), J. Fluorine Chem. V84, 53-61 (1997) y referencias en la presente, J. Fluorine Chem. V24, 105-115 (1984), patente Francesa FR2530623, New J. Chem. 1993, 17, 425-434, US 4,084,059 (1978), US 4165338 (1979), US 4284746 (1981), J. Fluorine 30 (1985) 37-57, US 5750043 (1998), US 6156222 (2000), DE 2018461 (1971). Una ruta particularmente útil para compuestos fluoro-alquilo-hidroxi-amina intermediarios implica la reacción de epóxidos fluorados de la estructura general mostrada en la Estructura V con la estructura poliamina no sustituida, Estructura II. Alternativamente, las halohidrinadas fluoradas podrían utilizarse en lugar de los epóxidos fluorados.



$R_F = F(CF_2)_{4-18}$, $CF_3CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}$, $CF_3CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}$,
 $H(CF_2)_{4-18}$, $HCF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}$, $HCF_2CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}$,
 radicales cicloperfluoroalquilo de la fórmula $C_2F_{(2z-1)}$ donde z es un
 entero que tiene un valor incluso de 4-6

$A = -(CH_2)_{1-9}$, $-CH_2CH[(CH_2)_{1-9}BCH_2^-]$, $-CH=CH[(CH_2)_{1-9}BCH_2^-]$,
 $-(CH_2)_{1-11}BCH_2^-$, $-(CH_2)_{1-2}B(CH_2)_{1-10}BCH_2^-$, donde B = O, CO₂,
 CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, OCH₂CO₂, OCH₂CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀,
 S, SO₂, SCH₂CO₂, C(O)S, SCH₂C₂O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, S[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀,
 S(O)NR', C(S)NR', S(O)NR'CH₂CH₂O, C(O)NR', OCH₂C(O)NR', OPO₃,
 NR', SCH₂C(O)NR', -N(R)CH₂CO₂, donde R' = H, (CH₂)₁₋₆;

$p = 0, 1$

$R = (CH_2)_{0-6}H$

5 Estructura V: Epóxidos Fluorados

Los epóxidos fluorados pueden fácilmente producirse por varios métodos conocidos por aquellos expertos en la
 técnica. Ejemplos de preparaciones de algunos de estos epóxidos fluorados se dan en la Patente Alemana DE
 2018461 (1971), J. Fluorine Chemistry V55, 1-11 (1991); V Cirkva, B. Ameduri, B. Boutevin, O. Paleta, J. Fluorine
 Chem. V84, 53-61 (1997) y referencias en la presente: Solicitud de Patente Kokai Japonesa No. Sho 63[1988]-
 17858; J Fluor. Chem. 83, 151 (1997); US 5585517 (1986); Patente Francesa 2329890; J. Fluor. Chem. 24, 93

(1984). Un ejemplo implica reacciones iniciadas de radical libre de yoduros de fluoroalquilo y alcoholes comercialmente disponibles y alilalcoholes para generar fluoroalquilyodohidrin, que se convierten fácilmente a epóxidos con base.

5 Tanto el grupo espaciador R_F y el grupo cursor reactivo celulósico necesitan los nitrógenos de la poliamina como los centros de reacción para ensamblar el polímero perfluoro(hidroxil)alquilo, alquilpoliamino halohidrina (u órganosulfonato) . A partir de la Estructura III el número de moles del grupo espaciador R_F en la unidad monomérica de repetición se denota como "r". "r" también denota el número de grupos J por unidad monomérica de repetición.

10 Una variable clave es la relación molar de este grupo Espaciador R_F al número de átomos de nitrógeno de la poliamina. El número de moles del grupo Espaciador R_F debe ser menor del número total de los nitrógenos disponibles para permitir los sitios de reacción de amina del precursor reactivo celulósico. Ya que la reacción R_F con los átomos de nitrógeno se lleva a cabo preferiblemente primero, el grupo reactivo celulósico reaccionará probablemente con los átomos de nitrógeno restantes de la poliamina. La reacción subsecuente del grupo reactivo celulósico ayuda a la funcionalidad de reticulación y reactiva celulósica. De este modo, la relación de epihalohidrin, o epiorganosulfonatos a átomos de nitrógeno disponibles es también una variable sintética importante.

Debido a la variedad de productos de reacción entre la poliamina sustituida con fluorocarbono y el precursor del grupo reactivo celulósico, una relación fija única de los reactivos totales a nitrógenos es difícil de identificar. Por ejemplo, en el caso de la epiclorhidrina véase la Estructura VI y Análogos para una variedad de productos. En un solo nitrógeno a la epi podría reaccionar dos veces en un nitrógeno. Esto podría convertir una amina primaria a una amina terciaria.

La secuencia de reacción preferida es para la poliamina y el grupo espaciador R_F que van a reaccionarse primero juntos. Entonces el grupo reactivo celulósico se agrega al grupo/poliamina espaciadora R_F o poliamina sustituida con fluorocarbono.

Para los polímeros perfluoro(hidroxil)alquilo, alquilpoliamino halohidrina (u órganosulfonato) mostrados en la Estructura III, la más preferida (en relación a la estabilidad de rendimiento y dispersión) que resultan de la reacción de epiclorhidrina con el intermediario fluoroalquil-hidroxil-alquilpoliamina. El compuesto en donde $A = -CH_2-$, $-CH_2CHI$ $(CH_2)_{1-9}OCH_2-$, $-CH=CH(CH_2)_{1-9}OCH_2-$, $-CH_2CHI(CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-CH=CH(CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-(CH_2)_{1-11}OCH_2-$, $-(CH_2)_{1-11}SCH_2-$, $p = 0$ ó 1 , $R_F =$ una mezcla que consiste predominantemente de $-(CF_2)_{4-18}F$, r a átomos de nitrógeno en la relación reactiva de poliamina = 0,05-0,75, $R = CH_3$, H, n = 2, 3, 4 ó 6, la suma de v, q, w, y s es 3 a 100, $R^{8-12} = H$ o una mezcla de H y CH_3 , y la relación de epihalohidrin, o epiorganosulfonatos a átomos de nitrógeno en la poliamina de 0,05-2,0.

Aún más preferido (en relación a la estabilidad de rendimiento y dispersión) son polímeros perfluoro(hidroxil)alquilo, alquilpoliamino halohidrina (u órganosulfonato) mostrados en la Estructura III, que resultan de la reacción de epiclorhidrina con el compuesto fluoroalquilo-hidroxilo-alquilpoliamina intermediario de la fórmula con $A = -CH_2-$, $-H_2CHI$ $(CH_2)_{1-9}OCH_2-$, $-CH=CH(CH_2)_{1-9}OCH_2-$, $-CH_2CHI(CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-CH=CH(CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-(CH_2)_{1-11}OCH_2-$, $p = 0$ ó 1 , $R_F =$ mezcla que consiste predominantemente de $-(CF_2)_{6-14}F$, r a átomos de nitrógeno en la relación reactiva de poliamina = 0,1-0,65, $R = CH_3$, H, n = 2, 3 ó 6, la suma de v, q, w, y s es 3 a 25, $R^{8-12} = H$ o una mezcla de H y CH_3 y la relación de epihalohidrin, o epiorganosulfonatos a átomos de nitrógeno en la composición de poliamina fluorquímica de 0,10 a 1,0.

Más preferidos (en relación a la estabilidad de rendimiento y dispersión) son polímeros perfluoro(hidroxil)alquilo, alquilpoliamino halohidrina (u órganosulfonato) mostrados en la Estructura III que resulta de la reacción de epiclorhidrina con el compuesto fluoroalquilo-hidroxilo-alquilpoliamina intermediario de la fórmula en donde $A = -CH_2-$ $p = 1$, $R_F =$ mezcla que consiste predominantemente de $(CF_2)_{6-12}F$, r a átomos de nitrógeno en la relación reactiva de poliamina = 0,3-0,55, $R = H$, n = 2, la suma de v, q, w, y s es 3 a 6, $R^{8-12} = H$, con la relación de átomos de nitrógeno de epihalohidrin, o epiorganosulfonatos en la poliamina de 0,33-0,75.

La reacción en lote (Esquema de Reacción Generalizada) de las epihalohidrin, o epiorganosulfonatos de la fórmula mostrada en la Estructura II, con un fluoroalquilo-hidroxilo-alquilpoliamina intermediaria debe realizarse en un solvente adecuado. Los solventes útiles de esta invención disuelven o dispersan los reactivos y producen uniformemente y estabilizan el producto como una dispersión para facilidad de uso. Los solventes no polares pueden utilizarse para hacer reaccionar los materiales epi y amina entre sí, pero el solvente debe ser de una naturaleza polar para facilitar la formación de una funcionalidad 3-hidroxiazetidinio. Ejemplos de solventes/dispersantes preferidos incluyen, solventes solubles en agua tales como alcoholes de C_{1-6} y dioles, acetonitrilo, cetonas de C_{3-6} mezclas de estos solventes y agua, o sólo agua. Los solventes más preferidos incluyen alcoholes de C_{1-4} , y mezclas de alcoholes de C_{1-4} y agua. El solvente más preferido es agua.

Si la reacción de las epihalohidrin, o epialquilsulfonatos con fluoroalquilo-hidroxilo-polialquilamina se activa sin solvente presente, un material intratable se formará debido a la reticulación de gran extensión. Este material no puede dispersarse para aplicación y uso práctico. Si la reacción se activa en concentración muy elevada, un producto muy viscoso resultará, el cual es difícil de manejar. Si la reacción se activa a concentración muy baja, un

producto de viscosidad bajo resultará el cual no permanece estable como una dispersión/solución homogénea. Los productos útiles se producen cuando la concentración de sólidos es de 2 a 75%, más preferido es una concentración de sólidos totales de 5 a 55% y la concentración más preferida es 20 a 45% de los sólidos totales.

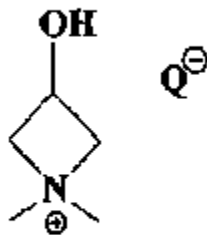
5 Antes de reunir las epihalohidrinatas o epialquilsulfonatos con la fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina, es esencial predispersar/disolver la fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina uniformemente en el solvente. Si la etapa de predispersión/disolución se lleva a cabo a una temperatura muy baja y/o durante un tiempo muy corto, mucho de la fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina permanecerá en un estado no disperso/no disuelto. Productos menos efectivos se producen si la fluoroalquilo-hidroxi-poliamina no se dispersa/disuelve completamente. Las temperaturas más elevadas disminuyen la viscosidad de fluoroalquilo-hidroxi-poliamina, y mejora la plenitud y homogeneidad de la dispersión/solución y/o permite al fluoroalquilo-hidroxi-poliamina dispersarse/disolverse en un periodo más corto de tiempo. La etapa para dispersar/disolver el proceso preferido se lleva a cabo a $>50^{\circ}\text{C}$ durante <60 minutos. Una etapa para dispersar/disolver el proceso más útil se lleva a cabo a $>75^{\circ}\text{C}$ durante >20 minutos. El proceso más útil de la etapa de dispersar/disolver se lleva a cabo a 95°C durante más de 5 minutos. La fluoroalquilo-hidroxi-poliamina puede dispersarse toda de una vez o en una forma de gotas.

Para propósitos prácticos que incluyen las aplicaciones a materiales celulósicos, la invención debe ser soluble o dispersable en agua y la solución/dispersión resultante debe permanecer estable. La solubilidad/dispersabilidad acuosa y estabilidad subsecuente de la invención se relaciona al nivel de carácter hidrofílico incorporado en la invención. El carácter más hidrofóbico incorporado en la invención, es el carácter más hidrofílico que debe también incorporarse para resultar en un material soluble/dispersable acuoso y estabilidad subsecuente. Esto se refiere comúnmente como el equilibrio hidrofóbico/hidrofílico. La funcionalidad que es efectiva para incrementar la solubilidad/dispersabilidad acuosa de la invención incluye, pero no se limita a, alcoholes (OH), sales de amonio ($\text{NR}_4^+ \text{Cl}^-$), sales carboxilato ($\text{CO}_2^- \text{M}^+$), aminas (NRH_2 o NR_2H), tioles (SH), sales sulfato ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$) y sales fosfato ($\text{ROPO}_2^- \text{M}^+$, $[\text{RO}]_2 \text{PO} \text{M}^+$). En los ejemplos de la invención, el alcohol y sales amonio sirven para impartir el carácter hidrofílico que resulta en solubilidad/dispersabilidad acuosa. Además de tener el equilibrio apropiado de hidrofiliicidad e hidrofobicidad, la distribución de los grupos hidrofílicos puede ser importante para estabilidad.

La estabilidad de solución/dispersión de la invención se determina por la duración del tiempo que la invención permanece homogéneamente disuelta/dispersada después de la formación inicial. La precipitación, estratificación, y gelatina son ejemplos de formas que la inestabilidad puede manifestar por sí misma. La gelificación comúnmente ocurre si un material se retícula muy elevadamente. La estratificación puede ocurrir si dos fases de densidad diferentes se incorporan en la solución/dispersión y con tiempo del material más denso con estratificación en el fondo. Si la viscosidad adecuada se construye en la mezcla de fases, la estratificación puede eliminarse o retardarse. La viscosidad puede variarse variando la concentración de la invención en la solución/dispersión, variando el grado de reticulación en la estructura principal polimérica de la invención, y variando el tipo y cantidad de porciones en la estructura principal del polímero que se asocia fuertemente con porciones similares en moléculas poliméricas separadas. La propiedad final se refiere comúnmente como espesor asociativo. En la invención actual, los segmentos de fluorocarbono hidrofóbicos tienden a asociarse entre sí cuando se colocan en un medio hidrofílico, tal como agua.

Los productos útiles se formarán cuando la reacción de epihalohidrinatas o epiorganosulfonatos con fluoroalquilo-hidroxi-poliamina se realiza a temperaturas sobre 60°C durante 30 minutos o más. Durante la reacción deseada de las epihalohidrinatas o epiorganosulfonatos con la fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina, las reacciones secundarias indeseadas pueden ocurrir entre las epihalohidrinatas o epiorganosulfonatos y el solvente. Las reacciones secundarias indeseadas se minimizan con temperaturas de reacción inferiores. Las temperaturas de reacción elevadas facilitan la formación de 3-hidroxiazetidinio y reticulación. De este modo, para lograr el resultado preferido, un perfluoro(hidroxi)alquilo, alquilamino halohidrina (u organosulfonato) efectivo, se prefiere para realizar la reacción en dos etapas, primero a una temperatura baja, luego a una temperatura más elevada. El final inferior de la temperatura de la primera etapa se limita con frecuencia por la viscosidad de reacción. Los productos más útiles se obtienen con una temperatura de reacción de la primera etapa de $<70^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos o más seguida por una temperatura de reacción de la segunda etapa de $>70^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos o más. Los productos más útiles se obtienen cuando la temperatura de reacción de la primera etapa de $<55^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos o más seguida por una temperatura de reacción de la segunda etapa de $>75^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos o más.

Activar la reacción de epihalohidrinatas o epiorganosulfonatos con fluoroalquilo-hidroxi-alquilpoliamina a un pH muy elevado resulta en reticulación excesiva y destrucción parcial o completa de la funcionalidad de 3-hidroxiazetidinio esencial. Activar la reacción a un pH muy baja resulta en reacción mínima. Un producto útil se obtiene cuando el pH de reacción es inicialmente $<10,5$ y $>2,5$ a través de toda la reacción. Un producto más útil se obtiene cuando el pH de reacción inicial es <10 y $>3,0$ a través de toda la reacción. El producto más útil se obtiene cuando el pH de reacción inicial es $<9,5$ y $>3,5$ a través de toda la reacción.

Estructura VI: 3-hidroxiazetidinio**Estructura V**

La reticulación del grupo reactivo celulósico con grupos nitrógeno puede ocurrir a través de procesos intra e inter moleculares. Esta reticulación es importante ya que convierte el compuesto en un compuesto polimérico, que es importante para el rendimiento final y compatibilidad acuosa de la invención. Una forma preferida del grupo reactivo celulósico es la 3-hidroxiazetidinio, que es un reticulador muy efectivo a otros átomos de nitrógeno. Este grupo se muestra en la Estructura VI.

Una medición indirecta de la cantidad de reticulación es el peso molecular. El producto de peso molecular promedio puede ser de 10 mil a 20 millones como se mide por la cromatografía de exclusión de apresto (SEC) utilizando hexafluoroisopropanol como el solvente. Las moléculas separadas con SEC de acuerdo a su volumen hidrodinámico en solución. Los detectores utilizados para los estudios SEC fueron índice Refractivo y un SEC de detectores de disposición de fotodiodo UV no es una técnica absoluta para determinaciones de peso molecular y requiere calibración de columna con polímeros estándares de peso molecular conocido. Este método determina el número de peso molecular promedio (M_n), peso de peso molecular promedio (M_w , peso molecular promedio de Z (M_z), índice de polidispersidad (M_w/M_n y M_z/M_w), y distribución de peso molecular de una muestra polimérica. Los pesos moleculares calculados, en este procedimiento se basan en una calibración derivada de distribución estrecha de estándares de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Ya que son químicamente distintos a los analitos en cuestión, este procedimiento proporciona únicamente datos de peso molecular relativos.

Otra mediación del peso molecular es haciendo estudios de fotodispersión. La fotodispersión es un método más absoluto que SEC el cual se basa en estándares de calibración. Las mediciones de peso molecular de la invención se reportan en la Tabla XII.

Una unidad monomérica como se muestra en la Estructura III, con los sustituyentes preferidos tiene un peso molecular de aproximadamente 1200 Daltons. Para un producto típico abarcado por esta invención, la Tabla XIII, el peso molecular medido de SEC es 82,000 como M_n o 7.454.000 como M_w para un producto típico abarcado por esta invención, Tabla XIII. De este modo, la reticulación es bastante extensa. De manera interesante, el componente reactivo de 3-hidroxiazetidinio preferido de la Estructura VI y la Tabla XVII es un componente principal del producto aún después de que este 3-hidroxiazetidinio u otras especies reactivas tales como el epóxido mostrado en la Estructura VI y Análogos han creado eficientemente la reticulación.

El grupo reactivo celulósico juega una función crucial en el rendimiento del agente de encolado oleoso/grasoso y acuoso. El 3-hidroxiazetidinio y el epóxido similar (Véase Estructura VI y Análogos) son los grupos reactivos celulósicos preferidos. Ya que estas estructuras son importantes para la estructura preferida, una discusión más extensa es útil para describir varios aspectos de la funcionalidad de 3-hidroxiazetidinio.

Grupo 3-hidroxiazetidinio: El grupo 3-hidroxiazetidinio se reactivo hacia los materiales celulósicos (véase Capítulo 2 por H. H. Espy en "Wet-Strength Resins and Their Applicaton", TAPPI Press, Atlanta, Georgia, 1994, L. L. Chan, Ed y referencias citadas en la presente). Aunque no se une por teoría se concluye que este grupo formará uniones covalentes entre la celulosa y la invención, anclando de este modo la invención a la celulosa y bloqueando la orientación del material de la invención en el lugar de tal manera que las extremidades perfluoradas puedan apuntarse fuera del sustrato celulósico tratado, proporcionando la eficiencia máxima a partir del componente de extremidad perfluorada de la invención. Se cree que el grupo 3-hidroxiazetidinio reacciona con la celulosa principalmente a través del ácido carboxílico o grupos de sal en la celulosa.

La reacción de los grupos 3-hidroxiazetidinio con ácido carboxílico o grupos de sal se conoce bien, pero la combinación de extremidades perfluoradas y grupos 3-hidroxiazetidinio no se ha combinado antes en la misma molécula. Además, se cree que el grupo 3-hidroxiazetidinio puede actuar para reticular diferentes moléculas de la invención a través y alrededor de la superficie del sustrato celulósico a través de la funcionalidad de la amina libre (aminas que tienen menos de cuatro uniones a los grupos alquilo) también presentes en la estructura de la

invención, bloqueando además en el lugar en el sustrato celulósico (Espy citado anteriormente) . El grupo 3-hidroxiacetidinio también proporciona carácter catiónico a la estructura de la invención. Esto atrae la invención a sustratos aniónicos, tales como celulosa, y proporciona anclaje adicional al sustrato. El anclaje fuerte que resulta de ambas de las uniones covalentes entre la invención y el sustrato, las uniones reticuladas entre diferentes moléculas de la invención y uniones iónicas formadas entre la invención catiónica y el sustrato aniónico, bloquea la orientación de la invención en la superficie del sustrato celulósico. Se cree que las moléculas de tecnologías previas pierden su orientación cuando se exponen a temperaturas elevadas de sustancias polares, tales como agua, perdiendo así su capacidad para repeler aceite como la temperatura incrementada y para proporcionar resistencia muy eficiente a agentes humectantes polares. El anclaje fuerte de la invención actual permite a la invención mantener la orientación eficiente en el sustrato, aun cuando se expone a temperaturas elevadas o solventes polares. De este modo, la invención actual proporciona propiedades de encolado de agua caliente y oleoso/grasoso caliente eficientes a un sustrato tratado.

La forma más efectiva del 3-hidroxiacetidinio resulta cuando el sitio reactivo para la reacción de la epihalohidrina o epiorganosulfonato con la poliamina ocurre en una amina secundaria. De este modo, para aminas secundarias más efectivas deben presentarse en las poliaminas antes de la reacción con la epihalohidrina o epiorganosulfonato.

Para determinar el componente 3-hidroxiacetidinio derivado de epiclorhidrina, se hizo el trabajo analítico extensivo para verificar su presencia. La presencia de la funcionalidad de 3-hidroxiacetidinio en la estructura puede observarse por resonancia magnética nuclear (picos ^{13}C centrados entre 70-75 ppm) . La falla para generar una pérdida de esta funcionalidad reduce la efectividad de la invención. Véase la Tabla XVII para rendimiento contra el contenido 3-hidroxiacetidinio.

El método de análisis de elección fue la espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Las técnicas 1 dimensional y 2 dimensional se utilizaron las cuales proporcionan datos de conexión estructural y datos cuantitativos, respectivamente. Para asegurar las asignaciones de cambio químico de carbono e hidrógeno de la presente invención fueron correctas para que el producto se sintetizara con epiclorhidrina ^{13}C enriquecida, marcada en el número dos de la posición de carbono. Este producto marcado se utilizó en un experimento de Coherencia de Quantum Múltiple Heteronuclear. Adicionalmente, una COSY (Espectroscopia Correlacionada) proporciona información acerca de la conectividad ^1H - ^1H . Con referencia a la estructura en la Estructura VI, el cambio químico de los protones del anillo metileno es 4.12 y 4.52 y el protón metina es 4.63.

En base a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear la concentración de 3-hidroxiacetidinio es mayor de aproximadamente 10% en relación a los moles de poliamina para la formulación preferida de la invención. Mas de 5% en mol en relación a los moles del segmento R_F o >10% en mol en relación a los moles del segmento TETA se refiere y >10 y >20% en moles respectivamente aún más preferidos. Ya que la reticulación se debe al 3-hidroxiacetidinio u otras especies altamente reactivas tales como el epóxido, ambos mostrados en la Estructura VI y Análogos, es posible que durante la reacción el contenido de 3-hidroxiacetidinio pueda aún ser más elevado. Los materiales que se midieron por este método fueron como el material de reticulación final.

Basadas en la química conocida de 3-hidroxiacetidinio otras pruebas se han hecho para confirmar la presencia de 3-hidroxiacetidinio. La base fuerte se conoce para descomponer el 3-hidroxiacetidinio. Cuando un agente que ha demostrado buen rendimiento en encolado acuoso y oleoso/grasoso se trató por base ambos del contenido de 3-hidroxiacetidinio se disminuyó como se mide por nmr y el rendimiento del encolado se redujo significativamente. Véase la Tabla 17. Las condiciones que se esperan para destruir la funcionalidad de acetidinio son perjudiciales al rendimiento de encolado de aceite caliente de la invención.

Cuando los compuestos de esta invención se utilizan como agentes de encolado oleosos/grasosos y acuosos para papel, estos se aplican al papel o cartón ya sea interna o externamente. Cuando se aplica externamente, la aplicación puede ser cualquier método convencional tal como relleno, rociado o de una prensa de aprestos en cantidades suficientes para obtener los resultados deseados. Es común depositar de 0,01 a 0,6 por peso, en base al porcentaje en el peso de la fibra seca. Además del compuesto de la invención, cualquiera de los aditivos convencionales utilizados en la industria del papel tales como carbonato de calcio, arcilla, abrillantadores ópticos, alumbre, dióxido de titanio, agentes desespumantes, sal, tintes, almidón, aglutinantes de látex poliméricos, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico, agentes de encolado tales como alquil-ceten-dímero o anhídrido alquencil-succínico, anhídrido estíren-maléico, emulsiones de acrilato de estireno, etc., pueden presentarse. El agente puede agregarse al fin húmedo del proceso de fabricación de papel. Esta técnica de aplicación se refiere como adición interna. Esto puede también referirse como adición a las materias primas del papel antes de la formación del papel.

Ejemplos de Preparación y Prueba del Agente

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la preparación, caracterización y prueba del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso para materiales celulósicos.

Los procedimientos para la aplicación de agentes de encolado oleosos/grasosos dispersables en agua y encolado acuoso a sustratos.

Método de adición interna; Los aditivos químicos, incluyendo polímeros de fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina-3-hidroxiacetidinio se agregaron a las materias primas mientras el papel se hacía utilizando una máquina de papel Fourdrenier piloto. El tipo de materia prima, aditivos químicos, y puntos de adición se listan en cada ejemplo descrito posteriormente. Todas las adiciones químicas se expresan como un porcentaje en peso del peso seco de las materias primas. La propiedad del encolado del papel se determinó utilizando los métodos de prueba descritos.

Método de aplicación superficial (encolado externo) : A menos que se especifique de otra manera en los ejemplos, se preparó el papel por la siguiente metodología. Se utilizaron para toda la prueba hojas de papel base de bolsa de alimento para mascotas de peso base de 42-70 g/m² estándar (sin tratamiento superficial previo), el corte a partir de los rollos de papel se preparó en una máquina de papel comercial o piloto. Las tiras de papel se pasaron a través de una prensa de tipo pudeladota, de dos rollos, de una sola vuelta, que contiene 60°C de diluciones acuosas de aditivos químicos y se seca inmediatamente entre el fieltro y el acero inoxidable de un secador del tipo tambor giratorio a 104°C durante 50 segundos. El agua destilada se utilizó para preparar todas las soluciones. La base en peso para todos los aditivos se expresa como % en peso de químico seco/peso seco de la fibra. Dos por ciento en peso del almidón etilado (Penford 270) se co-aplicó a las muestras de papel a partir de las mismas diluciones acuosas que contienen los agentes de encolado oleosos/grasosos. El tiempo que las succiones aditivas químicas se mezclaron y calentaron antes de tratar el papel fue cinco minutos. Este tiempo se llamó el "tiempo mantenido". La cantidad de aditivo químico en el papel se calculó rutinariamente basada en el peso de la solución/emulsión/dispersión acuosa adquirida por la tira de papel. El peso del aditivo químico en el papel se confirmó periódicamente determinando el porcentaje de flúor en peso contenido en el papel por combustión de papel y analizando el producto de combustión por cromatografía de ion. La propiedad de encolado del papel se determinó utilizando los métodos de prueba descritos.

Ha habido numerosos ejemplos de compuestos de encolado oleosos/grasosos descritos en la literatura de patente y varios de estos se utilizan comercialmente para encolado oleoso. Estos incluyen Scotchban® FC 845, Scotchban® FC807A - 3M, St. Paul MN; Lodyne® P2 08E, Lodyne® P2 01, Lydone® P514 - Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown NY; Zonyl® RP y Zonyl® NF - Dupont, Wilmington, DE; Cartafluor® UHC -Clariant, Charlotte, NC; Repearl® F-53N - Mitsubishi International Corp. New York, NY. Varios de estos se evaluaron para propósitos comparativos durante la prueba de los agentes de esta invención. Los resultados de estas pruebas comparativas se listan en las tablas que demuestran el rendimiento de los agentes descritos en esta invención.

Procedimientos de prueba

A. Prueba Kit;

La repelencia del aceite de la superficie se determina utilizando la PRUEBA KIT DE ACEITE TAPPI UM 557. Este método de prueba consiste de aplicar gotas de doce diferentes mezclas de aceite de ricino/heptano/tolueno a la superficie del papel, esperando 15 segundos, lavando el aceite. Si el papel se tiñe visualmente, falla la prueba utilizando esa mezcla particular. Las mezclas se clasifican de menos agresiva a más agresiva por un sistema de numeración de 1-12. Las mezclas más agresivas se agregaron a la prueba, extendiendo así la posible clasificación a 16 para rendimiento diferenciado contra penetradores más agresivos. Entre más elevado el número, mejor el resultado. Las relaciones respectivas del aceite de ricino/heptano/tolueno para cada una de las mezclas de prueba se dan en la siguiente tabla.

Tabla I Mezcla de la prueba Kit

Número de Kit / Número de Solvente Mezclado	Aceite de Ricino (ml)	Tolueno (ml)	Heptano (ml)
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110

Número de Kit / Número de Solvente Mezclado	Aceite de Ricino (ml)	Tolueno (ml)	Heptano (ml)
13	0	70	130
14	0	50	150
15	0	30	170
16	0	0	200

B. Prueba de bote hirviente

5 La prueba común para determinar el grado de encolado de agua caliente obtenido en papel. Comúnmente también referido como la Prueba de Flotador Caliente o Prueba de Bote (similar a TAPPI Método de Prueba T819) . Un bote cuadrado de dos pulgadas se forma a partir de la muestra de papel y flota en la superficie de agua destilada a 99C. El tiempo requerido para alcanzar un punto extremo absoluto se registra (100% de penetración sobre 100% del área superficial del papel para este trabajo) . El lado del papel que no está en contacto con el agua llega a oscurecerse cuando ocurre la penetración. Como el tiempo de prueba se incrementa, la resistencia a la penetración de agua
10 caliente se incrementa. El papel no encolado registraría cero segundos, el papel ligeramente encolado da tiempos que varía de 5-20 segundos, el papel moderadamente encolado de 21-100 segundos, el papel bien encolado de 101-600 segundos, y el papel encolado fuerte dará más de 600 segundos. Si después de 600 segundos, el papel no es 100% saturado, el experimento se detiene y se observa el porcentaje de saturación.

15 C. Prueba de aceite caliente (flotación del ácido oleico);

El método de prueba es idéntico a la Prueba de Bote Hirviente, excepto que 65°C o 75°C del ácido oleico (como se indica en cada tabla) se utilizan en lugar de agua.

20 D. Prueba RP2;

El método de Prueba ASTM D722, ubicado en métodos de prueba ASTM, V15.09, ligeramente modificado por Ralston Purina Company. La modificación está disponible de Ralston Purina Company, Checkerboard Square, St. Louis, Missouri 63164-0001. Aceite que estimula grasa sintética proporcionado por Ralston Purina. Los resultados se expresan como porcentaje expuesto de la superficie de papel teñida. Las áreas inferiores de tinción representan mayor repelencia oleosa. Este método de prueba consiste de cortar el papel para probarse en muestras cuadradas de 10 cm x 10 cm, papel ligeramente doblado a la mitad y arrugado activando un rodillo de caucho duro de 2040-g de 4,5 cm de ancho junto con el pliegue una vez. Una segunda arruga se crea 90 grados a la primera en la misma manera. Una hoja de cuadrícula de 10 cm x 10 cm dividida en 100 cuadros iguales (suministrada por Ralston Purina Packaging TAPPI laboratory, Checkerboard Square, St. Louis, Missouri) se coloca en la parte superior de una placa de metal de aluminio plana, en la parte superior de la cual se coloca la pieza arrugada de papel que va a probarse, en la parte superior de la cual se centra un anillo metálico de diámetro interno de 2,5 cm, 2,5 cm de altura. Cinco gramos de arena se vierte en el anillo y el anillo se remueve. El aceite sintético teñido de rojo (1,3 cc, suministrado de Ralston Purina Company) se aplica uniformemente a la arena. El establecimiento completo se coloca en un horno de 60 grados C durante 24 horas. Al final de este tiempo el porcentaje del área superficial de la hoja de cuadrícula que se ha teñido se determina y registra. El área teñida varía de 0-100%, con tinción inferior que representa mejor repelencia oleosa.

40 E. Prueba 2 de aceite caliente: alimento para mascota:

La repelencia del aceite de las muestras de papel se determinó adicional o alternativamente aplicando alimento para mascotas, alimento grasoso, al papel bajo presión y temperatura elevada y determinando el nivel de tinción obtenido en papel expuesto al lado opuesto del papel. Esta prueba se ha descrito por Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, New York en el folleto, "Accelerated Pet Food Bag Tests", sin fecha dada. Este método de prueba
45 consiste de tomar una placa metálica de aluminio plana, en la parte superior de la cual se coloca una hoja cuadrículada (suministrada por Ralston Purina Packaging TAPPI laboratory, Checkerboard Square, St. Louis, Missouri), en la parte superior de la cual se coloca una pieza plana de papel que va a probarse, en la parte superior de la cual se coloca un anillo metálico que contiene alimento para mascotas molido (mínimo 23% de contenido de grasa de pollo) bajo presión (38 gramos/cm²) . La pila completa de materiales se calienta en una temperatura constante elevada (60°C~70°C) durante 24 horas. En el final de este tiempo el porcentaje del área superficial de la hoja cuadrículada que se ha teñido se determina y registra. El área teñida varía de 0-100%, con tinción baja que representa mejor repelencia oleosa. Durante las pruebas que soportan esta invención, una nueva fuente de alimento para mascotas molido se utilizó y aparentemente esta segunda fuente tuvo más y/o diferente grasa y aceite en ésta.

F. Prueba de apresto de aceite del cartón moldeado:

Esta prueba de resistencia oleosa es similar a la prueba de encolado Cobb. Para cada artículo de prueba moldeado. 1) obtener su peso seco original, 2) Verter 210 grados. Aceite de maíz F Mazóla en el artículo a 0.25" de profundidad, 3) después de 5 minutos, verter fuera del aceite, borrar la placa y volver a pesarla, 4) obtener el % adquirido de aceite e inspeccionar para manchas/tinción húmeda. La muestra falla la prueba si el porcentaje en peso del aceite adquirido es mayor de 10%, o si es mayor de 5 por ciento del área superficial del artículo se tiñó.

G. Prueba de apresto hércules (hst)

El rendimiento de propiedad de encolado en papel encolado puede caracterizarse por la Prueba de Apresto Hércules, una prueba bien reconocida para medir el rendimiento de encolado. La Prueba de Apresto Hércules se describe en Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, J.P. Casey, Ed., Vol. 3, p. 1553-1554 (1981). La Prueba de Apresto Hércules determina el grado de encolado acuoso obtenido en papel midiendo el cambio en reflectancia de la superficie de papel ya que una solución acuosa del tinte penetra a partir del lado superficial opuesto. La solución de tinte acuosa, por ejemplo, tinte verde naftol en 1% de ácido fórmico en los Ejemplos descritos posteriormente, está contenida en un anillo en la parte superior del papel, y el cambio en reflectancia se mide fotoeléctricamente a partir de la superficie profunda.

La duración de la prueba se limita eligiendo un punto final conveniente, por ejemplo, una reducción en luz reflejada de 20%, correspondiendo a 80% de reflectancia, en los Ejemplos descritos posteriormente. Un cronometrador mide el tiempo (en segundos) para el punto final de la prueba que va a cumplirse. Tiempos más largos se correlacionan con el rendimiento de encolado incrementado, es decir, se incrementa la resistencia de penetración acuosa. El papel no encolado fallará normalmente a 0 segundos, el papel ligeramente encolado registrará tiempos de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 segundos, el papel moderadamente encolado de aproximadamente 21 a aproximadamente 150 segundos, y el papel de encolado fuerte de aproximadamente 151 a aproximadamente 2000 segundos o más.

H. Prueba de encolado acuoso de cartón moldeado:

Esta prueba de resistencia acuosa es similar a la prueba de apresto de aceite de Cartón Moldeado, excepto 75C, 2% de solución salina se utiliza en lugar de aceite de maíz y se vierte a una profundidad de 0,50 pulgadas en lugar de 0,25 pulgadas. Los criterios de paso/falla son los mismos como para la prueba de apresto de aceite de Cartón Moldeado.

I. Prueba de liberación de tierra:

1. Tela impresa de algodón blanqueada (Nº 400), obtenida de Test Fabrics, Inc. De West Pittston, PA se trataron como se describe por "SURFACE APPLICATION (EXTERNAL SIZING) METHOD, pero no se utilizó almidón. El método de prueba AATCC 130 se utilizó para determinar el impacto en los polímeros de la invención en liberación de tierra a partir de textiles celulósicos teñidos.

El método mide la capacidad de las telas para liberar manchas oleosas durante el lavado en el hogar. Una mancha se aplica a un espécimen de prueba. Una cantidad de la sustancia teñida se fuerza en la tela utilizando un peso específico. La tela teñida se lava entonces en una manera prescrita (Método III del procedimiento de lavado y Detergente 1993 de Referencia Estándar AATCC) y la mancha residual se clasifica en una escala de 5 a 1 en comparación con una replica de liberación de mancha que muestra una serie graduada de manchas. Las definiciones de clasificaciones son como sigue, 5 - insignificante o sin mancha, 4 - ligeramente teñida, 3 - notablemente teñida, 2 - considerablemente teñida, 1- mancha severa. Independent Textil Service, Inc. de 1503 Murray Ave., Dalton, GA 30722, realizó toda la prueba. El Método de prueba 13 0 Fuente AATCC (American Associates of Textile Chemists and Colorists), Liberación de Tierra: Método de Liberación de Mancha Oleosa (procedimiento de lavado: Método III, Ballast: Algodón blanqueado, Detergente: Detergente 1993 de Referencia Estándar AATCC, Lavador; Kenmore Heavy Duty Serie 80, Secador: Kenmore Heavy Duty).

K. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear:

El equipo utilizado para estas mediciones se tomó utilizando espectrómetros Bruker Avance NMR y Bruker AMX NMR. La solución se preparó agregando ~ 55 mg de polímero a un frasco de 5 ml. Luego 1 g de sulfóxido de metilo d_6 seguido por ~ 85 mg de ácido trifluoroacético deuterizado. Después de calentar con una pistola de aire caliente se logró una solución uniforme. Esta solución se transfirió a un tubo de 5 mm New Era NMR para análisis. Los espectros 2-dimensionales se recolectaron en un espectrómetro Bruker Avance NMR en una frecuencia 1H de operación de 500 MHz. Los espectros 1-dimensionales se recolectaron en el instrumento AMX.

L. Mediciones de % en peso F;

El contenido de flúor total (F) en papel se determinó por cromatografía de ion (IC). La muestra de papel encolado oleosa se descompuso en un matraz de Oxígeno Schöniger utilizando papel de combustión. Los productos de

combustión se absorbieron en aproximadamente 25 ml de solución de hidróxido de sodio 5 mM, se transfirieron y diluyeron a un volumen en un matraz volumétrico de 50 ml (polipropileno). La solución se filtró entonces, si es necesario a través de un miembro de filtro de 0,2 M y se analizó para un contenido de F total utilizando una serie de columnas cromatográficas de ion acopladas a un detector de conductividad. Un método estándar externo se utiliza para contar el nivel F total en la solución de muestra; el límite de detección para este procedimiento es 0,1 g/ml de F total. A niveles muy bajos, <0,10 g/ml, adición conocida de la solución de muestra con el estándar es útil para identificación pico.

M. Determinaciones de peso molecular;

1. La cromatografía de exclusión de apresto acuosa (SEC) de los productos poliméricos se realizó utilizando un filtro de pre-columna en línea de dos mieras, un Fluoro Gel Polar, banco de columna de 100 ángstrom (Polymer standard Service USA Inc., Silver spring, Maryland), un detector de disposición de Fotodiodo Waters M 996 que verifica el espectro UV en el rango de 210 nM a 400 nM, un sistema de datos Waters Millennium 32, una fase móvil de hexafluoroisopropanol de 45C con una velocidad de flujo de 1 ml/minutos, y un marcador de referencia interna de tetrahidrofurano. Las muestras secadas por congelación de la invención se hicieron en la fase móvil (10-20 mg/ml) e inyectaron en alícuotas de 100 microlitros. Los estándares de poli(metacrilato de metilo) se utilizaron para calibrar las columnas de SEC.

2. Se hicieron mediciones de dispersión de luz utilizando una Cromatografía de exclusión de Encolado-Dispersión de Luz Láser de Ángulo Múltiple (SEC-MALLS) . El sistema de cromatografía, que consiste de una bomba analítica Waters M510 (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, MA 01757-3696), un inyector manual (Rheodyne, equipado con un bucle de inyección de 2000 μ l - Fisher Scientific) , un filtro de pre-columna "En línea" Waters (tamaño de poro de fritada 2 μ m instalado entre el inyector y el conjunto de columna) , un banco de columna SEC - columnas basadas en poli(estireno/divinilbenceno de 100 Å y una lineal (Polymer Estándar Service USA Inc., Silver Spring, Maryland), un módulo de control de temperatura Waters para mantener la temperatura constante en el horno de columna, un fotómetro de dispersión de luz DAWN DSP (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, CA) , un refractómetro interferométrico Wyatt OPTILAB - detector de índice refractivo diferencial (DRI). Los detectores DAWN DSP y DRI se conectan en serie.

3. El análisis se realiza a una velocidad de flujo de 1 ml/minuto y la temperatura mantenida en el horno de columna es 45°C.

N. Prueba de ángulo de contacto:

La activación como se describe en el método ASTM D5725, encontrada en el método de prueba ASTM volumen 15,09 que utiliza una solución de prueba en base a glicol. Los ángulos de contacto elevados (reportados en grados) se logran con niveles más elevados de encolado. El tiempo en que la solución ha estado en contacto con el papel se reporta con el ángulo de contacto. Los tiempos de contacto más largos usualmente conducen a ángulos de contacto inferiores. Los ángulos de contacto pueden variar de 0 a 180 grados. Un papel no encolado daría normalmente un ángulo de contacto de 0 grados después de 5 segundos. El papel con niveles elevados de encolado daría un ángulo de contacto de >90 grados después de 20 segundos.

O. Prueba de goteo de ácido oleico

La prueba similar a la prueba Kit en donde el ácido oleico se deja caer en una muestra de papel, y se toma una medición. Todos los materiales son a temperatura ambiente. Una gota de ácido se pone en una muestra de prueba de papel. Después de 15 segundos el ácido oleico se limpia. La cantidad e intensidad de tinción se observa. Si no existe tinción se asigna un valor de 0. Si la tinción se ha dispersado en el papel y es oscura, un valor 5 se asigna. Se asignan los resultados de prueba intermedia. Por su naturaleza esta es una prueba relativamente cualitativa. Tres mediciones en tres diferentes muestras de papel se promedian y reportan.

Síntesis de agentes de encolado oleoso/grasoso y acuoso

Procedimiento de Síntesis General

En todos los procedimientos sintéticos el solvente de dilución es agua a menos que se indique de otra manera. Cuando es posible los monómeros residuales se verifican por cromatografía de gas para determinar el fin de la reacción. Los químicos utilizados en estas síntesis estuvieron generalmente disponibles de Aldrich, Milwaukee excepto para aquellos químicos indicados posteriormente. Los químicos peculiares al agente se listan posteriormente con las fuentes.

Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

Epiclorohidrina (epi)
Polietilimina (PEI) (423 MW_{ave})

Dietilentriamina (DETA)

Alcohol Isopropílico

Cloroformo

(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 Tridecafluoroheptil) Oxirano

5 (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 Heptadecafluorononil)Oxirano

(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11 Heneicosafluoroundecil) Oxirano

Yoduro de perfluorododecilo utilizado para preparar R_F-epóxido-C12 (F(CF₂)₁₂CH₂) Oxirano

Alilglicidiléter utilizado para preparar R_F-AGE epóxidos

10 Union Carbide Corp., Danbury, CT

Trietilentetraamina (TETA)

Dupont, Wilmington, DE

15

Zonyl® TELA-N yoduro de perfluoroalquilo

Zonyl® TELA yoduro de perfluoroalquilo

Zonyl® TELA-L yoduro de perfluoroalquilo

20 La distribución de la cadena de carbono es

Composición de La Longitud de Cadena R _f							
	Ave.	C4	C6	C8	C10	C12	>C12
TELA-L	7.3	<4	50	29	11	4	<2
TELA	8.2	<4	35	30	17	8	<6
TELA-N	9	-	<6	50	29	11	<4

Zonyl ® TE epóxido fluorado

MS182 Freon® TF clorofluorocarbono

25

Atofina Usa, Philadelphia, PA

Foralquil I-ION yoduro de alquilo fluorado

Foralquil I-8N yoduro de alquilo fluorado

30 Foralquil 1-6 yoduro de alquilo fluorado

Acros Organics, Geel, Belgium

Tetraetilenpentamina (TEPA)

35

Fluorochem USA, West Columbia, SC

Yoduro de perfluoroheptilo (1-yodo-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 Tridecafluorohexano) utilizado para preparar

40 (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 Pentadecafluorooctil) Oxirano 3-[2-(perfluorohexil)etoxi]-1,2-epoxipropano 3-(Perfluoro-9-metildecil)-1,2-propenóxido 3-(Perfluoro-4-metilhexil)-1,2-propenóxido 3-(Perfluoro-7-metiloctil)-1,2-propenóxido

Tabla II, Ejemplos Sintéticos, composición y comentarios, listas de variables utilizadas para la fabricación del material. Se incluyen ejemplos de descripciones sintéticas específicas. Estos ejemplos corresponden a entradas en la Tabla II.

45

Síntesis de la fluoroalquil-hidroxil-alquilpoliamina

El PEI de elección (normalmente dietilentriamina (DETA) o trietilentetraamina (TETA)) se carga a un hervidor de resina de 1 litro cubierto con nitrógeno, equipado con un agitador aéreo, condensador de reflujo, y tubo de entrada de nitrógeno y calentado a 70-150°C, normalmente 80°C o 130°C. 0,25 a 1,0 equivalentes molares del epóxido fluorado de elección (normalmente 0,37 a 0,5) basado en equivalentes de PEI molares de átomos de amina, se agrega al hervidor de resina durante un periodo de 50 minutos mientras la mezcla se agita. La temperatura de la reacción se controla utilizando un baño de circulación de agua o aceite. La reacción se mantiene a una temperatura designada, normalmente 80°C o 130°C durante dos horas después que la adición del epóxido se completa.

55 Suficiente agua caliente se agrega entonces bajo la superficie de la mezcla de reacción para resultar en una dispersión de 10-40% de sólidos, normalmente esto se realiza a 20-30% de sólidos.

Conversión de fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina al perfluoro(hidroxi)alquilo, alquil poliamino halohidrina o composición polimérica de organosulfonato

5 La dispersión se calienta a 80°C a 95°C durante 5-15 minutos (hasta que se obtiene una dispersión homogénea). La dispersión acuosa se enfría a 40-65°C, normalmente 50°C, y 0,25 a 2,0 equivalentes molares de epíclorhidrina por átomo de amina PEI se agrega bajo la superficie de la mezcla de reacción durante un periodo de 1-60 minutos, normalmente 30 minutos. La mezcla se combina durante un periodo de 30 a 180 minutos, normalmente 120 minutos después de que se completa la adición de epi. La temperatura de la mezcla se incrementa a 70°C a 95°C, normalmente 80°C y se mantiene durante 30 -180 minutos, normalmente 120 minutos. Suficiente dilución de agua caliente se agrega entonces debajo de la superficie de la mezcla para resultar en los sólidos deseados, normalmente 14-20 por ciento. La Tabla II, Ejemplos Sintéticos, composición y comentarios, listas de las variables se utilizan para la fabricación del material.

15 **Ejemplos específicos de preparaciones de polímeros fluoroalquil-hidroxi-amina-azetidinio**

En los siguientes casos el análisis GC indica el consumo completo del epóxido fluorado y epíclorhidrina en cada etapa respectiva.

20 **A) R_F-TETA-C6:**

A1) 1,75 R_F-EPÓXIDO-C6 a trietilentetramina (TETA) (X-32749-32-1)

25 Se cargó 0,98 g de TETA (6,7 mmoles) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente se calentó a 80°C, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión. Una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 4,4 g de (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 Tridecafluoroheptil) Oxirano (11,7 mmoles), a través de embudo de adición constante, en una velocidad suficiente para controlar la exotermia. Una vez que se completa la adición, la reacción se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora la reacción se cierra. C13 NMR muestra 100% del epóxido que ha sido consumido.

30 **A1(a) 1,75/2,2 R_F - TETA-C6 clorhidrina (X-32749-36-1)**

35 Se cargó 5,28 g de A1 (6,7 mmoles) y 37,7 g de agua en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. Con mezclado vigoroso, el recipiente de reacción se calentó, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión, a 50°C. Una vez que el material se disperso uniformemente, y la temperatura se estableció a 50°C, se cargó 1,37 g de Epíclorhidrina (14,8 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50 °C durante 1 hora y luego la temperatura se incrementó a 80°C y mantuvo durante 0,5 horas. Después de 0,5 horas la reacción se detuvo.

40 **B) R_F- TETA-C8**

B1) 1,75 R_F - epóxido-C8 a TETA (X-32749-34-1)

45 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de A1 excepto 1,76 g de TETA (12,0 mmoles) y se cargó 10 g de (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9 Heptadecafluorononilo) Oxirano (21,0 mmoles) a través de embudo de adición constante. El embudo de adición debe calentarse a ~70 °C para licuar epóxido. Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 2 horas.

B1(a) 1,75/2,25 R_F - TETA-C8 clorhidrina (X-32749-38-1)

50 Se cargó 11,66 g de B1 (11,9 mmoles) y 80,12 g de agua (para diluir a 15% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó a través de un baño de aceite caliente a 90°C, con mezclado vigoroso para dispersar (B1) en agua. Una vez que el material se dispersó uniformemente la temperatura de reacción se redujo a 50°C, se cargó entonces 2,48 g de Epíclorhidrina (26,8 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50 °C durante 1 hora, luego la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas. Después de 0,5 horas la reacción se detuvo.

C) R_F-TETA-C10

60 **C1) 2,12 R_F-epóxido-C10 a TETA (X-32749-37-1)**

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de B1 excepto que se cargó 1,45 g de TETA (10,0 mmoles) y 12,1 g de (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10,11,11,11 Heneicosafuoroundecilo) Oxirano (21 mmoles) y la reacción se mantuvo durante 3,5 horas.

C1(a) 2,12/2,69 R_F-TETA-C10 clorohidrina (X-32749-39-1)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de B2 excepto que se cargó 13,4 g de C1 (10,0 mmoles) y 89,8 g de agua (para diluir a 15% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 88°C, con mezclado vigoroso, para dispersar C1. Una vez que el material se dispersó uniformemente la temperatura de reacción se redujo a 50°C, entonces se cargó 2,44 g de Epiclorohidrina (26,4 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y luego la temperatura se incrementó a 80 °C y se mantuvo durante 0,5 horas. Después de 0,5 horas, la reacción se detuvo.

D) R_F-TETA C12 (X-32770-44)**D1) 1,75 R_F-epóxido-C12 a TETA (X-32770-44-1)**

Se llevó a cabo la reacción en una manera similar a aquella de B1 excepto que se cargó en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar, 5,1 g de R_F-Epóxido-C12 (7,54 mmoles). El recipiente de reacción se calentó, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión, a 100°C. Una vez que el recipiente y R_F-Epóxido-C12 estuvieron a 100°C, se cargó 0,63 g de TETA (4,31 mmoles), a través de Jeringa Desechable, en un jeringazo. Una vez que la adición de TETA se completó, la reacción se mantuvo durante 1 hora. El embudo de adición debe calentarse a ~70°C para licuar el epóxido.

D1(a) 1,75/2,25 R_F-TETA-C12 clorohidrina (X-32770-44-1)

Se cargó 5,73 g de (D1) (4,31 mmoles) y 89,8 g de agua (para diluir a 19% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml, equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con un mezclado vigoroso, para dispersar (D1). Una vez que se dispersó uniformemente el material, la temperatura de reacción se redujo a 50°C. Se cargó entonces 0,897 g de Epiclorohidrina (9,69 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y luego la temperatura se incrementó a 90 °C y se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora, la reacción se detuvo y 7,6 g de agua adicional se cargó para diluir la reacción a 15% de sólidos.

R_F-TETA-N**E1) 1,5 R_F-TETA-N (X-32749-1)**

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de B1 excepto que se cargó en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar, 7,4 g de TETA (50,60 mmoles) . El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C. Una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 40 g de R_F-Epóxido-N (75,90 mmoles) a través de embudo de adición constante calentado a una velocidad suficiente para controlar cualquier exotermia (5-30 minutos). Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora, C13 NMR muestra 100% del epóxido que ha sido consumido. El embudo de adición debe calentarse a ~70°C para licuar el epóxido.

E1(a) 1,5/1,75 clorohidrina (X-32749-4)

Se cargaron 10 g de (E1) (10,68 mmoles) y 30 g de agua (para diluir a 30% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 50°C, con mezclado vigoroso para dispersar (E1). Una vez que se dispersó el material uniformemente, se cargó entonces 1,73 g de Epiclorohidrina (18,68 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas. Después de 0,5 horas la reacción se detuvo y la dispersión se diluyó a 15% de Sólidos.

E1(b) 1,5/2,25 clorohidrina (X-32749-5)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,22 g de Epiclorohidrina (24,02 mmoles) al recipiente de reacción.

E1(c) 1,5/3,78 clorohidrina (X-32749-6)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,74 g de Epiclorohidrina (40,42 mmoles) al recipiente de reacción.

E2) 1,75 R_F-TETA-N (X32749-7)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 1,37 g de TETA (0,36 mmoles) y una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 8,63 g de N-Epóxido (16,38 mmoles).

E2(a) 1,75/1,75 clorohidrina (X32749-7)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,52 g de Epiclorohidrina (16,43 mmoles) al recipiente de reacción.

E2(b1) 1,75/2,25 clorohidrina (X32650-32)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,95 g de Epiclorohidrina (21,1 mmoles) al recipiente de reacción.

E2(b2) 1,75/2,25 clorohidrina (X3)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E2(b1) excepto que la reacción de TETA/epóxido se llevó a cabo a 130°C en lugar de 80°C, el producto resultante se dispersó en agua a 95°C en lugar de 80°C, la epiclorohidrina se introdujo en tres alícuotas iguales, la primera a 60-65°C, y la segunda y tercera a 50°C, la temperatura de reacción se mantuvo a 50°C durante 2 horas seguida manteniendo la temperatura de reacción a 80°C durante 2 horas antes de agregar agua a 90°C para diluir el producto a 17,5% de sólidos totales.

E2(c) 1,75/3,25 clorohidrina (X32650-33)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,81 g de Epiclorohidrina (30,4 mmoles) al recipiente de reacción.

E2(d) 1,75/4,25 clorohidrina (X32650-34)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,68 g de Epiclorohidrina (40,0 mmoles) al recipiente de reacción.

E3) 2,5 R_F - TETA-N (X-32650-30)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 3,33 g de TETA (23,0 mmoles), y una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 30 g de R_F-epóxido-N (57 mmoles).

E3(a) 2,5/2,48 clorohidrina (X32650-35)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E3, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,56 g de Epiclorohidrina (16,9 mmoles) al recipiente de reacción.

E3(b) 2,5/3,58 clorohidrina (X32650-36)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E3, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,26 g de Epiclorohidrina (24,4 mmoles) al recipiente de reacción.

E3(c) 2,5/4,67 clorohidrina (X32650-37)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E3, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,95 g de Epiclorohidrina (31,9 mmoles) al recipiente de reacción.

E4(d) 2,5/5,0 clorohidrina (X32520-74)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E3, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,53 g de Epiclorohidrina (38,0 mmoles) al recipiente de reacción.

E4) 3,0 R_F-TETA-N (X-32650-31)

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 2,77 g de TETA (18,94 mmoles) y una vez que se calentó a 80°C, se cargó 30 g de R_F-Epóxido-N (57 mmoles) a través de Embudo de Adición Constante calentado.

E4(a) 3,0/2,25 clorohidrina (X32650-38)

10 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E4, y una vez que el material se dispersó uniformemente en agua destilada, se cargó entonces 1,21 g de Epiclorohidrina (13,03 mmoles) al recipiente de reacción.

E4(b) 3,0/3,25 clorohidrina (X32650-39)

15 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E4, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,74 g de Epiclorohidrina (18,82 mmoles) al recipiente de reacción.

E4(c) 3,0/4,25 clorohidrina (X32650-40)

20 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se utilizó el material de partida E4, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,28 g de Epiclorohidrina (24,61 mmoles) al recipiente de reacción.

R_F-TETA-foralquilo I10N (X32770-39)**F1) 1,75 R_F-epóxido-foralquilo I10 a TETA (X-32770-39)**

30 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 6,58 g de TETA (44,98 mmoles). Una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 50,00 g de Foralquilo I10N (78,72 mmoles).

F1(a) 1,75/2,2 R_F-TETA-foralquilo I10N clorohidrina (X-32770-39)

35 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se cargó 56,58 g de F1 (44,98 mmoles) y 150 g de agua. Una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 9,36 g de Epiclorohidrina (101,21 mmoles) al recipiente de reacción en gotas durante 30 minutos. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora. Se cargó entonces 80 g de agua destilada y la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora la reacción se detuvo y se cargó 143,7 g de agua destilada para diluir la dispersión a 15% de sólidos.

40

Material de foralquilo 8N TETA (X32770-37)**G1) 1,75-R_F-epóxido-foralquilo I8N a TETA (X-32770-37)**

45 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que en un recipiente de reacción de 500 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar, se cargó 8,35 g de TETA (57,13 mmoles). El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C. Una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 80°C, se cargó 53,00 g de foralquilo I8N Epóxido (99,97 mmoles) lentamente durante 60 minutos a través de embudo de adición constante. Una vez que la adición se completó, la reacción se mantuvo durante 2 horas.

50

G1(a) 1,75/2,2 R_F-TETA-foralquilo I8N clorohidrina (X-32770-37)

55 Se cargo 61,35 g de G1 (57,13 mmoles) y 200 g de agua destilada caliente en un recipiente de reacción de 1000 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. Con mezclado vigoroso, el recipiente de reacción se calentó, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión, a 80 °C. Una vez que el material se dispersó uniformemente, la temperatura se disminuyó a 50°C, se cargó 11,89 g de Epiclorohidrina (128,53 mmoles), a gotas durante 1,3 horas. La reacción se mantuvo a 50 °C durante 1 hora. Después de 1 hora se cargó 80,26 g de agua destilada y la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 2 horas. Después de 2 horas la reacción se detuvo y se cargó 134,76 g de agua destilada para diluir la dispersión a 15% de Sólidos.

60

R_F-DETA-N**H1) 1,75 R_F-epóxido-N a dietilentriamina (DETA) (X-32216-55-1)**

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que 5,59 g de DETA (54,2 mmoles) se cargó. Se calentó el recipiente de reacción, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C. Una vez que el recipiente y DETA estuvieron a 80°C, se cargó 50,0 g de R_F-Epóxido-N (94,88 mmoles) a través de embudo de adición constante. Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 1 hora.

10 H1a) 1,75/1,0 R_F-HACH-N (X-32216-81)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 (a) excepto que se cargó 10,10 g de H1 (9,85 mmoles) y 40 g de agua (para diluir a 21,59% de sólidos). Una vez que H1 se dispersó y la temperatura se estableció a 50°C, se cargó entonces 0,91 g de Epiclorohidrina (9,8 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas y se detuvo.

15 H1b) 1,75/1,99 R_F-HACH-N (X-32216-73)

20 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,8 g de Epiclorohidrina (19,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H1c) 1,75/2,25 R_F-HACH-N (X-32650-63)

25 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 30,64 g del material de Partida H1 (29,88 mmoles) se cargó a 110,58 g de agua destilada, y una vez que se dispersó el material uniformemente, se cargó entonces 6,22 g de Epiclorohidrina (67,23 mmoles) al recipiente de reacción.

30 H1d) 1,75/3,10 R_F-HACH-N (X-32650-25)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 9,28 g del material de Partida H1 (9,88 mmoles) se cargó a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,8 g de Epiclorohidrina (30,2 mmoles) al recipiente de reacción.

35 H1e) 1,75/3,25 R_F-HACH-N (X-32216-69)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 10,0 g del material de Partida H1 (9,75 mmoles) se cargó a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,93 g de Epiclorohidrina (32,0 mmoles) al recipiente de reacción.

40 H1f) 1,75/3,4 R_F-HACH-N (X-32650-24)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 10 g del material de partida H1 (9,75 mmoles) se cargó a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,07 g de Epiclorohidrina (33,2 mmoles) al recipiente de reacción.

H1g) 1,75/3,75 R_F-HACH-N (X-32316-65)

50 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 10 g del material de partida H1 (9,75 mmoles) se cargó a 45,28 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,38 g de Epiclorohidrina (33,2 mmoles) al recipiente de reacción.

H1h) 1,75/5,0 R_F-HACH-N (X-32316-59)

55 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 9,9 g del material de partida H1 (9,7 mmoles) se cargó a 35 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 4,47 g de Epiclorohidrina (48,0 mmoles) al recipiente de reacción.

60 H2) 1,85 R_F-DETA-N (X-32650-16)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que 3,65 g de DETA (35,38 mmoles) se cargo. Una vez que el recipiente y DETA estuvieron a 80°C, se cargó 35,0 g de R_F-Epóxido-N (66,0 mmoles) a una velocidad suficiente para controlar la exotermia (5-30 minutos) a través de embudo de adición constante. Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 2 horas.

65

H2(a) 1,85/3,25 R_F-DETA-N clorohidrina (X-32650-23)

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 10 g del material de partida H2 (9,2 mmoles) se cargó a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,76 g de Epiclorohidrina (29,8 mmoles) al recipiente de reacción.

H2(c) 1,85/3,4 R_F-DETA-N clorohidrina (X-32650-21)

10 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que 10 g del material de partida H2 (9,2 mmoles) se cargó a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,88 g de Epiclorohidrina (31,1 mmoles) al recipiente de reacción.

H3) 2,0 R_F-DETA-N

15 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 5,87 g de DETA (56,89 mmoles) al recipiente de reacción y una vez que el recipiente y DETA estuvieron a 80°C, se cargó 60,0 g de R_F-Epóxido-N (113,9 mmoles).

H3(a) 2,0/1,0 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-80)

20 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10,43 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,83 g de Epiclorohidrina (9,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H3(b) 2,0/2,85 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-72)

25 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,28 g de Epiclorohidrina (24,6 mmoles) al recipiente de reacción.

30

H3(c) 2,0/3,1 R_F-DETA-N clorohidrina (X32650-20)

35 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10,43 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,48 g de Epiclorohidrina (27,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H3(d) 2,0/3,25 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-68)

40 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H3 (8,64 mmoles) a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,6 g de Epiclorohidrina (28,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H3(e) 2,0/3,4 R_F-DETA-N clorohidrina (X32650-18)

45 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 5,75 g del material de partida H3 (5,00 mmoles) a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,56 g de Epiclorohidrina (17,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H3(f) 2,0/3,75 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-64)

50 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 45,5 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,00 g de Epiclorohidrina (32,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H3(g) 2,0/5,0 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-58)

55 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 35 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 4,00 g de Epiclorohidrina (43,0 mmoles) al recipiente de reacción.

60

H3(h) 2,0/6,32 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-75)

65 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H3 (9,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 5,09 g de Epiclorohidrina (55,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H4) 2,25 R_F-DETA-N (X-32216-53)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 40,0 g de R_F-Epóxido-N (80,0 mmoles) a 3,48 g de DETA (30,0 mmoles).

H4(a) 2,25/1,0 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-79)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 9,54 g del material de partida H4 (7,4 mmoles) a 40,11 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,68 g de Epiclorohidrina (7,4 mmoles) al recipiente de reacción.

H4(b) 2,25/3,25 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-67)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H4 (8,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,33 g de Epiclorohidrina (25 mmoles) al recipiente de reacción.

H4(c) 2,25/3,75 R_F-DETA-N clorohidrina (X32651-12)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H4 (8,00 mmoles) a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,69 g de Epiclorohidrina (29 mmoles) al recipiente de reacción.

H4(d) 2,25/5,0 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-57)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H4 (8,00 mmoles) a 30 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 3,59 g de Epiclorohidrina (39 mmoles) al recipiente de reacción.

H4(e) 2,25/7,93 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-63)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H4 (8,00 mmoles) a 40 g de agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 5,69 g de Epiclorohidrina (61,5 mmoles) al recipiente de reacción.

H5) 2,50 R_F-DETA-N (X-32216-63)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 50,0 g de R_F-Epóxido-N (90,0 mmoles) a 3,92 g de DETA (40,0 mmoles).

H5(a) 2,5/1,0 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-78)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10,3 g del material de partida H5 (7,00 mmoles) a 50,8 g de Agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,67 g de Epiclorohidrina (7 mmoles) al recipiente de reacción.

H5(b) 2,5/3,25 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-66)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H5 (7,00 mmoles) a 40,0 g de Agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,12 g de Epiclorohidrina (23,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H5(c) 2,5/3,75 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-62)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H5 (7,00 mmoles) a 40,0 g de Agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,44 g de Epiclorohidrina (26,0 mmoles) al recipiente de reacción.

H5(d) 2,5/6,16 R_F-DETA-N clorohidrina (X32216-74)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de H1(a) excepto que se cargó 10 g del material de partida H5 (7,00 mmoles) a 40,0 g de Agua destilada, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 4,01 g de Epiclorohidrina (43,0 mmoles) al recipiente de reacción.

I) Materiales R_F-DETA-TELA**I1) 1,5 R_F-DETA-TELA (X-32520-48)**

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1 excepto que se cargó 75,0 g de R_F-Epóxido (157,0 mmoles) a 10,8 g de DETA (105,0 mmoles).

I1(a) 1,5/1,5 R_F-HACH X-32520-49

10 Se cargaron 10 g de I1 (12,0 mmoles) y 20 g de Alcohol Isopropílico en un recipiente de reacción de 100 ml con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando una Repisa de chimenea de Calentamiento, con Controlador de Temperatura Temp-o-Trol a 50°C con mezclado vigoroso para dispersarse/disolverse (I1). Una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,7 g de Epiclorohidrina (18,4 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y se detuvo.

15

I1(b) 1,5/2,5 R_F-HACH X-32520-81-1

20 Se cargaron 13,38 g de (I1) (16,4 mmoles) y 27,83 g de agua (para diluir a 38,2% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de hielo equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar (I1). Una vez que el material se dispersó uniformemente, la reacción se enfrió a 50 °C y se cargó entonces 3,79 g de Epiclorohidrina (41 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C, durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas y se detuvo.

I1(c) 1,5/5,0 R_F-HACH X-32520-79-1

25 Se cargaron 100 g de (I1) (122,3 mmoles) y 203,6 g de agua (para diluir a 43,5% de sólidos) en un recipiente de reacción de 1000 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar (I1). Una vez que se dispersó el material uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C, y se cargó entonces 56,59 g de Epiclorohidrina (612 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,75 horas y se detuvo.

30

I2) 2,0 R_F-DETA-TELA-X-32336-52-I

35 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1 excepto que se cargó 5,42 g de DETA (55,0 mmoles) al recipiente de reacción, y una vez que la temperatura a 70°C, se cargó 50 g de R_F-Epóxido (110,0 mmoles) a la reacción.

I2(b) 2,0/0,5 R_F-AA/DETA X-32336-56-1

40 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se cargó 10 g de I2 (9,5 mmoles) y 20 g de Alcohol isopropílico al recipiente de reacción, y una vez que el material se disperso uniformemente, se cargó entonces 0,44 g de Epiclorohidrina (5,0 mmoles).

45

I2(c) 2,0-0,75 R_F -AA/DETA X-32336-54-1

50 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se cargó 0,66 g de Epiclorohidrina (7,13 mmoles) al recipiente de reacción.

I2 (d) 2/0,91 R_F- AA/DETA X-32520-2

55 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se cargó 0,80 g de Epiclorohidrina (8,6 mmoles) al recipiente de reacción.

I2(e) 2/1,37 R_F - AA/DETA X-32520-1

60 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se cargó 1,2 g de Epiclorohidrina (12,96 mmoles) al recipiente de reacción.

I2 (f) 2,0/1,5 R_F -HACH 1@50 2@80 X-32520-42

65 Se cargaron 10,61 g de I2 (10,0 mmoles) y 20 g de agua (para diluir a 37,5% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar

(I2) . Una vez que se dispersó el material uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C, y se cargó entonces 1,40 g de Epiclorohidrina (15 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 1,5 horas. El pH se ajustó a 9,0 y la reacción se mantuvo durante 0,5 horas adicionales y luego se detuvo.

5

I2 (g) 2/1,5 R_F-HACH 1 @50 1 @80 X-32520-41

Se cargaron 9,95 g de (I2) (10,0 mmoles) y 20 g de agua (para diluir a 36% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar (I2). Una vez que se dispersó el material uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C, y se cargó entonces 1,31 g de Epiclorohidrina (15 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y el pH se ajustó a 9,0 y la reacción se mantuvo durante 1 hora adicional y luego se detuvo.

15

I2(h) 2/1,5 R_F-AA/DETA 1 @50 X-32520-40

Se cargaron 10,12 g de (I2) (9,6 mmoles) y 20 g de Alcohol isopropílico en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando una Repisa de chimenea de Calentamiento con Controlador de Temperatura Temp-o-Trol a 50 °C con mezclado vigoroso para dispersarse/disolverse (I1). Una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,39 g de Epiclorohidrina (15,0 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y se detuvo.

20

25

I2(i) 2/2,28 R_F-AA/DETA clorohidrina X-32520-7

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se cargó 2,0 g de Epiclorohidrina (22,0 mmoles) al recipiente de reacción.

30

I2(j) 2,0/5,0 R_F-HACH X-32520-72

Se cargaron 13,38 de I1 (12,7 mmoles) y 27,83 g de agua (para diluir a 38,2% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar (I1). Una vez que se dispersó el material uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C, y se cargó entonces 3,79 g de Epiclorohidrina (41 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas y se detuvo.

35

I3) 2,5 R_F-DETA-TELA (X-32520-47)

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1 excepto que se cargó 6,52 g de DETA (63,0 minóles) al recipiente de reacción y, una vez la temperatura a 80°C, se cargó 75 g de R_F-Epóxido (158,00 mmoles) a la reacción.

40

I3(a) 2,5/1,5 R_F-HACH X-32520-50

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1(a) excepto que se utilizó I3 como el Material de Partida y se cargó 1,073 g de Epiclorohidrina (12,0 mmoles) al recipiente de reacción.

45

I3(b) 2,5/1,5 R_F-HACH X-32520-54-1

Se cargaron 10,1 g de (I3) (7,8 mmoles) y 20,24 g de agua (para diluir 36,84% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar (I3). Una vez que el material se dispersó uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C y se cargó entonces 1,084 g de la Epiclorohidrina (11,7 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y se detuvo.

55

I3(c) 2,5/1,5 R_F-HACH X-32520-55-1

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I2(g) excepto 10,02 g de (I3) (7,75 mmoles) y 20,29 g de agua y una vez que el material se dispersó uniformemente, la reacción se enfrió a 50 °C y 1,084 g de Epiclorohidrina (11,7 mmoles) entonces se cargó al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80 °C, el pH se ajustó a 9,0 y la reacción se mantuvo durante 0,5 horas adicionales y luego se detuvo.

60

I3(d) 2,5/3,0 R_F-HACH X-32520-57-1

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I2(g) excepto que se cargó 10,06 g de I3 (7,8 mmoles) y 21,01 g de agua y una vez que el material se dispersó uniformemente a 50°C, se cargó entonces 2,16 g de Epiclorohidrina (23,3 mmoles).

I3(e) 2,5/3,0 R_F-HACH X-32520-56-1

10 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I3(b) excepto que se cargó 2,17 g de Epiclorohidrina (23,4 mmoles) al recipiente de reacción.

I3(f) 2,5/3,0 R_F-HACH X-32520-58-2

15 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I2(h) excepto que se cargo 22,91 g de I3 (17,7 mmoles) de 40 g de IPA. Una vez que se dispersó el material a 50°C, se cargó 4,92 g de Epiclorohidrina (53,1 mmoles) al recipiente de reacción.

I3(g) 2,5/3,0 R_F-HACH (condición 1/0,5) X-32520-63

20 Se cargaron 10,24 g de I3 (7,9 mmoles) y 21,98 g de agua (para diluir a 36,5% de sólidos) en un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar. El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C, con mezclado vigoroso para dispersar I3. Una vez que el material se dispersó uniformemente, la reacción se enfrió a 50°C y se cargó entonces 2,19 g de Epiclorohidrina (23,7 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas y se detuvo.

I3(h) 2,5/3,0 R_F-HACH (1 @50°C/2 @80°C) X-32520-64

30 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I3(g) excepto que la reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 2,0 horas y se detuvo.

I3(i) 2,5/5,0 R_F-HACH (1 hora @ 50°C) X-32520-65-1

35 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I3(g) excepto que se cargó 10,18 g de I3 (7,87 mmoles) y 20,57 g de agua y una vez que el material se dispersó uniformemente a 50°C, se cargó entonces 3,64 g de Epiclorohidrina (39,35 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y se detuvo.

I3(j) 2,5/5,0 R_F-HACH (1 hora @ 50°C, 0,5 horas @ 80°C) X-32520-66

40 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I3 (g) excepto que se cargó 10,22 g de I3 (7,9 mmoles) y 20,57 g de agua y una vez que el material se dispersó uniformemente a 50°C, se cargó entonces 3,66 g de Epiclorohidrina (39,5 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 0,5 horas y se detuvo.

I3 (k) 2,5/5,0 R_F-HACH (1 hora @ 50°C, 2,0 horas @ 80°C) X-32520-67

50 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I3 (g) excepto que se cargó 10 g de I3 (7,73 mmoles) 20,65 g de agua y una vez que el material se dispersó uniformemente a 50°C, se cargó entonces 3,58 g de Epiclorohidrina (38,65 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora, a cuyo punto la temperatura se incrementó a 80°C y se mantuvo durante 2 horas y se detuvo.

J) R_F-DETA-TELA-L**J1) 2,0 R_F-AA-L/DETA X-32369-25**

55 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1 excepto que se cargó 5,42 g de DETA (52,5 mmoles) al recipiente de reacción, una vez a temperatura de 70°C, se cargó 50 g de R_F-Epóxido-L (100 mmoles) a la reacción.

J1(a) 2,0/0,5 R_F-AA-L-/DETA X-32520-17

60 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de I1 (a) excepto que se cargaron 10 g de J1 (10,0 mmoles) y 20 g de Alcohol Isopropílico al recipiente de reacción, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,44 g de Epiclorohidrina (5,0 mmoles).

65

J1(b) 2/0,91 R_F-AA-L/DETA X-32520-4

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargó 0,83 g de Epiclorohidrina (9,0 mmoles).

J1(c) 2/1,36 R_F-AA-L/DETA X-32520-3

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargó 1,24 g de Epiclorohidrina (13,0 mmoles).

K) R_F-DETA-Zonyl TE (X-32214-41)**1) 2,0 Zonyl TE/DETA X32520-11**

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1 excepto que se cargó 5,42 g de DETA (50,0 mmoles) al recipiente de reacción, y una vez que la temperatura alcanzó 80°C, se cargó 50 g de Zonyl TE (110 mmoles) a la reacción. La reacción se mantuvo durante 2 horas y se detuvo.

K1(a) 2,0/0,25 Zonyl TE/DETA X32520-22

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargaron 10 g de K1 (9,5 mmoles) y 20 g de Alcohol Isopropílico al recipiente de reacción, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,22 g de Epiclorohidrina (2,0 mmoles).

K1(b) 2,0/0,5 Zonyl TE/DETA X32520-15

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(a) excepto que se cargó 0,44 g de Epiclorohidrina (5,0 mmoles).

K1(c) 2,0/0,75 Zonyl TE/DETA X32214-61

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargaron 27,7 g de K1 (26,0 mmoles) y 25 g de Cloroformo al recipiente de reacción, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,821 g de Epiclorohidrina (20,0 mmoles).

K1(d) 2,0/0,75 Zonyl TE/DETA X32520-21

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(a) excepto que se cargó 0,66 g de Epiclorohidrina (7,0 mmoles).

K1(e) 2,0/0,91 Zonyl TE/DETA X32520-13

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(a) excepto que se cargó 0,80 g de Epiclorohidrina (9,0 mmoles).

K1(g) 2,0/1,0 Zonyl TE/DETA X32214-49

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargaron 22,25 g de K1 (21,0 mmoles) y 90 g de Cloroformo/Alcohol Isopropílico 50:50 al recipiente de reacción, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 1,95 g de Epiclorohidrina (21,0 mmoles).

K1(h) 2,0/1,37 Zonyl TE/DETA X32520-14

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(a) excepto que se cargó 1,20 g de Epiclorohidrina (13,0 mmoles).

K1(j) 2,0/7,0 Zonyl TE/DETA X32214-51

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(c) excepto que se cargó 8,43 g de Epiclorohidrina (91,0 mmoles) a 13,74 g de K1 (13 mmoles).

K1(k) 2,0/7,0 Zonyl TE/DETA X32214-29

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de K1(a) excepto que se cargó 7,13 g de Epiclorohidrina (7,7 mmoles) a 12,0 g de K1 (11 mmoles).

M) Material Zonyl TE/TETA (32214-56)

Se cargó a un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar, 5,0 g de TETA (34,0 mmoles). Se calentó el recipiente de reacción, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 50°C. Una vez que el recipiente y TETA estuvieron a 50°C, se cargó 32,37 g de Zonyl TE (68 mmoles), a través de embudo de adición constante, durante 10 horas. Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 5 horas y se detuvo. Se observó 100% de conversión.

M1(a) 2/1 Zonyl TE/TETA X-32214-65

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de E1(a) excepto que se cargaron 9 g de M1 (8,0 mmoles) y 20 g de Cloroformo al recipiente de reacción. Una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,74 g de Epiclorhidrina (8,0 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 5 horas.

M1(b) 2/2 Zonyl TE/TETA X-32214-64

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de M1(a) excepto que se cargaron 18 g de M1 (16 mmoles) y 20 g de Cloroformo al recipiente de reacción. Una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 2,96 g de Epiclorhidrina (32,0 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 5 horas.

M1(c) 2/7 Zonyl TE/TETA X-32214-66

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de M1(a) excepto que se cargaron 9 g de M1 (8 mmoles) y 20 g de Cloroformo al recipiente de reacción. Una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 5,31 g de Epiclorhidrina (57,0 mmoles). La reacción se mantuvo a 50°C durante 5 horas.

Q) R_F-AGE**Q1) 2,0 R_F-AGE/DETA. X32336-58****2,0/0,62 R_F-AGE/DETA X32336-69-1**

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de J1(a) excepto que se cargaron 10 g de Q1 (7 mmoles) y 20 g de Alcohol Isopropílico al recipiente de reacción, y una vez que se dispersó el material uniformemente, se cargó entonces 0,41 g de Epiclorhidrina (4,0 mmoles).

2,0/0,75 R_F-AGE/DETA X32336-60

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de Q1(a) se cargaron 40 g de Alcohol Isopropílico al recipiente de reacción, y una vez que el material se dispersó uniformemente, se cargó entonces 0,497 g de Epiclorhidrina (5,0 mmoles).

2,0/1,22 R_F-AGE/DETA X32336-67-1

La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de Q1(a) excepto que se cargó entonces 0,81 g de Epiclorhidrina (9,0 mmoles).

S) R_F-PEI**S1) 4,7 R_F-PEI-L423 X32650-86**

Se cargó a un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador, y termopar, 6,83 g de PEI-L423 (16,1 mmoles). El recipiente de reacción se calentó utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80 °C. Una vez que el recipiente y PEI-L423 estuvieron a 80°C, se cargó 40 g de R_F-Epóxido-N (75,9 mmoles) a través del embudo de adición constante calentado a una velocidad suficiente para controlar cualquier exotermia (5-30 minutos). Una vez que se completó la adición, la reacción se mantuvo durante 1 hora. El embudo de adición debe calentarse a ~70°C para licuar el epóxido.

S1a) 5,7/5,96 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-88

Se cargó 10 g de S1 (34,48 mmoles) y 30 g de agua a un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. Con mezclado vigoroso, el recipiente de reacción se calentó, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C. Una vez que el material se dispersó uniformemente, la temperatura se redujo a 50°C. Una vez que la temperatura estuvo estable a 50 °C, se cargó 1,9 g de Epiclorhidrina (20,55 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y luego la temperatura se incrementó a 80 °C y se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora la reacción se detuvo y la reacción se diluyó a

15% de sólidos.

S1b) 4,7/4,75 R_F-PEI L423 HACH-N

5 Se cargó 10 g de S1 (34,48 mmoles) y 30 g de agua a un recipiente de reacción de 100 ml equipado con un agitador aéreo, condensador y termopar. Con mezclado vigoroso, el recipiente de reacción se calentó, utilizando un baño de aceite equipado con un calentador de inmersión a 80°C. Una vez que el material se dispersó uniformemente, la temperatura se redujo a 50°C. Una vez que la temperatura estuvo estable a 50 °C, se cargó 1,52 g de Epiclorhidrina (16,38 mmoles) al recipiente de reacción. La reacción se mantuvo a 50°C durante 1 hora y luego la temperatura se incrementó a 80 °C y se mantuvo durante 1 hora. Después de 1 hora la reacción se detuvo y la reacción se diluyó a 15% de sólidos.

S2) 5,5 R_F- PEI-L423 X-32650-87

15 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1 excepto que se cargó entonces 5,84 g de PEI-L423 (13,8 mmoles), y la reacción se mantuvo durante 1 hora.

S2a) 5,5/10,22 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-76

20 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10,16 g de S2 (3,058 mmoles) y 30,42 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50 °C, se cargó 2,88 g de Epiclorhidrina (31,00 mmoles) al recipiente de reacción.

S2b) 5,5/5,96 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-77

25 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10 g de S2 (3,05 mmoles) y 30 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50 °C, se cargó 1,66 g de Epiclorhidrina (17,94 mmoles) al recipiente de reacción.

S2c) 5,5/7,07 R_F -PEI L423 HACH-N X32650-78

30 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10,16 g de S2 (3,05 mmoles) y 31,1 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 1,97 g de Epiclorhidrina (21,30 mmoles) al recipiente de reacción.

S2d) 5,5/5,96 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-77

35 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10,16 g de S2 (3,05 mmoles) y 30,42 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 2,88 g de Epiclorhidrina (31,00 mmoles) al recipiente de reacción.

S2e) 5,5/4,75 R_P-PEI L423 HACH-N X32650-87

45 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10 g de S2 (3,01 mmoles) y 30 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 1,32 g de Epiclorhidrina (14,3 mmoles) al recipiente de reacción.

S3) 7,46 R_F-PEI-L423 X-32650-87

50 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1 excepto que se cargó entonces 4,3 g de PEI-L423 (10,17 mmoles), y la reacción se mantuvo durante 1 hora.

S3a) 7,46/8,08 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-80

55 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10 g de S3 (2,3 mmoles) y 30 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 1,72 g de Epiclorhidrina (18,5 mmoles) al recipiente de reacción.

S3b) 7,46/9,59 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-81

60 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10 g de S3 (2,3 mmoles) y 30 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50 °C, se cargó 2,04 g de Epiclorhidrina (22,0 mmoles) al recipiente de reacción.

S3c) 7,46/13,87 R_F-PEI L423 HACH-N X32650-82

5 La reacción se llevó a cabo en una manera similar a aquella de S1a excepto que se cargó 10 g de S3 (2,3 mmoles) y 30 g de agua y una vez que la temperatura estuvo estable a 50°C, se cargó 2,95 g de Epiclorhidrina (31,8 mmoles) al recipiente de reacción.

T1a) Procedimiento de síntesis general para la Tabla XV(A):

10 Se carga trietilentetramina (TETA) a un hervidor de resina de 1 litro cubierto con nitrógeno, equipado con un agitador aéreo, condensador de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno y calentó a 80°C, 130 o 147°C. Se agrega 0,4375 a 1,0 equivalentes molares del epóxido fluorado de elección a base de equivalentes molares TETA de átomos de amina, al hervidor de resina durante un periodo de 50 minutos mientras la mezcla se agita. La temperatura de la reacción se controla utilizando un baño de circulación de aceite o agua. La reacción se mantiene a la temperatura designada durante dos horas después que la adición de epóxido se completa. Suficiente agua caliente se agrega entonces debajo de la superficie de la mezcla de reacción con mezclado para resultar en una dispersión de 30% de sólidos. La dispersión se calienta de 80°C a 95°C durante 5-15 minutos (hasta que se obtiene una dispersión homogénea). La dispersión se enfría entonces a 50°C y se agrega 0,5625 equivalentes molares de Epiclorhidrina por átomo de amina TETA debajo de la superficie de la mezcla de reacción durante un periodo de 30 minutos. La mezcla se combina durante un periodo de 120 minutos, después de que se completa la adición de epi. En el final de 120 minutos, la temperatura de la mezcla se incrementa a 80°C y se mantiene durante 120 minutos. Suficiente agua de dilución caliente se agrega entonces debajo de la superficie de la mezcla (con mezclado), para resultar en una dispersión de 17,5% de sólidos. Preparación de polímeros de fluoroalquil-hidroxi-amina-azetidinio de contenido de azetidinio variable ejemplos de la Tabla 17

U1a)

25 Se hizo reaccionar 2,25 equivalentes molares de Epiclorhidrina con el producto de reacción de epóxido fluorado/TETA descrito en el Ejemplo E2(b2) en una forma idéntica como el ejemplo E2(b2) . La NMR de carbono del producto resultante claramente mostró la presencia de la funcionalidad 3-hidroxi-azetidinio como se demuestra por los picos que ocurren entre 70-75 ppm.

U2a)

35 El pH de una porción del producto resultante se incrementó a 11 con hidróxido de sodio y se agitó durante la noche a 40°C. La NMR de carbono mostró que los picos entre 70-75 ppm se hicieron demostrando que la funcionalidad de 3-hidroxi-azetidinio no estuvo más presente. El análisis SEC indicó que el peso molecular había permanecido constante demostrando que la base no había impactado las reticulaciones poliméricas.

U3a)

40 Se hizo reaccionar 2,25 equivalentes molares de epiclorhidrina con el material fluorado TETA descrito en el ejemplo X, pero la reacción se activó a 22°C y cinco por ciento de concentración en agua durante un periodo de 10 días. La NMR de carbono mostró la ausencia de picos entre 70-75 ppm demostrando que no había sido generada ninguna funcionalidad 3-hidroxi-azetidinio. El análisis GC del mismo demostró que la Epiclorhidrina había sido consumida por la amina fluorada.

Tabla II Ejemplos específicos de preparaciones de polímeros fluoroalquil-hidroxi-poliamina-3-hidroxiazetidinio

50 Abreviaciones Químicas utilizadas en la Tabla II y Ejemplos Sintéticos Específicos

CH ₂ CHICH ₂ OCH ₂ Aldrich C6 Epóxido	C6
Aldrich C8 Epóxido	C8
Aldrich C10 Epóxido	C10
Aldrich C12 Epóxido	C12
Zonyl® TELA-N	N

Foralquilo I10N	I10N
Foralquilo I8N	I8N
Zonyl® TE	TE
Zonyl® TELA	A
Zonyl® TELA-L	L
Polietilenimina	PEÍ
Alilglicidiléter	AGE
Dietilen triamina	DETA
Tetraetilentetramina	TETA
Alcohol Alílico	AA
Hidroxiaminoclorohidrina o	HACH
Perfluoro(hidroxi)alquilo,	
Alquilamino halohidrina	
Alquilo perfluorado u orgánico	Rf
Perfluorado	
Poliamina. PEÍ con cadena Lineal	L423
Con 423 Mw promedio	
CH ₂ OCH ₂ CHICH ₂ y	ALT1
CH ₂ OCH ₂ C=CH ₂	
Grupo químico entre R _F y Epóxido en R _f -epóxido después	A, mostrado en la Estructura III

La Tabla II lista varias composiciones que se hicieron para probar y desarrollar esta invención. Las entradas de la Tabla se listan con el mismo esquema de etiquetación como los ejemplos sintéticos que se describieron anteriormente. Aquellos designados con SS significa que la descripción sintética exacta no está en los ejemplos sintéticos anteriores, pero el material se hizo con cambios menores a las relaciones molares u otras condiciones de reacción. A menos que se observe las referencias de letra referidas atrás a la Estructura III. Los encabezados en la columna son:

- 5 Ejemplo: Este índice se refiere a ejemplos descritos en los ejemplos sintéticos.
- 10 Equivalente R_F: Esto indica el número de moles de grupos R_F por unidad de monómero o poliamina. Esto es también el número de grupos J. El número de moles de grupos R_F por unidad monomérica se designa también como "r" .
- Equivalente Epi: Esto indica el número de moles relativos a la poliamina.
- 15 n: Número de grupos CH₂ entre los nitrógenos de amina

m: número de grupos amina de repetición en la Estructura I; el número total de aminas será $m + 1$.

5 Tipo R_F = El tipo de grupo fluoroquímico. En el esquema de reacción preferido éste es el sustituyente R_F en el epóxido fluorado.

A: El grupo en J, Estructura III.

10 p: El número de grupos A en J, Estructura III.

r/N: Relación de grupos r al número total de átomos de nitrógeno en la poliamina

epi/N: Relación de grupos epi al número total de nitrógeno.

Tabla II Ejemplos sintéticos, composición y comentarios asegurados en la sección de ejemplos sintéticos

Ejemplo	R _F Equiv.	Epi. Equiv.	N	m	Tipo R _F	A	P	r/N	epi/N	Notas
A1	1,75	0	2	3	C6	CH ₂	1	0,44	0,00	1,75R _F -EPOXIDE-C6 a Trietilentetramina (TETA), Rxn a 80°C
A1a	1,75	2,2	2	3	C6	CH ₂	1	0,44	0,55	1,75/2,2 R _F -TETA-C6 Clorohidrina
B1	1,75	0	2	3	C8	CH ₂	1	0,44	0,00	1,75 R _F -EPOXIDE-C8 a TETA, RXN a 80°C
B1a	1,75	2,25	2	3	C8	CH ₂	1	0,44	0,56	1,75/2,25 R _F -TETA-C8 Clorohidrina
C1	0	0	2	3	C10	CH ₂	1	0,00	0,00	R _F -EPOXIDE-C10 a TETA, RXN a 80°C
C1a	2,12	2,69	2	3	C10	CH ₂	1	0,53	0,67	1,75/2,25 R _F -TETA-C10 Clorohidrina
D	0	0	2	3	C12	CH ₂	1	0,00	0,00	R _F -TETAC12, RXN a 100°C
D1	1,75	0	2	3	C12	CH ₂	1	0,44	0,00	1,75R _F -EPOXIDE-C12enTETA
D1a	1,75	2,25	2	3	C12	CH _a	1	0,44	0,56	1,75/2,25 R _F -TETA-C12 Clorohidrina
E1	1,5	0	2	3	N	CH ₂	1	0,38	0,00	1,5R _F -TETA-N, RXN a 100°C
E1a	1,5	1,75	2	3	N	CH ₂	1	0,38	0,44	1,5/1,75 Clorohidrina
E1b	1,5	2,25	2	3	N	CH ₂	1	0,38	0,56	1,5/2,25 Clorohidrina
E1c	1,5	3,78	2	3	N	CH ₂	1	0,38	0,95	1,5/3,78 Clorohidrina
E2	1,75	0	2	3	N	CH ₂	1	0,44	0,00	1,75 R _F -TETA-N, RXN a 80°C
E2a	1,75	1,75	2	3	N	CH ₂	1	0,44	0,44	1,75/1,75 Clorohidrina
E2b	1,75	2,25	2	3	N	CH ₂	1	0,44	0,56	1,75/2,25 Clorohidrina
E2c	1,75	3,25	2	3	N	CH ₂	1	0,44	0,81	1,75/3,25 Clorohidrina
E2d	1,75	4,25	2	3	N	CH ₂	1	0,44	1,06	1,75/4,25 Clorohidrina
E3	2,5	0	2	3	N	CH ₂	1	0,63	0,00	2,5 R _F -TETA-N, RXN a 80°C
E3a	2,5	2,48	2	3	N	CH ₂	1	0,63	0,62	2,5/2,48 Clorohidrina
E3b	2,5	3,58	2	3	N	CH ₂	1	0,63	0,90	2,5/3,58 Clorohidrina
E3c	2,5	4,67	2	3	N	CH ₂	1	0,63	1,17	2,5/4,67 Clorohidrina
E3d	2,5	5	2	3	N	CH ₂	1	0,63	1,25	2,5/5,0 Clorohidrina
E4	3	0	2	3	N	CH ₂	1	0,75	0,00	3,0 R _F -TETA-N, RXN a 80°C
E4a	3	2,25	2	3	N	CH ₂	1	0,75	0,56	3,0/2,25 Clorohidrina
E4b	3	3,25	2	3	N	CH ₂	1	0,75	0,81	3,0/3,25 Clorohidrina

Ejemplo	R _F Equiv.	Epi Equiv.	N	m	Tipo R _F	A	P	r/N	epi/N	Notas
E4c	3	4,25	2	3	N	CH ₂	1	0,75	1,06	3,0/4,25 Clorohidrina
F	0	0	2	3	I10N	CH ₂	1	0,00	0,00	R _F -TETA-Foralquilo10N, RXN a 80°C
F1	1,75	0	2	3	I10N	CH ₂	1	0,44	0,00	1,75 R _F -EPOXIDE-Foralquilo 110N en TETA
F1a	1,75	2,2	2	3	I10N	CH ₂	1	0,44	0,55	1,75/2,2 R _F -TETA- Foralquilo 110N Clorohidrina
G	0	0	2	3	8N	CH ₂	1	0,00	0,00	Foralquilo 8N TETA, RXN á 80°C
G1	0	0	2	3	8N	CH ₂	1	0,00	0,00	1,75-R _F -EPOXIDE- Foralquilo 18N en TETA
G1a	1,75	2,2	2	3	I8N	CH ₂	1	0,44	0,55	1,75/2,2 R _F -TETA- Foralquilo 18N Clorohidrina
H1	1,75	0	2	2	N	CH ₂	1	0,58	0,00	1,75 R _F -EPOXIDE-N en Dietilentriamina DETA
H1a	1,75	1	2	2	N	CH ₂	1	0,58	0,33	1,75/1,0 R _F -HACH-N
H1b	1,75	1,99	2	2	N	CH ₂	1	0,58	0,66	1,75/1,99 R _F -HACH-N
H1c	1,75	2,25	2	2	N	CH ₂	1	0,58	0,75	1,75/2,25 R _F -HACH-N
H1d	1,75	3,1	2	2	N	CH ₂	1	0,58	1,03	1,75/3,10 R _F -HACH-N
H1e	1,75	3,25	2	2	N	CH ₂	1	0,58	1,08	1,75/3,25 R _F -HACH-N
H1f	1,75	3,4	2	2	N	CH ₂	1	0,58	1,13	1,75/3,4 R _F -HACH-N
H1g	1,75	3,75	2	2	N	CH ₂	1	0,58	1,25	1,75/3,75 R _F -HACH-N
H1h	1,75	5	2	2	N	CH ₂	1	0,58	1,67	1,75/5,0 R _F -HACH-N
H2	1,85	0	2	2	N	CH ₂	1	0,62	0,00	1,85 R _F -DETA-N, RXN en 80°C
H2a	1,85	3,25	2	2	N	CH ₂	1	0,62	1,08	1,85/3,25 R _F -DETA-N Clorohidrina
H2c	1,85	3,4	2	2	N	CH ₂	1	0,62	1,13	1,85/3,4 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3	2	0	2	2	N	CH ₂	1	0,67	0,00	2,0/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina, Rxn a 80°C
H3a	2	1	2	2	N	CH ₂	1	0,67	0,33	2,0/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3b	2	2,85	2	2	N	CH ₂	1	0,67	0,95	2,0/2,85 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3c	2	3,1	2	2	N	CH ₂	1	0,67	1,03	2,0/3,1 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3d	2	3,25	2	2	N	CH ₂	1	0,67	1,08	2,0/3,25 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3e	2	3,4	2	2	N	CH ₂	1	0,67	1,13	2,0/3,4 R _F DETA-N Clorohidrina
H3f	2	3,75	2	2	N	CH ₂	1	0,67	1,25	2,0/3,75 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3g	2	5	2	2	N	CH ₂	1	0,67	1,67	2,0/5,0 R _F -DETA-N Clorohidrina
H3h	2	6,32	2	2	N	CH ₂	1	0,67	2,11	2,0/6,32 R _F -DETA-N Clorohidrina

Ejemplo	R _F Equiv.	Epi Equiv.	N	m	Tipo R _F	A	P	r/N	epi/N	Notas
H4	2,25	0	2	2	N	CH ₂	1	0,75	0,00	2,0/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina, Rxn a 80°C
H4a	2,25	1	2	2	N	CH ₂	1	0,75	0,33	2,25/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina
H4b	2,25	3,25	2	2	N	CH ₂	1	0,75	1,08	2,25/3,25 R _F -DETA-N Clorohidrina
H4c	2,25	3,75	2	2	N	CH ₂	1	0,75	1,25	2,25/3,75 R _F -DETA-N Clorohidrina
H4d	2,25	5	2	2	N	CH ₂	1	0,75	1,67	2,25/5,0 R _F -DETA-N Clorohidrina
H4s	2,25	7,93	2	2	N	CH ₂	1	0,75	2,64	2,25/7,93 R _F -DETA-N Clorohidrina
H5	2,5	0	2	2	N	CH ₂	1	0,83	0,00	2,5/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina Rxn a 80°C
H5a	2,5	1	2	2	N	CH ₂	1	0,83	0,33	2,5/1,0 R _F -DETA-N Clorohidrina
H5b	2,5	3,25	2	2	N	CH ₂	1	0,83	1,08	2,5/3,25 R _F -DETA-N Clorohidrina
H5C	2,5	3,75	2	2	N	CH ₂	1	0,83	1,25	2,5/3,75 R _F -DETA-N Clorohidrina
H5d	2,5	6,16	2	2	N	CH ₂	1	0,83	2,05	2,5/6,16 R _F -DETA-N Clorohidrina
I1	1,5	0	2	2	A	CH ₂	1	0,50	0,00	1,5 R _F -DETA-TELA, RXN a 80°C
I1a	1,5	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,50	0,50	1,5/1,5 R _F -HACH
I1b	1,5	2,5	2	2	A	CH ₂	1	0,50	0,83	1,5/2,5 R _F -HACH
I1c	1,5	5	2	2	A	CH ₂	1	0,50	1,67	1,5/5,0 R _F -HACH
I2	2	0	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,00	2, R _F -DETA-TELA, RXN a 80°C
I2b	2	0,5	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,17	2,0/0,5 R _F -AA/DETA
I2c	2	0,75	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,25	2,0-0,75 R _F -AA/DETA
I2d	2	0,91	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,30	2/0,91 R _F -AA/DETA
I2e	2	1,37	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,46	2/1,37R _F -AA/DETA
I2f	2	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,50	2,0/1,5 R _F -HACH 1 @50 2 @80
I2g	2	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,50	2/1,5 R _F -HACH 1(5)50 10,80
I2h	2	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,50	2/1,5 R _F -AA/DETA 1 @50
I2i	2	2,28	2	2	A	CH ₂	1	0,67	0,76	2/2,28 AA/DETA Clorohidrina
I2j	2	5	2	2	A	CH ₂	1	0,67	1,67	2,0/5,0 R _F -HACH
I3	2,5	0	2	2	A	CH ₂	1	0,83	0,00	2,5 R _F -DETA-TELA, RXN a 80°C
I3a	2,5	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,83	0,50	2,5/1,5 R _F -HACH Véase descripción del ejemplo específico para condiciones inx

Ejemplo	R _F Equiv.	Epi Equiv.	N	m	Tipo R _F	A	P	r/N	epi/N	Notas
I3c	2,5	1,5	2	2	A	CH ₂	1	0,83	0,50	2,5/1,5 R _F -HACH 2,5/1,5 R _F -HACH Véase descripción del ejemplo específico para condiciones rxn
I3d	2,5	3	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,00	2,5/3,0 R _F -HACH
I3e	2,5	3	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,00	2,5/3,0 R _F -HACH
I3f	2,5	3	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,00	2,5/3,0 R _F -HACH
I3g	2,5	3	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,00	2,5/3,0 R _F -HACH (condición 1/0,5)
I3h	2,5	3	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,00	2,5/3,0 R _F -HACH (1@50°C /2@80°C)
I3i	2,5	5	2	2	A	CH ₂	1	0,33	1,67	2,5/5,0 R _F -HACH (1hr @ 50°C)
I3j	2,5	5	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,67	2,5/5,0 R _F -HACH (1hr @ 50°C, 0,5hr @ 80°C)
I3k	2,5	5	2	2	A	CH ₂	1	0,83	1,67	2,5/5,0 R _F -HACH (1hr @ 50°C, 2,0hr @ 80°C)
J1	2	0	2	2	L	CH ₂	1	0,67	0,00	2,0 R _F -AA-L/DETA, RXN a 80°C
J1a	2	0,5	2	2	L	CH ₂	1	0,67	0,17	2,0/0,5 R _F -AA-L/DETA
J1b	2	0,91	2	2	L	CH ₂	1	0,67	0,30	2/0,91 R _F -AA-L/DETA
J1c	2	1,36	2	2	L	CH ₂	1	0,67	0,45	2/1,36 R _F -AA-L/DETA
K	0	0	2	2	TE	CH ₂	1	0,00	0,00	R _F -DETA-ZoniloTE, RXN a 80°C
K1	2	0	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,00	2,0 Zonyl TE / DETA, RXN a 80°C
K1a	2	0,25	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,08	2,0/0,25 ZoniloTE/DETA
K1b	2	0,5	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,17	2,0/0,5 ZoniloTE/DETA
K1c	2	0,75	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,25	2,0/0,75 Zonilo TE/DETA
K1d	2	0,75	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,25	2,0/0,75 ZoniloTE/DETA
K1e	2	0,91	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,30	2,0/0,91 ZoniloTE/DETA,
K1g	2	1	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,33	2,0/1,0 Zonilo TE/DETA
K1h	2	1,37	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	0,46	2,0/1,37 Zonilo TE/DETA
K1j	2	7	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	2,33	2,0/7,0 Zonilo TE/DETA
K1k	2	7	2	2	TE	CH ₂	1	0,67	2,33	2,0/7,0 Zonilo TE/DETA
M	0	0	2	3	TE	CH ₂	1	0,00	0,00	Zonilo TE/TETA Material
M1a	2	1	2	3	TE	CH ₂	1	0,50	0,25	2/1 Zonilo TE/DETA
M1b	2	2	2	3	TE	CH ₂	1	0,50	0,50	2/2 Zonilo TE/DETA

Ejemplo	R _F Equiv.	Epi Equiv.	N	m	Tipo R _F	A	P	r/N	epi/N	Notas
M1c	2	7	2	3	TE	CH ₂	1	0,50	1,75	2/7 Zonilo TE/DETA
Q1	2	0	2	2	A	ALT1	1	0,67	0,00	2,0 R _F -AGE/DETA,
Q1a	2	0,62	2	2	A	ALT1	1	0,67	0,21	2,0/0,62 R _F -AGE/DETA
Q1b	2	0,75	2	2	A	ALT1	1	0,67	0,25	2,0/0,75 R _F -AGE/DETA
Q1c	2	1,22	2	2	A	ALT1	1	0,67	0,41	2,0/1,22 R _F -AGE/DETA
S1	4,7	0	2	9,44	N	CH ₂	1	0,45	0,00	4,7 R _F -PEI-L423, RXN a 80°C
S1a	4,7	5,96	2	9,44	N	CH ₂	1	0,45	0,57	4,7/5,96 R _F -PEI L423 HACH-N
S1b	4,7	4,75	2	9,44	N	CH ₂	1	0,45	0,45	4,7/4,75 R _F -PEI L423 HACH-N
S2	5,5	0	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,00	5,5 R _F -PEI-L423, RXN a 80°C
S2a	5,5	10,22	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,98	5,5/10,22 R _F -PEI L423 HACH-N
S2b	5,5	5,96	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,57	5,5/5,96 R _F -PEI L423 HACH-N
S2c	5,5	7,07	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,68	5,5/7,07 R _F -PEI L423 HACH-N
S2d	5,5	5,96	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,57	5,5/5,96 R _F -PEI L423 HACH-N
S2e	5,5	4,75	2	9,44	N	CH ₂	1	0,53	0,45	5,5/4,75 R _F -PEI L423 HACH-N
S3	7,46	0	2	9,44	N	CH ₂	1	0,71	0,00	7,46 R _F -PEI-L423, RXN a 80°C
S3a	7,46	8,08	2	9,44	N	CH ₂	1	0,71	0,77	7,46/8,08 R _F -PEI L423 HACH-N
S3b	7,46	9,59	2	9,44	N	CH ₂	1	0,71	0,92	7,46/9,59 R _F -PEI L423 HACH-N
S3c	7,46	13,87	2	9,44	N	CH ₂	1	0,71	1,33	7,46/13,87 R _F -PEI L423 HACH-N

Prueba de papel y textiles tratados con composición polimérica de perfluoro(hidroxil)alquilo, alquil poliamino halohidrina u órgano sulfonato y otros agentes de encolado oleosos-acuosos

5 Excepto para las pruebas descritas después como Tabla VII todo el papel se trató utilizando una aplicación superficial (encolado externo). Las condiciones estándares se utilizaron para preparar las hojas a menos que se observe de otra manera. Las hojas de papel (sin tratamiento superficial previo), cortadas de rollos de papel preparados en máquinas de papel piloto comerciales se utilizaron para todas las pruebas a menos que se especifique de otra forma. Las tiras de papel se pasaron a través de una solución con los aditivos. La temperatura de solución es aproximadamente 60°C. Luego, el papel se secó inmediatamente entre el fieltro y el acero inoxidable de 10 un secador de tipo de tambor giratorio a 104°C durante 50 segundos. Dos por ciento en peso de almidón etilado (Penford 270) se co-aplicó a las muestras de papel a partir de las mismas diluciones acuosas conteniendo los agentes de encolado oleosos/grasosos. La cantidad de aditivo químico en el papel se calculó rutinariamente basado en el peso de la solución/emulsión/dispersión acuosa captada por la tira de papel. El peso del aditivo químico en el 15 papel se confirmó periódicamente determinando el porcentaje en peso del flúor contenido en el papel por combustión del papel y analizando el producto de combustión por cromatografía iónica. Las propiedades de encolado oleosas y acuosas del papel se determinaron utilizando los métodos de prueba descritos.

20 En todos los ejemplos listados posteriormente, A, véase Estructura III es CH_2 y el grupo espaciador R_F y es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ a menos que se indique de otra forma. A menos que se especifique de otra manera, las condiciones para la reacción de la epihalohidrina a la fluoroalquil-hidroxil-poliamina es la reacción de dos etapas de ~ 2 horas a 50°C seguida por ~ 2 horas a 80°C.

25 Todos los agentes de encolado oleoso/grasosos dispersables en agua y encolado acuoso pueden describirse a través de la lista de relaciones molares del fluoroquímico combinado y grupo espaciador, la poliamina y el componente reactivo celulósico. Esto se expresa como 1,0/1,0/1,0 si cada componente está en una relación molar 1,0 a 1,0 a 1,0. Para simplicidad los moles de la poliamina se les asignan un valor de relación molar de 1,0. El número de moles por poliamina es al menos 3 nitrógenos/poliamina. Por ejemplo la dietilamina tiene 3 átomos/moles de nitrógeno de poliamina y la tetraetiltriamina tiene 4 átomos/moles de nitrógeno de poliamina.

30 Para cada uno de los papeles probados el método para sintetizar el agente se lista y refiere a los ejemplos sintéticos listados anteriormente. Las composiciones del ejemplo sintético se listan también en la Tabla II. Si el ejemplo sintético no se lista explícitamente anteriormente, se da una referencia a un ejemplo sintético similar. El agente probado podría hacerse por el ejemplo sintético similar por ajuste de las relaciones molares para obtener la composición listada. El experimento sintético similar se listará como el número de ejemplo seguido por un "ss" para 35 indicar un ejemplo Sintético Similar se utiliza.

40 En la mayoría de las pruebas, las pruebas de comparación dirigidas se hicieron con almidón únicamente o compuestos de encolado oleoso comercialmente disponibles. Los compuestos probados fueron 3M's Scotchban® F845 y Ciba's Lodyne® PS14, y/o P208E. En las tablas no hay explícitamente marcadas como comparaciones a la invención, pero se pretenden para ser ejemplos comparativos.

45 Las pruebas utilizadas para evaluar el rendimiento de papel y textil fueron 1. Prueba Kit, 2. Prueba de Bote Hirviente, 3. Prueba de Aceite caliente (Flotación de Ácido Oleico) , 4. Prueba RP2, 5. Prueba de Apresto de Aceite de Cartón Moldeado, 6. Prueba de Apresto Hércules, 7. Prueba de Encolado Acuoso de Cartón Moldeado, y 8 Prueba de Liberación de Tierra.

Diferentes papeles probados.

50 Un espectro amplio de papeles se utilizaron para probar el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso. La caracterización de hoja base se lista en la Tabla II. Como un control, los papeles tratados con únicamente almidón se probaron utilizando la Prueba de Aceite/Grasa Caliente 2: Prueba de Alimento para Mascotas y Aceite/Grasa Caliente 1: Prueba de Bote Oleico y Kit. El encolado acuoso se probó utilizando la Prueba de Apresto Hércules. Obsérvese que los papeles probados para el encolado oleoso y acuoso con tratamiento de 55 almidón únicamente, no tienen virtualmente encolado oleoso/grasoso o acuoso.

Tabla III

Descripción de Papel													
Papel Molido Comercial	Caracterización de Hoja Base										Tratada con Almidón Únicamente Penford 270 (2% en peso elegido)		
	Peso Húmedo Elegido (% g/m ² en peso)	Peso Base g/m ²	Extracto De pH Caliente	% en peso de Ceniza	Porosidad Gurley (seg/100 ml)	Calibre (milis)	Formación (Ambertec Beta, v g/m)	Relación Equipo Madera dura/Madera suave decolorada	de Tratamiento de Prensado de Engomado Previo	Otros	Prueba de Alimento para Mascota Agresivo	Nº de Kit (80% derefl., N° 2 tinta)	HST
A	67	57	7,1	1,0	15	2,9	0,49	70/30	Ninguno		100	0	0
B	53	57	7,1	2,0	34	3,3	0,53	73/27	Ninguno		100	0	0
C	53	50	8,2	11	25	2,5	0,55	81/19	Ninguno		100	0	0
D	45	57	6,2	0	34	3,2	0,53	73/27	Ninguno		100	0	0
T	29	70	9,0	8	20	3,7	0,53	85/15	Ninguno		100	0	86
U	41	42	6,2	1,0	42	22	0,57	74/26	Ninguno		100	0	2
Máquina de papel piloto													
E	72	60	6,0	0	20	4,4	0,66	70/30	Ninguno	100 ppm de dureza	100	0	0
F	81	59	6,3	4,0	15	4,5	0,64	70/30	Ninguno		100	0	0
G	84	59	6,5	8,0	13	4,6	0,63	50/50	Ninguno		100	0	0
H	72	60	6,9	0	14	4,5	0,71	50/50	Ninguno	0,25% Sulfato de alúmina 0,50%	100	0	0
1	72	60	6,6	0	12	4,6	0,71	50/50	Ninguno	Sulfato de alúmina 0,75%	100	0	0
J	71	60	6,7	0	12	4,5	0,70	50/50	Ninguno	Sulfato de alúmina 0,75%	100	0	0
K	68	60	6,2	0	18	4,4	0,61	50/50	Ninguno	<10 ppm de dureza	100	0	0
L	72	57		0	23	4,4	0,61	50/50	Ninguno	100 ppm de dureza	100	0	0

Descripción de Papel													
Papel Molido Comercial	Caracterización de Hoja Base										Tratada con Almidón Únicamente Penford 270 (2% en peso elegido)		
	Peso Húmedo Elegido (% en peso)	Peso Base g/m ²	Extracto De pH Caliente	% en peso de Ceniza	Porosidad (seg/100 ml)	Calibre (milis)	Formación (Ambertec Beta, v g/m)	Relación Equipo Madera dura/Madera suave decolorada	de Tratamiento de Engomado Previo	Otros	Prueba de Alimento para Mascota Agresivo	Nº Kit HST (80% derefi., N° 2 tinta)	0
M	69	59	6,5	0	18	4,4	0,64	50/50	Ninguno	350 ppm de dureza	100	0	0
N	71	60	6,2	0	22	4,5	0,61	50/50	Ninguno	<10 ppm	100	0	0
O	72	60	6,7	0	22	4,5	0,68	50/50	Ninguno	alcalinidad	100	0	0
P	68	60	5,8	0	22	4,6	0,67	50/50	Ninguno	300 ppm alcalinidad	100	0	0
Q	72	60	6,3	0	21	4,4	0,68	50/50	Ninguno	pH4.5	100	0	0
R	69	59	6,1	0	26	4,3	0,69	50/50	Ninguno	pH9.0	100	0	0
S	75	55	6,6	0	7	4,4	0,62	50/50	Ninguno		100	0	0
V		280			456 gfm ²			73/27	Ninguno	moldear el tablero	NA	NA	NA
X	NA	65	Mfg a 7,2	0				400 CSF, 90/10 Madera dura/Madera suave Kraft decolorada	NA	0,5% en peso de StaLok® 400 de almidón catiónico, 0,01 % de retención de ayuda de poliacrilamida catiónica			0

NA = Prueba no aplicable para moldear el tablero
Pruebas en diversas selecciones de tipos de papel

5 El agente de encolado oleoso/acuoso dispersable en agua y encolado acuoso se probó con una selección diversa de tipos de papel que se derivan de diferentes condiciones de preparación de papel. El papel estándar preparado en máquinas de papel piloto utilizó 100 ppm de agua dura (CaCl_2) ; 50 ppm de alcalinidad (NaHCO_3) ; pH de fabricación de papel de 7.2 y sin rellenos. Las pruebas de los agentes de encolado son por la Prueba 2 de aceite caliente y la Prueba Kit. En cada caso un solo tipo de agente de encolado se utilizó. La formulación polimérica utilizó TELA-N como la fuente fluoroquímica y TETA como la poliamina y la relación molar de R_f /amina/epi fue 1,75/1,0/2,25. El agente polimérico se hizo por el proceso descrito en el Ejemplo Sintético E2b. Scotchban® FC845 se utilizó también como un ejemplo comparativo en cada tipo de papel. La entrada de "Almidón Solo" muestra los resultados de la prueba de papel sin agente de encolado oleoso/grasoso o acuoso agregado. Los artículos en paréntesis () después de cada tipo de papel en la Tabla IV se refieren a variaciones en las condiciones de preparación del papel que son diferentes que la condición estándar descrita anteriormente.

Tabla IV: Prueba de encolado oleoso con selección diversa de tipos de papel

	Resultados de encolado oleoso					
	Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)			Prueba Kit (promedio de 5)		
Aceite-Encolado (Relación Molar R_f /poliamina/Epi)	0.125	0.150	0.175	0.125	0.150	0.175
Papel: E (Sin relleno)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	4-	5	6
1,75/1,0/2,25	68	2	0	6-	7+	9+
Papel: F (5% de Carbonato de Calcio Precipitado)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	4-	5	6
1,75/1,0/2,25	65	9	0	5-	6	7-
Papel: G (10% de Carbonato de Calcio Precipitado)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	98	92	2+	3	4
1,75/1,0/2,25	61	20	3	4-	5	6-
Papel: H (0.25% de Alumbre)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	93	11	5	5+	6
1,75/1,0/2,25	17	3	0	6-	8-	10-
Papel: I (0,50% de Alumbre)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	92	0	4-	5	5+
1,75/1,0/2,25	10	0	0	5+	7+	9
Papel: J (0,75% de Alumbre)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	74	2	7	5-	6
1,75/1,0/2,25	52	3	0	5+	8-	9+
Papel: K (<10 ppm de Dureza)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	76	5	6-	7-
1,75/1,0/2,25	23	0	0	6	8+	10-

	Resultados de encolado oleoso					
	Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)			Prueba Kit (promedio de 5)		
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	0.125	0.150	0.175	0.125	0.150	0.175
Papel: L (<100 ppm de Dureza)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	99	4+	5+	6+
1,75/1,0/2,25	29	2	0	7-	9-	10
Papel: M (350 ppm de Dureza)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	93	0	5+	6+	7
1,75/1,0/2,25	25	0	0	6	9	9+
Papel: N(<10 ppm de alcalinidad)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	5- 5+	6	
1,75/1,0/2,25	73	36	1	6+ 8-	10-	
Papel: O (300 ppm de alcalinidad)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	4	5-	6
1,75/1,0/2,25	83	31	0	6	8-	10-
Papel: P(pH 4,5)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	95	5	6-	9+
1,75/1,0/2,25	2	1	0	9	12	13
Papel: Q(pH 9,0)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	4	5-	6
1,75/1,0/2,25	93	8	2	7	10	10
Papel: R (29 Porosidad Gurley)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	1	5-	5-	7-
1,75/1,0/2,25	70	19	2	7	10	11-
Papel: S (8 Porosidad Gurley)						
Almidón únicamente	99			0		
Scotchban® FC845	100	100	100	4	5	6
1,75/1,0/2,25	98	88	4	7	8-	11

Estas pruebas demuestran que una amplia variedad de papeles tratados con agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso ha mejorado mucho el encolado oleoso/grasoso. Los agentes de la invención permiten amplios rangos de tipos de papel que se basan en la variación de los rellenos inorgánicos, alumbre, dureza acuosa, alcalinidad, pH y porosidad.

5

Preparación de papel tratado con diferentes prensas de Encolado y condiciones de secado

5 El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso es efectivo sobre un amplio rango de condiciones de fabricación de papel de prensa de Encolado. Cuatro diferentes formulaciones sintéticas de la invención se utilizaron y se indican en la Tabla V. En cada caso la poliamina utilizada fue DETA. El agente 1,85/1,0/3,4 se preparó por el proceso descrito en el Ejemplo Sintético H2c. El 1,75/1,0/3,25 se preparó por el proceso descrito en el Ejemplo Sintético H1e. El 2,0/1,0/5,0 se preparó por el proceso descrito en el Ejemplo Sintético I2j . El 2,0/1,0/3,25 se preparó por el proceso descrito en el Ejemplo Sintético H3d. El alcohol polivinílico se abrevia PVA. PVA amd se obtuvo de Air Products como Airvol (R) 203 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 18195. El almidón catiónico utilizado fue Cargil Charge + 39, Cargill, Cedar Rapids, IA 52406.

10

Tabla V: Pruebas sobre amplio rango de condiciones de fabricación de papel de prensado encolado

Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Variación de Condición de Prensado Engomado a partir del Estándar	Resultados de encolado oleoso					
			Prueba 2 de Aceite Caliente - Alimento para Mascota (% de tinción promedio de 3)			Prueba Kit (promedio de 5)		
			Nivel de Adición (% de engomado en peso/fibra en peso seco)					
			0,250	0,325	0,400	0,250	0,325	0,400
Papel A								
Almidón únicamente			100			0		
1,85/1,0/3,4	H2c	Estándar		0	0		11-	13-
1,85/1,0/3,4	H2c	1 minuto de tiempo mantenido		0	0		11-	13-
1,85/1,0/3,4	H2c	300 minuto de tiempo mantenido		1	0		10	12
1,85/1,0/3,4	H2c	2% de PVA, sin almidón etilado		0	1		11	12
1,85/1,0/3,4	H2c	50C		1	0		10	13-
1,85/1,0/3,4	H2c	75C		0	0		11	13
1,75/1/3,25	H1e	250 ppm de dureza		2	0		11-	13
1,75/1/3,25	H1e	2% de Almidón Catiónico, sin Almidón etilado N		1	0		11-	13
Lodyne® P208E		Estándar		0			12	
Lodyne® P208E		2% de Pva, sin almidón etilado		100			5+	
		250 ppm de Dureza (CaCl ₂)		85			10	
Papel: B								
2,0/1,0/3,25	H3d	PH 7,5		2	1	8	9+ ⁿ	10-
2,0/1,0/3,25	H3d	PH 5,5		5	1	9-	9	10
			Prueba 1 de Aceite Caliente: 75°C de Bote Oleico (sec a 100% de tinción, promedio de 3)		N°Kit (promedio de 5)		Prueba HST (promedio de 3)	
			Nivel de Adición 0,2% (% de engomado en peso/fibra en peso seco)					
Almidón únicamente			0		0		0	
Scotchban® FC845		Tambor Seco 65 C, 17 segundos	11		3+		2	
Scotchban® FC845		Tambor Seco 105 C, 50 segundos	31		6+		136	
2,0/1,0/5,0	I2j	Tambor Seco 65 C, 17 segundos	600+		6+		328	
2,0/1,0/5,0	I2j	Tambor Seco 105 C, 50 segundos	600+		7		432	
2,0/1,0/5,0	I2j	250 ppm de Dureza (NaHCO _a)	600+		5+		307	
2,0/1,0/5,0	I2j	250 ppm de Alcalinidad (NaHCO _a .)	600+		6-		373	

El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede efectivamente utilizarse bajo una variedad de condiciones de fabricación de papel de prensado de Encolado incluyendo temperaturas de solución variadas, dureza de solución, alcalinidad de solución, pH de solución, temperatura de secado del papel y tiempo y portador (tipo de almidón y PVA). A niveles de adición más elevados el agente es más efectivo. Cuando se compara a Lodyne® P208E, el agente de encolado oleoso/grasoso y encolado acuoso de esta invención da mejor encolado

oleoso caliente cuando se prueba con 2% de PVA (sin almidón etilado) y a 250 ppm de dureza. Estas comparaciones se basan en la Prueba 2 de Aceite Caliente, la prueba de alimento para mascota la cual mide el % de tinción y la Prueba Kit. Utilizar la Prueba 1 de Aceite Caliente, la prueba de bote de ácido oleico, el agente de esta invención funciona mejor que el papel tratado Scotchban®. En la Prueba 1 de Aceite Caliente se reporta el tiempo en segundos para observar 100% de tinción.

El agente de esta invención es efectivo a varias velocidades de adición.

La efectividad del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso se incrementa con velocidades de adición más elevadas como se mide por la Prueba 2 de Aceite Caliente: Prueba de Alimento para Mascotas y Kit. El material tiene una relación de 1,75/1/2,25 y se hizo por el proceso similar al Ejemplo Sintético E2b.

Tabla VI: Incrementos de efectividad con velocidad de adición incrementada

		Resultados de encolado oleoso													
		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)							Prueba Kit (promedio de 5)						
Aceite-Encolado		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)													
(Relación Molar TELA-N/TETA/Epi)		0,150	0,175	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,15,	0,175	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
		Papel: E (Lote A Alimento para mascota)													
Almidón únicamente		100							0						
1,75/1,0/2,25		21	1	0	0	0	0	0	8+	10	11	12	13	14	15

La fibra de Encolado/seca de 0,15% (p/p) produce buenos resultados. Anteriormente, 0,20% el encolado es aún más efectivo. Anteriormente 0,20% de la prueba de aceite caliente no se diferencia entre los papeles con más agente de encolado oleoso/grasoso y acuoso, ya que los resultados de prueba son todos tan buenos como la prueba puede medirlos. Para la Prueba Kit el mejoramiento es proporcional a la cantidad de agente agregado.

El agente puede agregarse internamente a la pulpa.

El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede utilizarse agregándolo internamente a la máquina de papel. El polímero de la invención utilizado en la prueba mostrada en la Tabla VII tuvo una relación molar de R_f/amina/epi de 1,75/1,0/2,25. TELA N es la fuente de fluorocarbono, TETA la poliamina y su síntesis se describe en el Ejemplo Sintético E2b. El compuesto 2,00/1,00/0,75 tuvo TELA como la fuente fluorocarbono, DETA como la poliamina y su síntesis se describe en el Ejemplo Sintético I2c.

Método de adición interna: Los aditivos químicos, incluyendo polímeros de fluoroalquil-hidroxil-alquilpoliamina, se agregaron al equipo mientras 65 g/m² de base de papel en peso se hizo utilizando una máquina de papel Fourdrinier piloto. El tipo de equipo, aditivos químicos, y puntos de adición se listan en cada ejemplo descrito posteriormente. Todas las adiciones químicas se expresan como por ciento en peso del peso seco del equipo. La propiedad de encolado del papel se determinó utilizando los métodos de prueba descritos.

Tabla VII: La invención puede también agregarse internamente a la máquina de papel

		Resultados de Encolado Oleoso y Encolado Acuoso			
		Prueba Kit (promedio de 5)		HTS (s) (promedio de 3)	
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _f /poliamina/Epi		% de Nivel de Adición Interno (% de encolado en peso/fibra de peso seco)			
		0,210	0,275	0,210	0,275
		Papel: X			
Scotchban® FC845		5-		7	
1,75/1,0/2,25		5		492	
2,0/1,0/0,75			6		28

El agente es efectivo cuando se agrega internamente.

El agente realiza bien a temperaturas acuosas elevadas y oleosas elevadas; incorporación del agente en el papel.

5 El rendimiento de agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso se midió utilizando aceite caliente y agua caliente y pruebas de encolado acuoso ambiental. Diferentes pruebas de encolado oleoso se hicieron a 70 y 75°C. Para encolado acuoso la Prueba de Bote Hirviente a 99°C se utilizó.

10 La incorporación del agente se midió en el papel midiendo la cantidad de flúor detectado en el producto de combustión de la muestra de papel. La técnica de medición fue cromatografía iónica.

El compuesto 1,75/1,0/2,25 tuvo TELA N como la fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y su síntesis se describe en el Ejemplo Sintético E2b.

15 **Tabla VIII A: Efectividad cuando se prueba con aceite caliente**

Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Resultados de encolado oleoso Prueba 2 de Aceite Caliente 70C: Alimento para Mascota (% de tinción promedio de 3)					Prueba 1 de Aceite Caliente: 75C de Flotación de Acido Oleico (seg a 100% de tinción)				
	0,175	0,200	0,225	0,250	0,275	0,175	0,200	0,225	0,250	0,275
Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)										
Papel: B (lote A de alimento para mascota)										
Almidón únicamente	100					0				
Scotchban® FC845	100	100	100	100	100	45	51	67	85	142
Lodyne® P208E	100	90	87	70	36	600+	600+	600+	600+	600+
1,75/1,0/2,25	94	78	28	13	2	600+	600+	600+	600+	600+
Papel: A (lote A de alimento para mascota)										
Almidón únicamente	100					0				
Scotchban® FC845	100	100	100	100	100	5	13	25	32	41
Lodyne® P208E	100	100	100	79	63	600+	600+	600+	600+	600+
1,75/1,0/2,25	100	24	6	1	0	600+	600+	600+	600+	600+

Tabla VIII B: Efectividad cuando se prueba con el agua ambiental, agua caliente e incorporación de fluoruro

Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Resultados de Encolado con Agua										F % en peso medido en papel		
	HST (sec) Bote Hirviente (sec a 100% de tinción)												
	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)												
	0,175	0,200	0,225	0,250	0,275	0,175	0,200	0,225	0,250	0,275	0,175	0,250	0,300
Papel: B (lote A de alimento para mascota)													
Almidón únicamente	0					0					0,00		
Scotchban® FC845	101	123	154	201	292	2	4	5	6	7	0,08	0,12	0,12
Lodyne® P208E	2	3	4	4	7	-	-	-	-	-	0,10	0,13	0,15
1,75/1,0/2,25	282	307		398		125	142	160	300+	300+	0,07	0,10	0,12
Papel: A (lote A de alimento para mascota)													
Almidón únicamente	0					0					0,00		
Scotchban® FC845	44	47	106	147	247	0	0	1	2	2	0,07	0,09	0,11
Lodyne® P208E	1	2	2	3	3	0	0	2	3	4	0,09	0,11	0,15
1,75/1,0/2,25	453	583	535	656	695	55	78	104	149	215	0,07	0,09	0,11

20 Para la Prueba 2 de Aceite Caliente y la Prueba 1 de Aceite Caliente, con alimento para mascota y ácido oleico, respectivamente, el rendimiento del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso fue muy bueno. Los estudios reportados en la Tabla VIII refuerzan la necesidad para igualar los requerimientos de rendimiento de uso final del papel tratado. Basado en la Prueba 1 de Aceite Caliente, Lodyne® P208E y el agente de

la invención se comportan similarmente, sin embargo, bajo las condiciones de Prueba 2 de Aceite Caliente el agente descrito por esta invención es superior. El papel Scotchban® FC845-tratado actúa deficientemente en ambas pruebas de encolado oleoso.

- 5 El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso demostró excelente encolado oleoso a 70°C y 75°C por la Prueba 2 de Aceite Caliente y Prueba 1 respectivamente. El agente también tuvo excelente encolado acuoso ambiental y acuoso caliente como se mide por la Prueba de Bote Hirviente y por la Prueba de Apresto Hércules, respectivamente. Lodyne® 208E falló tanto en la Prueba de Apresto Hércules como en la prueba de bote Hirviente, mientras Scotchban® FC845 tiene algún encolado acuoso basado en la Prueba de Apresto Hércules, pero no pasó la prueba de bote hirviente. De este modo, en contraste a los agentes de encolado oleosos/grasosos comerciales fácilmente disponibles, el agente de esta invención es capaz de encolado oleoso/grasoso y acuoso, especialmente cuando se prueban las condiciones de aceite caliente y agua caliente. El agente de esta invención tiene excelente amplitud de rendimiento.
- 10
- 15 La incorporación del agente como se mide por su contenido de flúor es similar a la incorporación, Scotchban® FC845 y más baja Lodyne® 208E, indicando que el rendimiento del agente de invención es aún mejor en relación a Lodyne 208E cuando se compara en un % en peso de base de flúor.

Prueba de *Encolado Oleoso de papel tratado a dos temperaturas diferentes.*

- 20 Se probó el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso a 60 °C y 70 °C. El compuesto 1,75/1,0/2,25 tuvo TELA N como la fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y su síntesis se describe en el Ejemplo Sintético E2b. El agente se comparó a agentes de encolado oleoso comercialmente disponibles.

25 **Tabla IX: Prueba del agente a dos diferentes temperaturas**

		Resultados de encolado oleoso								
		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)						Prueba Kit (promedio de 5)		
		60C			70C					
Aceite-Encolado (Relación Molar TELA- N/TETA/Epi)	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)									
	0,200	0,250	0,325	0,200	0,250	0,325	0,200	0,250	0,325	
Papel: B (Lote A Alimento para mascota)										
Almidón únicamente	100			100			0			
Scotchban® FC845	3	0	0	-	100	100	8	9-	11	
Lodyne® P208E	8	2	-	95	39	7	10	11+	13	
1,75/1,0/2,25	2	0	-	36	2	0	10	12-	12+	
Papel: A (Lote A Alimento para mascota)										
Almidón únicamente	100			100			0			
Scotchban® FC845	99	0	-	-	100	100	5	6	10	
Lodyne® P208E	34	31	14	-	100	-	7	10	13	
1,75/1,0/2,25	0	0	0	-	11	0	10	11-	13-	

- 30 Las pruebas a temperatura elevada muestran que más de la funcionalidad del encolado oleoso se necesita a temperatura más elevada para lograr el mismo nivel de encolado logrado a temperaturas más bajas. En todas las pruebas, el agente se ejecuta mejor que en los productos comercialmente disponibles. La diferencia en la eficiencia de la invención contra los materiales comerciales llega a ser aún mayor cuando se incrementa la temperatura de prueba.

35 *El agente se prueba en una prueba de aplicación de papel arrugado*

Se prueba el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso en un aceite caliente en

aplicaciones del tipo de papel arrugado, Prueba RP2 de la industria estándar, y por la Prueba Kit. La retención del agente se prueba midiendo la cantidad de flúor retenido en el papel por cromatografía iónica. El compuesto 1,75/1,0/2,25 tuvo TELA N como la fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y su síntesis se describe en el Ejemplo Sintético E2b. El agente fue 49% (p/p) de flúor. El Scotchban® FC845 comercial fue 40% (p/p) de flúor.

5

Tabla X: Pruebas que utilizan la prueba de papel arrugado e incorporación de fluoruro

Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)											
	0,175	0,200	0,225	0,250	0,175	0,200	0,225	0,250	0,175	0,200	0,225	0,250
24 horas, 60°C, Prueba RP2 arrugado (% de tinción, promedio de 2)					Prueba Kit (promedio de 5)				F % en peso medido en papel			
Almidón únicamente	100				0				0,000			
Scotchban® FC845	100	99	1	0	4	5-	6-	6	0,074	0,080	0,091	0,101
1,75/1,0/2,25	0	0	0	0	6-	6+	6+	7	0,069	0,080	0,092	0,100
					Medido		F de % en peso		F de % en peso teórico			
					FC845		40		0,070	0,080	0,090	0,100
					1,75/1,0/25		49		0,086	0,098	0,110	0,123

El agente de encolado de esta invención se ejecuta bien en la prueba de papel arrugado, especialmente cuando se compara con un producto comercial, Scotchban® FC845. La retención de flúor muestra que el agente de encolado se retiene en el papel. Mientras la retención de Scotchban® FC 845 en el papel es casi igual al porcentaje en peso teórico, el agente de encolado de esta retención de invención en papel es un poco menos que teórico.

10

El agente puede prepararse a partir de diferentes fuentes R_F, y grupos espaciadores

15

Se probaron agentes de encolado oleosos/grasos dispersables en agua y encolado acuosos derivados de diferentes grupos fluorocarbono y espaciadores. Los fluorocarbonos utilizados en la preparación se derivaron de composiciones isoméricas relativamente puras y una mezcla. También, la temperatura de la poliamina con reacción de fluoroalquilo-epóxido es 130°C en lugar de 80°C estándar para entradas 1 y 2, Tabla XI, Para la entrada XI-8 el grupo espaciador es CH₂CH₂OCH₂CH (OH) CH₂ no el CH₂CH(OH)CH₂ estándar. La relación molar 1,75/1,0/2,25 se mantuvo a través de todo el conjunto y TETA fue la poliamina utilizada.

20

Tabla XI: Variación del grupo r_f y el grupo espaciador

Aceite-Encolado (Relación Molar) RF/poliaminira/Epi	Ejemplo Sintético No,	Estructura posterior Rf	Grupo Espaciador; Grupo entre R _F y la Poliamina	Resultados de encolado oleoso										
				Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de J)					Prueba Kit (promedio de 5)					
				0,175	0,200	0,250	0,325	0,175	0,200	0,250	0,325	0,175	0,250	0,325
Almidón únicamente				Papel: A (Lote A. Alimento para mascota)										
				100										
1,75/1,0/2,25	E2b SS	TELA-N	CH ₂ CH(OH)CH ₂	0	0					8-	9			
1,75/1,0/2,25	A1a SS	C6	CH ₂ CH(OH)CH ₂		96	92				9-	10			
1,75/1,0/2,25	A1a SS	C7	CH ₂ CH(OH)CH ₂		93	57					7	8		
1,75/1,0/2,25	B1a	C8	CH ₂ CH(OH)CH ₂		73	23	7				9	10	12	
1,75/1,0/2,25	C1a SS	C10	CH ₂ CH<OH)CH ₂		44	0	0				6	6	8	
1,75/1,0/2,25	C1a SS	CF ₃ CF(CF ₃)(CF ₂) ₆ Ramificado	CH _a CH(OH)CH ₂		19	12					10-	11-		
1,75/1,0/2,25	C1a SS	C6	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂		91	95					9-	10-		

Basado en estos resultados de Prueba 2 de Aceite Caliente: Prueba de Alimento para Mascotas el rendimiento de la invención se incrementa ya que la longitud de R_F se incrementa. Las formulaciones preferidas se basan en el fluorocarbono de isómero mezclado, TELA N. El grupo espaciador diferente no tiene efecto en el rendimiento. El fluorocarbono de isómero ramificado dio rendimiento adecuado.

5 Los datos en la Tabla XI también sirven para demostrar que el rendimiento relativo como se miden por la Prueba Kit no corresponden necesariamente al rendimiento de encolado de aceite caliente. Adicionalmente, los resultados de la Prueba Kit muestran mejora ya que más agente se agrega.

10 *El agente puede prepararse con diferentes R_F y relaciones molares de halohidrina a nitrógeno.*

15 El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede tener un amplio rango del grupo R_F combinado y las relaciones espaciador -a- poliamina. Adicionalmente, los agentes de esta invención pueden tener amplios rangos de relaciones de epihalohidrinas o epiorganosulfonato a poliamina. El grupo espaciador R_F combinado mientras normalmente es $CH_2CH(OH)CH_2$ es $CH_2CH(OH)CHOCH_2CHICH_2$ en el ejemplo listado en la Tabla XII, Parte F.

20 El componente reactivo celulósico es necesario para un agente efectivo descrito en esta invención. Las pruebas del precursor agente, fluoroalquil-hidroxil-alquilpoliamina se hicieron para comparación y estas se listan en la Tabla XII parte A2, B, C, D1, D2 y F. Véase la Estructura VI y Análogos, Reacción 2 para la conversión de fluoroalquil-hidroxil-alquilpoliamina a los agentes de esta invención.

Tabla XII: Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte A1

		Resultados de encolado oleoso							
		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)				Prueba Kit (promedio de 5)			
		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)				Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)			
		0,06	0,075	0,09	0,105	0,06	0,075	0,09	0,105
Papel: C (Lote B Alimento para mascota)									
Aceite-Encolado (Relación Molar) R_F /poliamina/Epi	No, de Ejemplo Sintético								
Almidón únicamente		99				0			
Ciba Lodyne® P208E		-	55	42	24	-	5	6	6
1,5/1,0/1,62	E1a SS	10	3	-	-	6-	6	-	-
1,5/1,0/1,74	E1a SS	39	7	-	-			-	-
1,5/1,0/1,88	E1a SS	6	1	-	-	6-	6	-	-
1,5/1,0/2,0	E1b SS	5	6	-	-	5-	6-	-	-
1,5/1,0/2,15	E1b SS	14	4	-	-	5	5	-	-
Los compuestos de la Parte A tienen TELA N como la fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F :poliamina:epi y la temperatura de la reacción R_F -epóxido/TETA fue 130°C,									

Tabla XII: Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte A2

		Resultados de encolado oleoso					
		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)				Prueba Kit (promedio de 5)	
Papel: A (Lote B Alimento para mascota)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)				Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)	
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	No, de Ejemplo Sintético	0,125	0,15	0,175	0,2	0,175	0,2
1,75/1,0/0,0	E2	agregar 100 para 0,4					
1,75/1,0/1,75	E2a	47	20	0	1	10-	10
1,75/1,0/1,95	E2a SS	66	33	0	0	10-	11-
1,75/1,0/2,05	E2a SS	64	1	0	0	10-	10
1,75/1,0/2,15	E2a SS	78	24	0	0	9-	10
1,75/1,0/2,25	E2b	81	21	1	0	9	10-
1,75/1,0/4,0	E2c SS				96		6
2,0/1,0/1,85	E2b SS			0	0	9-	10

Los compuestos de la Parte A2 tienen TELA N como la fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F:poliamina:epi y la temperatura de la reacción R_F epóxido/TETA fue 130°C,

Tabla XII: Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte A3

		Resultados de encolado oleoso			
		Prueba 2 de Aceite Caliente - Alimento para mascota (% de tinción promedio de 3)		Prueba Kit (promedio de 5)	
Papel: A (Lote B Alimento para mascota)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)	
Aceite - Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	0,325	0,4	0,325	0,4
1,75/1/2,25	E2b	0	0	12-	13
1,75/1/3,25	E2c	1	1	11-	12
1,75/1/4,25	E2d	94	85	10	11
2,5/1/2,5	E3a	0	0	12-	13
2,5/1/3,6	E3b	1	1	11	13
3/1/2,25	E4a	1	0	11+	12
3/1/4	E4c	2	1	10+	13-

Los compuestos de la Parte A3 tienen TELA N como la fuente fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F:poliamina:epi y la temperatura de la adición epi fue 80°C,

Tabla XII: Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte B

Aceite - Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		
			0,2			0,2
2,0/1,0/0,0	H3		100			
2,0/1,0/0,5	H3a SS		0			10
Papel: A (Lote B Alimento para mascotas)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		
		0,325	0,4	0,25	0,325	0,4
1,75/1/3,1	H1d	11	22		9	10
1,85/1/3,1	H1d SS	4	0		11-	11
1,85/1/3,4	H2c	1	4		10	11-
2/1/3,1	H3c	25	9		9	10-
2/1/3,4	H3e	16	12		9	10
1,75/1/1	H1a			9	10 ,	11+
1,75/1/1,99	H1b			10	12	14-
1,75/1/3,25	H1e			10	11-	12
1,75/1/3,75	H1g			7+	10-	10
1,75/1/5	H1h			7-	9-	10
2/1/1	H3a			8	12+	13+
2/1/2,85	H3b			9	11-	13-
2/1/3,25	H3d			10-	11	12
2/1/3,75	H3f			11-	12-	13
2/1/5	H3g			8-	10	10-
2/1/6,32	H3h			8	10	12-
2,25/1/3,25	H4b			8	10	12
2,25/1/3,75	H4c			9	10-	12
2,25/1/5	H4d			7-	9-	11
2,25/1/7,93	H4e			7+	10-	11-
2,5/1/1	H5b SS			5-	6	7
2,5/1/3,25	H5b			7+	10-	12-
2,5/1/3,75	H5c			7-	10-	11-
2,5/1/5	H5c SS			6-	7+	8-
2,5/1/6,16	H5d			7	10	12-

Los compuestos de la Parte B tienen TELA N como la fuente fluorocarbono, DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F:poliamina:epi y la temperatura de la reacción RF epóxido/DETA fue 80°C,

Tabla XII. Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina - parte C

Papel: A (lote A de alimento para mascota)					
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Prueba 1 de Aceite Caliente: 75°C de Bote Oleico (sec a 100% de tinción, promedio de 3)	Prueba de Goteo de Ácido Oleico (0= sin tinción 5 = tinción total)	Prueba Kit (promedio de 5)	HST (promedio de 3)
		Nivel de Adición 0,25 (% de encolado en peso/fibra en peso seco)			
Almidón únicamente		0	5	0	0
Scotchban® FC845		18	0	7+	248
Lodyne® P514		12	1	10	402
1,5/1/1,5	I1a	6	2	9	341
1,5/1/5	I1c	300+	1		461
2/1/0	I2	8	4	8	78
2/1/1,5	I2f	10	0	10-	429
2/1/5	I2j	300+	0	8+	467
2,5/1/1,5	I3a	25	1	9	407
2,5/1/3	I3g	300+	0	9-	500
2,5/1/5	I3l	300+	0	10-	475
2/1/0,25	I2b SS			10	166
2/1/0,5	I2b			9+	208
2/1/0,75	I2c			10	243
2/1/0,91	I2d			10	174
2/1/1,37	I2E			10-	312

Los compuestos de la Parte C tienen TELA como la fuente fluorocarbono, DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F :poliamina:epi y la temperatura de la reacción R_F epóxido/DETA fue 80°C

Tabla XII. Rendimiento con relaciones de poliamina y epihalohidrina - parte D1

Papel: A (lote A de alimento para mascota)				
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Prueba 1 de Aceite Caliente: 75°C de Bote Oleico (sec a 100% de tinción, promedio de 3)	Prueba Kit (promedio de 5)	HST (promedio de 3)
		Nivel de Adición 0,25 (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		
2/1/0	J1		9-	72
2/1/0,5	J1a		10-	195
2/1/0,91	J1b		10+	231
2/1/1,36	J1c		10	293

Los compuestos de la Parte D1 tienen TELA como la fuente fluorocarbono, DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F:poliamina:epi y la temperatura de la reacción R_F epóxido/DETA fue 80°C.

Tabla XII: Rendimiento de relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte D2

		Prueba 1 de Aceite Caliente: 75°C de Bote Oleico (sec a 100% de tinción, promedio de 3)	Prueba Kit (promedio de S)	HST (Promedio de 3)
Aceite - Encolado (Relación Violar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.			
2/1/0	H3 SS	4	8-	13
2/1/0,5	H3a SS		10	140
Los compuestos de la Parte B tienen TELA N como la fuente fluorocarbono. DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R _F :poliamina:epi y la temperatura de la reacción R _F epóxido/DETA fue 80°C.				

Tabla XII: Rendimiento de relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte E

Papel: A (Lote A Alimento para mascotas)						
Aceite - Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Fuente R _f	Prueba 1 de Aceite Caliente: 75°C de Bote Oleico (sec a 100% de Tinción, promedio de 3)	Prueba de Goteo de Ácido Oleico (0= sin tinción 5 = tinción total)	Prueba Kit (promedio de 5)	HST (Promedio de 3)
			0,15 Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)			
2/1/5	J1c SS	TELA-L	32	3	5-	224
2/1/5	I2j SS	TELA	40	3	5+	187
2/1/5	H3g SS	TELA-N	300+	2	5+	218
Los compuestos de la Parte B tienen TELA N como la fuente fluorocarbono, DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R _F :poliamina:epi y la temperatura de la reacción R _F epóxido/DETA fue 80°C.						

5 Tabla XII: Rendimiento de relaciones de poliamina y epihalohidrina variables - parte F

Papel: A (Lote A Alimento para mascotas)				
Aceite -Encolado (Relación Molar) R _F / poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Prueba de Goteo de Acido Oleico (0= sin tinción 5 = tinción total)	Prueba Kit (promedio de 5)	HST (Promedio de 3)
		0,25 Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		
2/1/0	12		7-	8
2/1/0,75	I2c	0	8	7
Los Compuestos de la Parte F tienen TELA para las fuentes de fluorocarbono, DETA como la poliamina y las relaciones son la relación R _f : poliamina: epi y la temperatura de la reacción de R _F epóxido/DETA fue 80°C y el grupo espaciador es CH ₂ CH(OH)CHOCH ₂ CHICH ₂				
Lote "A" de alimento para mascota contuvo niveles más elevados que el alimento "B" para mascota.				

10 Ejemplos a partir de la Tabla XII muestran un amplio rango de fuente de fluorocarbono, poliaminas, epóxido R_F/poliamina, relaciones de R_F/poliamina y relaciones de condiciones de reacción de epi/poliamina pueden conducir a una gente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso de alto rendimiento. Las longitudes de cadena de carbono más elevadas de fluorocarbono, se prefieren basadas en la prueba de aceite caliente con base en la prueba de bote de aceite caliente. Más epihalohidrina o epiorganosulfonatos se prefieren para encolado oleoso/grasoso. En contraste utilizar la Prueba de aceite caliente @ Alimento para mascotas, existe una relación epi óptima a poliamina. Por ejemplo, Tabla XII A2, ejemplos sintéticos parece que lo óptimo es 1,95 ó 2,05 moles de

epi/moles de poliamina para este conjunto de condiciones.

Más epihalohidrina o epiorganosulfonatos se prefieren para encolado acuoso.

- 5 Además, la fluoroalquil-hidroxi-poliamina intermedia que no ha sido reactiva con epihalohidrina o epiorganosulfonatos se ejecuta deficientemente tanto en la Prueba de Bote de Aceite Caliente como en la Prueba de Apresto Hércules. Estas se muestran en los ejemplos en la Tabla XII partes A2, B, C, D1, D2 y F. El componente reactivo celulósico es una parte esencial del rendimiento del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso. Basada en los compuestos de la Prueba Kit que no tienen el componente reactivo
- 10 celulósico, especialmente en los ejemplos descritos aquí, epi, no tiene rendimiento de Prueba Kit, aunque el poco aceite caliente tampoco realiza el encolado acuoso. Sin el componente reactivo celulósico esta fluoroalquil-hidroxi-poliamina carece del equilibrio de rendimiento que los agentes de esta invención proporcionan.

La adición de epihalohidrina o epiorganosulfonato se hace preferiblemente en un proceso de dos etapas.

- 15 El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede producirse con una amplitud de condiciones de reacción durante la reacción de epihalohidrina o epiorganosulfonatos con fluoroalquil-hidroxi-poliamina. Las condiciones de reacción normales para la adición de epihalohidrina a la fluoroalquil-hidroxi-poliamina es la adición de dos etapas de ~2 horas a 50°C seguida por ~2 horas a 80°C. En esta serie de la prueba uno de las
- 20 variables clave probadas es si esta estrategia de dos etapas, dos temperaturas conducen a un agente con mejor rendimiento. Una clave apropiada del agente es el peso molecular que se mide por SEC con un detector de índice de refracción o un detector de disposición de yodiodo UV y por SEC con un detector de dispersión de luz. También se determina la viscosidad que es una medida indirecta de peso molecular.

Tabla XIII. Tiempo de rxn epi variable & temp..., MW parte A1

Aceite-Encolado relación molar) R _F / poliamina / Epi		Reacción epi/ Condiciones		Epi Total por productos (ppm de base seca)		Resultados de encolado oleoso				Peso molecular por SEC(DaltonsX10 ³) contra PPMA Std Dispersión de luz			
						Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)							
						Papel tratado 1 día después de mfg del agente		Papel tratado 3 semanas después de mfg del agente				Viscosidad del producto (15% de sólidos 22°C, cps)	
		Primera etapa	Segunda etapa			Nivel de adición (% de tamaño en peso/en peso de fibra seca)	Inicial	3 semanas	M _n	M _w	M _n	M _w	
Papel A (Lote A de alimento para mascotas)						0,200	0,250	0,200					
1/75/1,0/2,25	E2b SS	50 C, 2 h	No	9754		75	34	10	167	140	82	6993	1599
1/75/1,0/2,25	E2b SS	50 C, 6 h	No	9460		39	5	2	78	60	99	14902	2147
1/75/1,0/2,25	E2b SS	50 C, 2 h	80 C, 2 h	7680		2	0	1	233	275	82	7454	1077
1/75/1,0/2,25	E2b SS	No	80 C, 2 h	19840		56	1	29	408	370	92	20667	1661
1/75/1,0/2,25	E2b SS	No	80 C, 4 h	17326		43	0	57	1760	1800	52	6767	5271

Los compuestos de la parte A tienen TELAN para una fuente de fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación de R_F:poliamina:epi listada y la temperatura de la reacción R_F epóxido/TETA fue 80°C. Las condiciones de temperatura para Reacción 2 se muestran en la Tabla.

TABLA XIII - TIEMPO RXN EPI VARIABLE / TEMP..., MW - PARTE B

Aceite-Encolado (relación molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Aceite caliente-Prueba 1: (75C,% de tinción promedio de 3)		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)		Prueba Kit (promedio de 5)		Peso molecular por SEC (Daltons X103) Dispersión de luz	
		Nivel de Adición (% de engomado en peso/fibra en peso seco)		Nivel de Adición (% de engomado en peso/fibra en peso seco)		Prueba Kit (promedio de 5)		Peso molecular por SEC (Daltons X103) Dispersión de luz	
		0,175	0,200	0,175	0,200	0,175	0,200	M _w	M _w
Solo almidón									
2,0/1,0/1,85, C6	A1a SS	600+	100	-	-	-	10	10	55
1,75/1,0/175 TELAN	E2a SS	600+	600+	3	0	g	10	18	203
2,25/1,0/2,25 C6	A1a SS	360	600+	-	-	-	9-	21	721
1,75/1,0/2,20 TELAN	E2b SS	600+	600+	0	0	9-	9	27	1087
1,75/1,0/2,20 TELAN	E2b SS	600+	600+	-	0	-	8	109	8211

Los compuestos de la Parte B tienen varias fuentes fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F:poliamina:epi listada y la temperatura de la adición R_F a la poliamina DETA fue 130 C, excepto para la entrada 2,25/1,0/2,25 que fue a 80°C

Tabla XIII: Tiempo de rxn epi variable & temp., MW - parte C

Papel: D (Lote B de alimento para mascotas)						
		Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota	Prueba Kit (promedio de 5)		Viscosidad del producto (17,5% de sólidos 22°C, cps)	
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)				
		0,125	0,150	0,125	0,150	
1,5/1,0/2,00	E2b SS	62	14	6-	8	600
1,5/1,0/2,00	E2b SS	33	4	7	8-	900
1,5/1,0/1,88	E2b SS	33	6	6	7	2600
1,5/1,0/2,00	E2b SS	26	16	7	7	4100
1,5/1,0/2,15	E2b SS	51	1	7	8-	6000

5 Parte C Los compuestos tienen TELA N para las fuentes fluorocarbono, TETA como la poliamina y las relaciones son la relación R_F: poliamina:epi listada y la temperatura de la reacción R_F epóxido/TETA fue 80°C.

10 Los resultados listados en la Tabla XIII muestran que (1) la invención es efectiva cuando se produce sobre un rango de tiempos de reacción y temperaturas epi. El proceso de dos etapas en donde la reacción epi se conduce a 50 °C durante 2 horas seguido por 2 horas a 80 °C se prefiere para disminuir subproductos epi y tiempo requerido para cura.

15 Estos resultados demuestran que la invención es efectiva sobre las condiciones de preparación que conducen a un amplio rango de MW, como se muestra por el rango de viscosidades y las mediciones de SEC MW. El tiempo de reacción largo a temperatura inferior dará resultados satisfactorios. El rendimiento de encolado oleoso por la Prueba 2 de Aceite Caliente, se probó inicialmente y después de 3 semanas de almacenamiento.

20 Los resultados listados en la Tabla XIII, demuestran que en general la eficiencia de apresto oleoso mejora a medida que el agente de la invención envejece. Esto alcanza su máximo efecto en papel tratado en aproximadamente 3 semanas. Una prueba de 3 semanas después de la fabricación muestra esta mejora marcada. El material que se hizo con una adición epi de una etapa a 80 °C no mostró mejora como el producto añejado.

25 Observe que las últimas dos entradas en la Tabla XIII parte B tuvieron la misma composición aproximada y condiciones de reacción. Las condiciones fueron aparentemente diferentes lo suficiente para conducir a diferencias en peso molecular, pero hubo poca diferencia en el rendimiento de prueba kit.

Bajo condiciones de lote la adición de poliamina a R_F conduce a un producto inestable y bajo condiciones de lote un solvente es necesario para la reacción del grupo epi con la poliamina.

30 Las condiciones de reacción para la formación de fluoroalquil-hidroxi-amina y la reacción subsecuente con epihalohidrina o epiorganosulfonatos pueden producir un agente de encolado deficiente. Las condiciones de reacción que producen productos deficientes se probaron bajo condiciones de lote. Las dos estrategias probadas fueron 1) la adición de la poliamina al fluoroquímico y 2) agregar epi a TETA sin un solvente.

Tabla XIV: Estabilidad

Aceite - Encolado (Relación Molar)		Comentarios		Estabilidad
Aceite - Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.			
1,75/1,0/2,25	E2b SS	Adición de TETA de R _F	Porción de TETA esperada para sustituirse totalmente con R _F	Sedimento de peso obvio; producto inutilizable
1,75/1,0/2,25	E2b SS	Epi rxn con TETA nítida.	Reticulación pesada esperada	Totalmente reticulado, no se dispersará; producto inutilizable.

35

Las reacciones probadas utilizadas tienen TELA N para las fuentes fluorocarbono, TETA como la poliamina y las reacciones son la reacción R_F: epi listada y la temperatura de la reacción epóxido R_F/TETA fue 80°C

5 En un modo de procesamiento de lote existen estrategias de reacción que conducen a productos finales inestables. Cuando la TETA se agrega al epóxido de fluorocarbono se desarrolla sedimento obvio, y conduce a un producto inutilizable.

10 Bajo condiciones de procesamiento de lote cuando no se utilizó ningún solvente en la reacción de epihalohidrina con la fluoroalquil-hidroxi-amina parece que el material se reticuló totalmente y resultó en un producto que no pudo dispersarse en el agua.

El grupo R_F espaciador puede hacerse reaccionar con la poliamina sobre un rango de temperaturas.

15 La reacción de epóxidos fluorados con la poliamina para realizar composición polimérica de perfluoro(hidroxi)alquilo, alquil poliamino halohidrina u órgano sulfonato puede hacerse sobre un amplio rango de temperaturas. Bajo condiciones de lote la secuencia preferida es la adición del epóxido R_F a la poliamina.

Tabla XV: Condiciones de reacción para adición de epóxido r_f a poliamina

			Resultados de encolado oleoso					
			Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)				Prueba Kit (promedio de 5)	
Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F /poliamina/Epi	Ejemplo Sintético No.	Temperatura de reacción, °C	Nivel de Adic. (% de encolado en peso/fibra en peso seco)					
			0,150	0,175	0,200	0,300	0,175	0,200
Lodyne® P208E				41	18	1		
1,75/1,0/2,25	T1a	80	1	0	0			
1,75/1,0/2,25	T1a	130	8	1	0		9	10-
1,75/1,0/2,25	T1a	147	25	8	1			
1,75/1,0/2,25	T1a	130; TETA agregado al epóxido		100	100		1-	2-

Los compuestos tienen TELA N para las fuentes fluorocarbono, y la TETA como la poliamina.

20 El producto producido a partir de fluoroalquil-hidroxi-poliamina el cual se hizo a partir de una reacción de 80 C de epóxidos fluorados con la poliamina produjo el mejor resultado de este conjunto de pruebas. Como en el ejemplo listado en la Tabla XIII, la orden de adición en el procesamiento de lote es importante -- el epóxido R_F debe agregarse a la poliamina.

25 *La poliamina puede variar de 3 a 1000 o más átomos de nitrógeno.*

30 La poliamina que construye el bloque para el agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede variar entre 3 átomos de nitrógeno y 1000 átomos de nitrógeno. Para demostrar el rango de poliaminas TETA y polialquileniminas se utilizaron para preparar agentes. El ejemplo específico de la polialquilenimina utilizada tiene un número de peso molecular promedio de 423 y estuvo predominantemente en la forma lineal. Esto significa que hay 423 unidades -NHCH₂CH₂- y el peso molecular debe ser ~18.000 Daltons. La amina total en la polialquilenimina se determinó por titulación, un certificado de análisis del contenido de amina, u otra certificación de vendedor.

35 También, un rango amplio de relaciones de epihalohidrina a poliamina se demuestra en los ejemplos mostrados en la Tabla XVI.

Tabla XVI: Estructuras de poliaminas diferentes usadas

Aceite-Encolado (Relación Molar) R _F / poliamina / Epi	Resultados de encolado oleoso										R _F posterior	Amina				Epi	
	Prueba 2 de Aceite Caliente: Alimento para mascota (% de Tinción promedio de 3)					Prueba Kit (promedio de 5)						Estructura	Rf/Rel ación molar	Epi/N Relación molar	[Rf+Epi]/N Relación molar		
	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)	0,200	0,250	0,325	0,200	0,250	0,325	0,200	0,250	0,325							
Ejemplo Sintético	Papel: A (Lote A Alimento para mascota)										Relación molar						
No	100										0						
Almidón únicamente																	
3,00/1,0/3,25	83	5	1	9-	10-	10	3,00	TETA	0,75	0,81	1,56	3,25					
1,75/1,0/2,25	1	0	0	10-	12	12	1,75	TETA	0,44	0,56	1,00	2,25					
4,7/1,0/5,9	100	13	0	6	7	8	4,70	423 MW PEI Lineal	0,48	0,60	1,08	5,90					
7,46/1/8,08	100	100	86	5	6	9	7,46	423 MW PEI Lineal	0,76	0,82	1,58	8,08					
7,46/1/9,59	100	96	80	5	6	7	7,46	423 MW PEI Lineal	0,76	0,97	1,73	9,59					
7,46/1/13,87	100	99	91	5	6-	7-	7,46	423 MW PEI Lineal	0,76	1,41	2,17	13,87					
5,5/1/10,22	100	1	0	7+	9	10+	5,50	423 MW PEI Lineal	0,56	1,04	1,60	10,22					
5,5/1/7,07	73	5	0	7+	9	11-	5,50	423 MW PEI Lineal	0,56	0,72	1,28	7,07					
5,5/1/5,96	3	0	0	8-	9	11	5,50	423 MW PEI Lineal	0,56	0,61	1,16	5,96					
5,5/1/4,75	89	3	0	7	10-	10	5,50	423 MW PEI Lineal	0,56	0,48	1,04	4,75					
4,7/1/5,96	99	51	1	6	7	10	4,70	423 MW PEI Lineal	0,48	0,61	1,08	5,96					
4,7/1/4,75	99	57	1	6-	7+	10-	4,70	423 MW PEI Lineal	0,48	0,48	0,96	4,75					

Los compuestos tienen TELA N para las fuentes fluorocarbono, y TETA como la poliamina y el epóxido R_F amina se hizo a 80°C.

5 Los ejemplos mostrados en la Tabla XVI demuestran la amplitud de poliamina que puede utilizarse en la preparación de agente de encolado oleoso/grasoso y encolado acuoso.

El grupo reactivo celulósico preferido y de reticulación es 3-hidroxiacetidinio u otro intermediario no detectado altamente reactivo.

10 Propósito: Demuestra que la presencia de funcionalidad de azetidinio mejora el rendimiento de encolado de aceite caliente. Las condiciones que se esperan para destruir funcionalidad de azetidinio son perjudiciales al rendimiento de encolado de aceite caliente de la invención. Las condiciones de reacción específicas se muestran en la columna uno de la Tabla XVII.

Resultados de Encolado oleoso		Prueba de Aceite Caliente para Mascota (% de Tinción, promedio de 3)		Nivel de Adición (% en peso)		Encolado Oleoso (Relación Violar TELA-N/TETA/Epi) Condiciones de reacción		Amina		Epi		Comentarios		Contenido de Azetidinio por NMR (% molar de azet. en relación a moles de TETA)		Comentarios de Rendimiento	
		0,200	0,250	0,325			2 hrs. Amina /Reacción de epóxido Nº1 Temp. (C)	Relación Molar	Condiciones de Reacción No.2 Temp/2 hrs Temp/sólidos)			Contenido de Azetidinio por NMR (% molar de azet. en relación a moles Rf)	Contenido de azetidinio por NMR (% molar de azet. en relación a moles de TETA)				
Papel A (Lote A de alimento para Mascota)																	
Almidón únicamente																	
1,75/1,0/2,25, calentado a 40C durante la noche a pH 10, pH ajustado detrás a 3,5 (bien dispersado)		96	92		80,0	2,25	50/80/30					0-7**	0-12**				Extremadamente malo, Condiciones designadas para destruir todo el azetidinio
1,75/1,0/2,25 epi rxn a temp. ambiente y 5% de conc.		72	45		130,0	2,25	22C, 5d, a 5%					0-10**	0-17,5**				Aceite Caliente muy pobre, Kxn designado para disminuir el nivel de formación de azetidinio
material 1,75/1,0/1,75		3	0		130,0	1,75	50/80/30					7-11	12-19				Bueno
1,75/1,0/2,25		0	0		130,0	2,25	50/80/30					13-18	23-32				Excelente
1,75/1,02/2,24, calentado a 40°C durante la noche a pH4,5		0	0		80,0	2,25	50/80/30					13-18	23-32				Excelente
material 1,75/1,0/1,95		0	0		130,0	1,95	50/80/30					15-23	26-40				Excelente
D1085; 1,75/1,0/2,25 por procedimiento std		0	0		130,0	2,25	50/80/30					22-28	39-49				Excelente

Encolado Oleoso (Relación Violar TELA-N/TETA/Epi) Condiciones de reacción	Resultados de Encolado oleoso		Nivel de Adición (% en peso)	Amina	Epi		Comentarios	Contenido de Azetidinio por NMR (% molar de azet. en relación a moles de TETA)	Contenido de Azetidinio por NMR (% molar de azet. en relación a moles de TETA)	Comentarios de Rendimiento
	Prueba de Aceite Caliente: Alimento para Mascota (% de Tinción, promedio de 3)	0,200			0,250	0,325				
Papel A (Lote A de alimento para Mascota)				2 hrs. Amina /Reacción de epóxido Nº1 Temp. (C)						
1,75/1,0/2,25 tratado con 0,25 equivalentes en peso cáustico (d.b.) 20 minutos	51	4		80,0		50/80/30	Tratado con 0,25 en peso equivalente cáustico (base seca) 20 mins antes del uso, Grados causticos de gpo, azetidinio			
1,75/1,0/2,25 relacionado con 0,5 equivalentes en peso cáustico (d.b.) 20 minutos	43	13		33,0		50/80/30	Tratado con 0,5 equivalente en peso de cáustico (base seca) 20 minutos antes del uso, Grados cáusticos de grupos azetidinio			Peor rendimiento conseguido como nivel de tratamiento cáustico incrementado consistente con rendimiento más pobre como el contenido de azetidinio disminuido,
1,75/1,0/2,25 tratado con 1,0 equivalentes en peso cáustico (d.b.) 20 minutos	85	44		80,0		50/80/30	Tratado con 1,0 equivalente en peso de cáustico (base seca) 20 minutos antes del uso, Grados cáusticos de grupos azetidinio			

**giración de ruido de línea base/sin señal distinta

El agente puede también utilizarse para someter a apresto fibras tejidas

El agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso puede también utilizarse para tratar textiles para impartir propiedades de liberación de tinción mejorada.

Tabla XVIII: Prueba de textiles

	Resultados de encolado oleoso		
	Tierra textil-Prueba de liberación (AATCC Método de prueba 130)		
Aceite - Encolado (Relación Molar TELA-N/TETA/Epi)	Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)		
	0,025	0,075	0,200
Nº 400 Tela de Impresión de algodón decolorada			
Agua únicamente	2,5		
1,75/1,0/2,25	4,0	5,0	5,0
Clasificaciones: 5 insignificante o sin tinción, 4 - ligeramente teñida, 3 - notablemente teñida, 2 -considerablemente teñida, 1- tinción severa. El compuesto probado tuvo TELA N para las fuentes de fluorocarbono y TETA como la poliamina.			

5 El ejemplo mostrado en la Tabla XVIII demuestra que el agente puede someter a apresto textiles basados en celulosa.

10 El ángulo de contacto es una medición indirecta de encolado oleoso/grasoso.

El ángulo de contacto del agente de encolado oleoso/grasoso dispersable en agua y encolado acuoso muestra un ángulo de contacto más elevado que las formulaciones comerciales, de este modo indicando rendimiento superior en encolado oleoso de papel tratado.

15 **Tabla XX**

	Ejemplo Sintético No.	Resultados de encolado oleoso						
		Ángulo de Contacto medido después de 20 s (grado promedio de 3)						
Aceite - Encolado (Relación Molar TELA-N/TETA/Epi)		Nivel de Adición (% de encolado en peso/fibra en peso seco)						
		0,020	0,030	0,040	0,050	0,10	0,15	0,25
		Papel: T						
Agua únicamente		36						
Lodyne® P514		44				47		
Scotchban® FC807		44			52			
Ciba Lodyne® P208E		70	66	83	83			
Scotchban® FC845		83	84	92	94			
Hercon 70 (AKD)					64		70	78
1,75/1,0/2,25		95	96	98	106		114	
Ei compuesto de la invención tiene TELA N para las fuentes de fluorocarbono y TETA como la poliamina								

Entre más elevado el ángulo de contacto mejor el rendimiento de encolado oleoso.

El agente tiene el ángulo de contacto más elevado como se mide en esta prueba.

5

REIVINDICACIONES

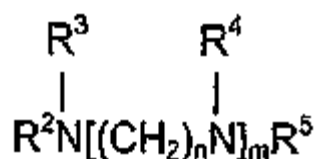
1. Un agente de encolado oleoso/grasoso dispersable de agua y encolado acuoso para materiales celulósicos que comprenden unidades de repetición que están comprendidas de una poliamina con al menos 3 átomos de nitrógeno en cada unidad monomérica recurrente en donde los grupos amino se sustituyen parcial o completamente por:

5 a. un grupo reactivo celulósico que se forma por la reacción de la poliamina y al menos un químico reactivo el cual se selecciona del grupo que consiste de epi halohidrina, epi organosulfonatos, y oxiranos, en donde la reactividad celulósica está presente después de la reacción con la poliamina o se forma por reactivación subsecuente;

10 b. un grupo fluoroquímico oleofóbico e hidrofóbico, el cual se sustituye con una cadena alquilo que tiene un grupo hidrofílico;

en donde adicionalmente, el grupo reactivo celulósico retícula los grupos poliamino y el peso molecular M_w del agente es 10.000 a 35.000.000 Daltons como se mide por la Cromatografía de Exclusión de Apresto en relación con un poli(metilmacrilato) estándar.

15 2. El agente de la reivindicación 1, en donde la poliamina tiene la estructura:



Estructura I

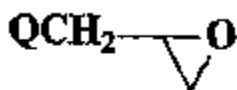
n = 1 - 6,
m = 2 - 1000,
R², R³, R⁵ = H, -(CH₂)₁₋₄H, -(CH₂CH₂O)₁₋₁₀H, -CH₂CH(OH)CH₃, -CH(CH₃)CH₂OH, -CH₂CO₂- Met⁺ (Met = metal del grupo 1 ó 2),

20 R⁴ = H, -(CH₂)₁₋₄H, -(CH₂CH₂O)₁₋₁₀H, -CH₂CH(OH)CH₃, -CH(CH₃)CH₂OH, -CH₂CO₂- Met⁺ (Met = metal del grupo 1 ó 2), -(CH₂)₁₋₆NH_{2,1,0} (R²)_{0,1,2},
en donde al menos dos de R², R³, R⁴, o R⁵ son H, y
en donde cualquiera de dos de R², R⁴ y R⁵ podrían ser la misma cadena de carbono.

25 3. El agente de la reivindicación 1, en donde la poliamina es una cadena lineal, ramificada o polialquilenimina alquilada con grupos amina primarios, secundarios y terciarios y el peso molecular de la poliamina es de 75 a 32.000 Daltons.

30 4. El agente de la reivindicación 3, en donde la polialquilenimina se selecciona de un grupo que consiste de dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, dihexametilentriamina, y sus derivados ramificados y/o alquilados.

35 5. El agente de la reivindicación 1, en donde el químico reactivo es una epihalohidrina o epiorganosulfonato, que tiene la estructura:



Estructura II



40 6. El agente de la reivindicación 5, que tiene una relación de epihalohidrina o epiorganosulfonato a átomos de nitrógeno en la poliamina de 0,05 a 2,0.

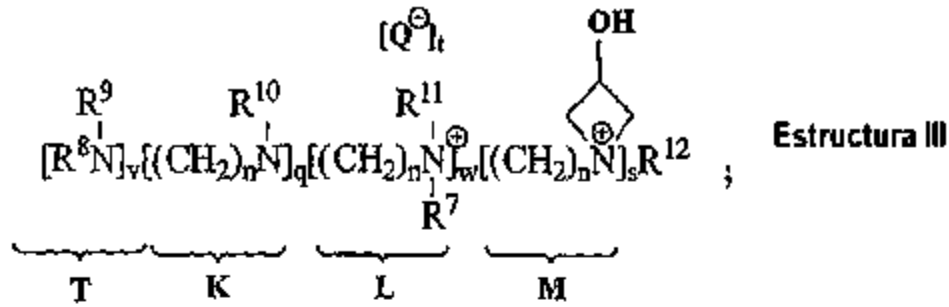
7. El agente de la reivindicación 1, en donde el grupo reactivo celulósico es un grupo 3-hidroxiacetidinio.

45 8. El agente de la reivindicación 7, en donde el 3-hidroxiacetidinio se presenta en al menos 10% en moles en relación a los moles de la poliamina como se mide por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

9. El agente de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los grupos reactivos celulósicos se une a la poliamina en un nitrógeno que fue secundario antes de la reacción con el químico reactivo.

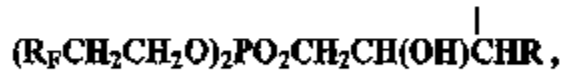
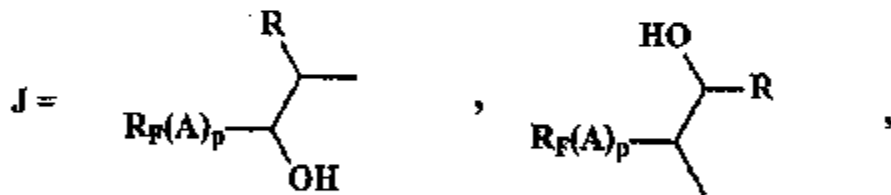
50 10. El agente de la reivindicación 1, en donde la porción fluoroquímica del grupo fluoroquímico se caracteriza además como un radical orgánico monovalente, perfluorado, de alquilo o alqueno, lineal, ramificado o cíclico que tiene tres a veinte átomos de carbono fluorados, que pueden interrumpirse por oxígeno divalente o átomos de azufre.

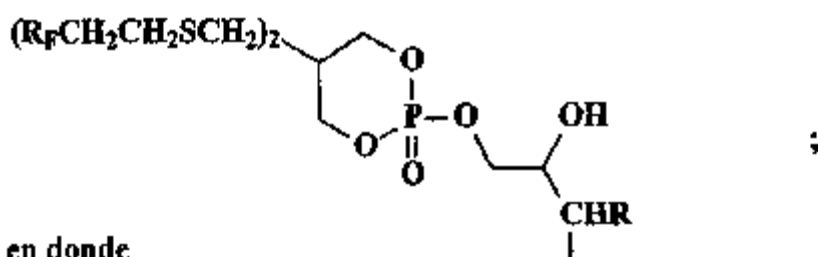
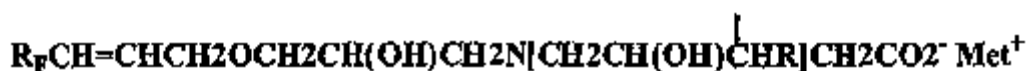
11. El agente de la reivindicación 1, que comprende una composición polimérica que tiene un peso molecular M_w del agente es 10.000 a 35.000.000 Daltons como se mide por la Cromatografía de Exclusión de Apresto en relación a un poli(metilmacrilato) estándar y teniendo la estructura III:



en donde

$R^6, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} = J, H, -(CH_2)_{1-6}R, -(CH_2CH_2O)_{1-10}H,$
 $-CH_2CH(OH)CH_3, -CH(CH_3)CH_2OH, -CH_2CH(OH)CH_2Cl,$
 $-CH_2CH(O)CH_2, -CH_2CH(OH)CH_2OH, -CH_2CO_2^- M^+$





en donde

A = $-(CH_2)_{1-9}$, $-CH_2CH(CH_2)_{1-9}BCH_2$, $-CH=CH(CH_2)_{1-9}BCH_2$,
 $-(CH_2)_{1-11}BCH_2$, $-(CH_2)_{1-2}B(CH_2)_{1-10}BCH_2$, where B = O, CO₂,
 CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, OCH₂CO₂, OCH₂CO₂[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀,
 S, SO₂, SCH₂CO₂, C(O)S, SCH₂C₂O[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀, S[(CH₂)₁₋₂O]₁₋₁₀,
 S(O)NR', C(S)NR', S(O)NR'CH₂CH₂O, C(O)NR', OCH₂C(O)NR', OPO₃,
 NR', SCH₂C(O)NR', -N(R)CH₂CO₂, donde R' = H, (CH₂)₁₋₆;

R = H, $-(CH_2)_{1-6}H$;

R_F = F(CF₂)₄₋₁₈, CF₃CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅, CF₃CF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅,
 H(CF₂)₄₋₁₈, HCF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅, HCF₂CF₂CF(CF₃)(CF₂)₃₋₅,

n, p, q, s, t, v y w son números enteros,

p = 0, 1,

n = 1 - 6,

v + q + w + s = 3-1000,

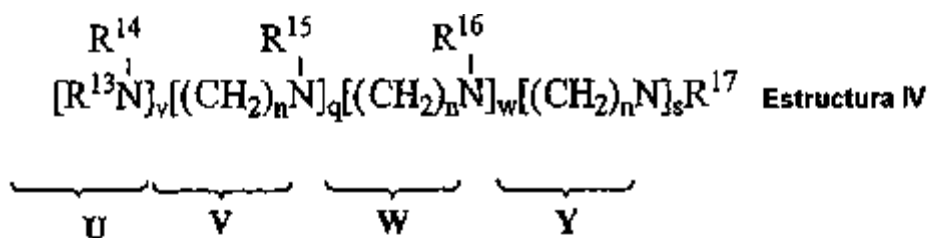
q, w, s cada uno puede ser cero,

t = w + s,

Q = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃C₆H₄SO₂⁻, CH₃SO₂⁻,

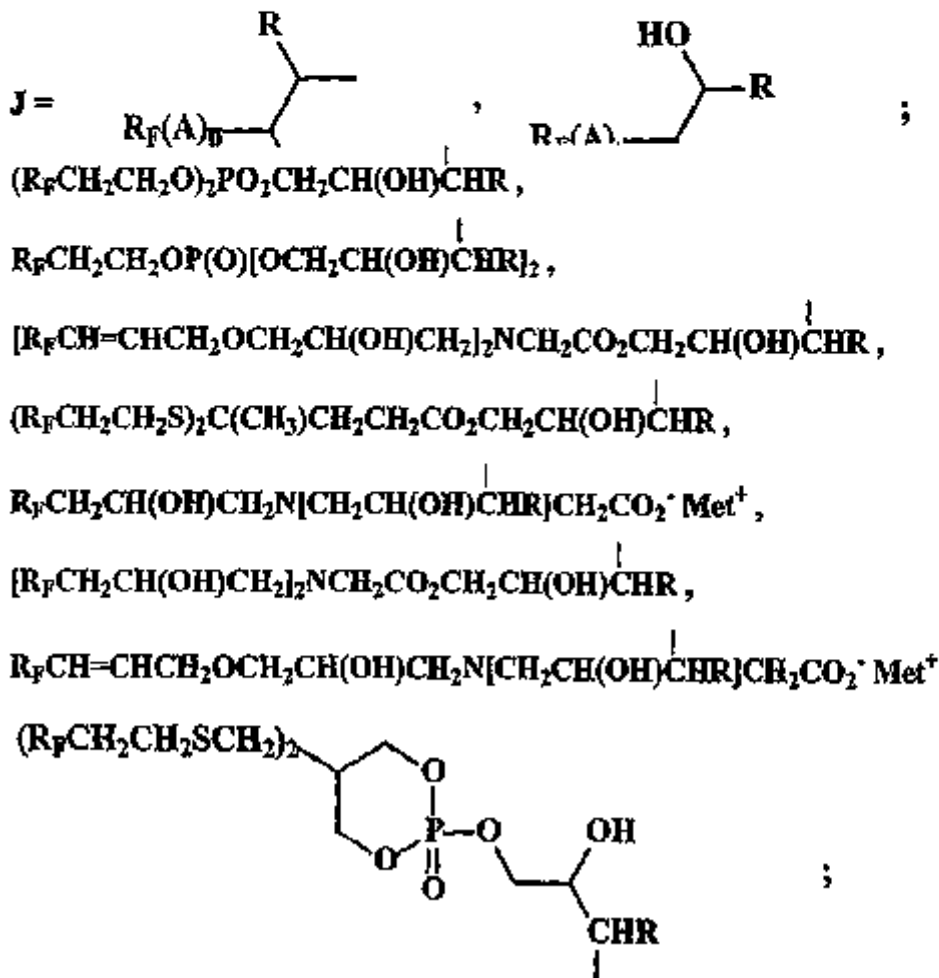
y K, L y M se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la poliamina y T es una amina en el fin de la cadena poliamina

5 12. El agente de la reivindicación 11, en donde la composición polimérica comprende el producto de reacción de una poliamina sustituida con fluorocarbono de la Estructura VI, y la epihalohidrina o epiorganosulfonato:



$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} = J, H, -(CH_2)_{1-6}H, -(CH_2CH_2O)_{1-10}H,$
 $-CH_2CH(OH)CH_3, -CH(CH_3)CH_2OH, -CH_2CO_2^- M^+$
 (M = metal del grupo 1 ó 2), $-(CH_2)_{1-6}NH_{2,1,0}(R^{13})_{0,1,2},$

en donde cualesquiera dos de R^{13}, R^{15}, R^{16} o R^{17} podrían ser la misma cadena carbono, y J se selecciona de



en donde

$R_F = F(CH_2)_{4-18}, CF_3CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}, CF_3CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5}, H(C_2)_{4-18}, HCF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5},$
 $HCF_2CF_2CF(CF_3)(CF_2)_{3-5},$ Radicales cicloperfluoroalquilo de la fórmula $C_2F_{(2z-1)}$ en donde z es un número entero que

5 tiene un valor de 4-6 inclusive;

$R = H, -(CH_2)_{1-6}H;$

n, q, s, v, y w son números enteros, $n = 1 - 6,$

$v + q + w + s = 3 - 1000 q$, w , s cada uno puede ser cero,
 y V , W y Y se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la poliamina sustituida con fluoroquímicos y U es una amina
 en el final de la cadena poliamina.
 en donde v , n , q , w y s tienen el mismo significado como en la reivindicación 11.

- 5 13. El agente de la reivindicación 12 en donde la poliamina sustituida de fluorocarbono es una fluoroalquil-hidroxi-
 alquilpoliamina.
- 10 14. El agente de la reivindicación 11, en donde un grupo reactivo celulósico se une químicamente a la poliamina
 sustituida con fluorocarbono.
- 15 15. El agente de la reivindicación 14, en donde el grupo reactivo celulósico es un 3-hidroxiacetidinio y es un producto
 de reacción química de epihalohidrina o epiorganosulfonato y la poliamina sustituida con fluorocarbono.
- 15 16. El agente de la reivindicación 15, en donde el 3-hidroxiacetidinio se presenta en al menos 10% en moles en
 relación a los moles de la poliamina como se mide por la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.
17. El agente de la reivindicación 11 en donde la epihalohidrina es epiclorhidrina.
- 20 18. El agente de la reivindicación 11, en donde el peso molecular M_w del agente es de 20.000 a 25.000.000 Daltons
 como se mide por Cromatografía de Exclusión de Apresto en relación a un poli(metilmetacrilato)estándar.
- 25 19. El agente de la reivindicación 11, en donde $A = -CH_2-$, $-CH_2CHI (CH_2)_{1-9}OCH_2-$,
 $-CH=CH(CH_2)_{1-9}OCH_2-$, $-CH_2CHI (CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-CH=CH(CH_2)_{1-8}CO_2CH_2-$, $-(CH_2)_{1-11}OCH_2-$, $-(CH_2)_{1-11}SCH_2-$, p
 $= 0$ o 1 , $R_F =$ una mezcla que consiste predominantemente de $-(CF_2)_{4-18}F$, el número de grupos J en una unidad de
 repetición a átomos de nitrógeno en la poliamina tiene una relación molar de 0,05-0,75, $R = CH_3$, H , $n = 2, 3, 4$ o 6 , la
 suma de v , q , w , y s es 3 a 100, $R^{8-12} = H$ o una mezcla de H y CH_3 y la relación de epihalohidrinas o
 epiorganosulfonatos a átomos de nitrógeno en la poliamina de 0,05-2,0.
- 30 20. El agente de la reivindicación 11, en donde $A = -CH_2-$ $p = 1$, $R_F =$ mezcla que consiste predominantemente de
 $(CF_2)_{6-12}F$, el número de grupos J en una unidad de repetición a átomos de nitrógeno en la poliamina tiene una
 relación molar = 0,3-0,55, $R = H$, $n = 2$, la suma de v , q , w y s es 3 a 6, $R^{8-12} = H$, con la relación de epihalohidrinas o
 epiorganosulfonatos - átomos de nitrógeno en la poliamina de 0,33-0,75.
- 35 21. Un método para preparar el agente de la reivindicación 11 que comprende hacer reaccionar una poliamina con
 uno o más epóxidos fluorados o halohidrinas fluoradas y una o más epihalohidrinas o epiorganosulfonatos.
- 40 22. El método de la reivindicación 21, que comprende hacer reaccionar secuencialmente la poliamina con uno o más
 epóxidos fluorados o halohidrinas fluoradas que resultan en un producto intermediario, el compuesto fluoroalquilo
 hidroxilo alquilpoliamina, seguido haciendo reaccionar en un solvente el producto intermedio con uno o más de
 epihalohidrina o epiorganosulfonato.
- 45 23. El método de la reivindicación 22, en donde el solvente se selecciona del grupo de alcoholes C_{1-6} y dioles,
 acetonitrilo, cetonas de C_{3-6} , agua y mezclas de los mismos.
- 50 24. El método de la reivindicación 22, en donde el solvente tiene una concentración de sólidos de 2 a 75% en peso.
- 55 25. El método de la reivindicación 22, en donde el compuesto fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina se dispersa en el
 solvente antes de la reacción.
- 60 26. El método de la reivindicación 22, en donde el compuesto fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina se dispersa en el
 solvente de 40 a 110°C.
- 65 27. El método de la reivindicación 22, que comprende hacer reaccionar la fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina con las
 epihalohidrinas o epiorganosulfonatos en un proceso de dos etapas, en donde la etapa uno es al menos 70°C a más
 de 3 0 minutos y la etapa dos es mayor que 70°C durante más de 30 minutos.
28. El método de la reivindicación 22, que comprende hacer reaccionar fluoroalquil-hidroxi-alquilpoliamina con las
 epihalohidrinas o epiorganosulfonatos a un pH de 2,5 a 10,5.
29. Un papel encolado acuoso u oleoso/grasoso que contiene el agente de la reivindicación 1.
30. Un papel encolado acuoso u oleoso/grasoso que contiene el agente de la reivindicación 11.
31. Un método para fabricar papel el cual comprende tratar papel con el agente de la reivindicación 1.

- 32. Un método para fabricar papel que comprende tratar papel con el agente de la reivindicación 11.
- 33. Un método para fabricar papel que comprende tratar equipo de papel con el agente de la reivindicación 1.
- 5 34. Un método para fabricar papel el cual comprende tratar equipo de papel con el agente de la reivindicación 11.
- 35. Una dispersión acuosa que comprende el agente de la reivindicación 1 o 11 en agua.