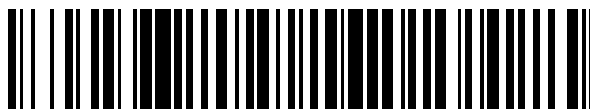


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 149**

51 Int. Cl.:

D01F 6/92 (2006.01)

D04H 3/011 (2012.01)

D03D 15/00 (2006.01)

D04B 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2011** **PCT/US2011/067508**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012** **WO12092330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2011** **E 11852676 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2659040**

54 Título: **Tejido preparado a partir de hilos de mezclas de poliésteres fluorados**

30 Prioridad:

28.12.2010 US 201061427664 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2017

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
Chestnut Run Plaza, 974 Center Road, P.O. Box
2915
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**DRYSDALE, NEVILLE, EVERTON;
MADELEINE, DENNIS GERARD y
NEDERBERG, FREDRIK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 626 149 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

Tejido preparado a partir de hilos de mezclas de poliésteres fluorados

Campo de la invención

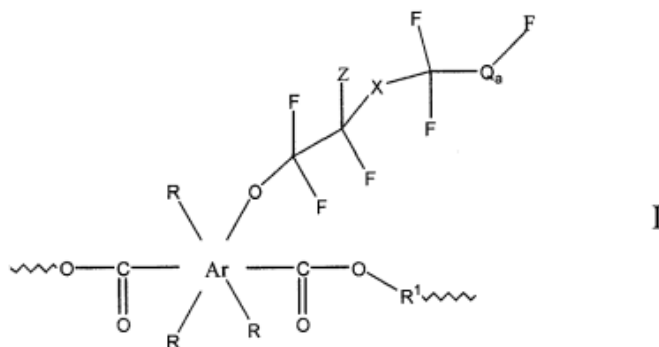
La presente invención se refiere a mezclas que son combinaciones de un poliéster aromático con otro poliéster aromático que tiene una o más unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter. La mezcla es adecuada para preparar artículos de poliéster conformados, en particular fibras e hilos, que exhiben mejores resistencia a la suciedad, resistencia a las grasas y resistencia al agua. En particular, las mezclas son útiles para preparar películas, fibras, tejidos, alfombras y esteras con mejor resistencia a la suciedad.

Antecedentes

La resistencia a la suciedad, resistencia a las manchas y repelencia al agua son problemas antiguos en alfombras y artículos textiles. Desde hace tiempo es bien conocido aplicar sustancias fluoradas a las superficies de alfombras y fibras textiles para reducir la humectabilidad de las superficies por grasas, suciedad transportada por el agua, etc. Se ha encontrado que estos tratamientos tópicos son pasajeros e ineficaces después de períodos cortos comparados con la duración de las alfombras o artículos textiles y se requiere volver a aplicarlos, generalmente por los consumidores o un contratista privado, y pueden originar tratamiento irregular y degradación general de la apariencia.

Resumen de la invención

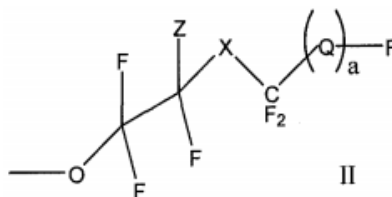
La presente invención proporciona un tejido que comprende una pluralidad de filamentos, comprendiendo por lo menos una porción de los filamentos una composición de una mezcla que comprende un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, y un segundo poliéster aromático en contacto con el primero, en el que el segundo poliéster aromático está presente en la composición de la mezcla a una concentración determinada, y en el que el segundo poliéster aromático comprende una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I



en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C₁–C₁₀, arilo C₅–C₁₅, (aril C₆–C₂₀)alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura II,

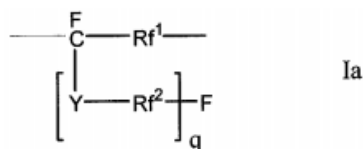
R¹ es un radical alquilenos C₂–C₄ que puede ser ramificado o no ramificado,

X es OH o CF₂,

Z es H o Cl,

a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (Ia)



5 en la que

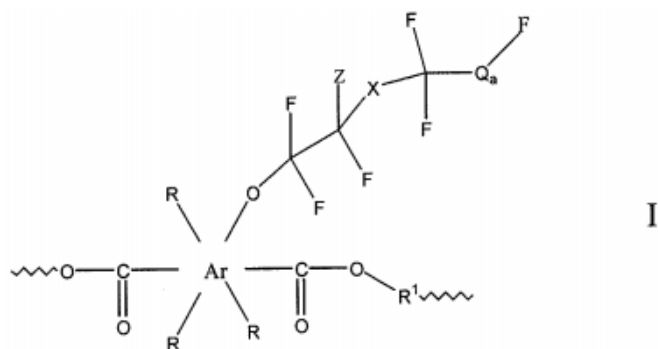
q es 0-10,

Y es O o CF₂,

R_f¹ es (CF₂)_n en el que n es 0-10, y

R_f² es (CF₂)_p en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es 0, Y es CF₂.

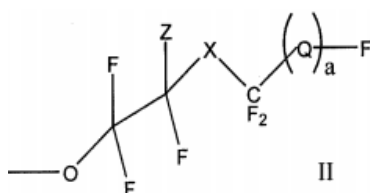
- 10 Las fibras de las que está compuesto el tejido de la invención se preparan por un proceso que comprende extrudir un fundido que comprende una composición de una mezcla a través de un orificio que tiene una forma de sección transversal circular, con lo que se forma un extrudido filamentosamente continuo, enfriar el extrudido para solubilizarlo en forma de filamento continuo, enrollar el filamento alrededor de un primer rodillo accionado calentado a una temperatura en el intervalo de 60 a 100°C y hacerlo girar a una primera velocidad de rotación, seguido de enrollar el
- 15 filamento alrededor de un segundo rodillo accionado calentado a una temperatura en el intervalo de 100 a 130°C y hacerlo girar a una segunda velocidad de rotación, en el que la relación de la primera velocidad de rotación a la segunda velocidad de rotación está en el intervalo de 1,75 a 3 y acumular el filamento; en el que la composición de la mezcla comprende un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, y un segundo poliéster aromático en contacto con el primero, en el que el
- 20 segundo poliéster aromático está presente en la composición de la mezcla a una concentración determinada, y en el que el segundo poliéster aromático comprende una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I



25 en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₅-C₁₅, (aril C₆-C₂₀)alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura II,

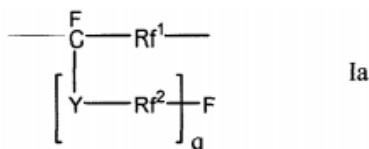
R^1 es un radical alquileo C_2-C_4 que puede ser ramificado o no ramificado,

X es OH o CF_2 ,

Z es H o Cl,

5 a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (Ia)



en la que

q es 0-10,

10 Y es O o CF_2 ,

R_f^1 es $(CF_2)_n$ en el que n es 0-10, y

R_f^2 es $(CF_2)_p$ en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es 0, Y es CF_2 .

Breve descripción de los dibujos

15 La figura 1 es un dibujo esquemático de un aparato para hilar por fusión, adecuado para fabricar fibras e hilos de acuerdo con realizaciones de la invención.

Las figuras 2a-d son dibujos esquemáticos de un telar y ciertas partes componentes de este, adecuado para fabricar tejidos de acuerdo con realizaciones de la invención.

La figura 3 es un dibujo esquemático de la disposición para hilar por fusión para la producción de las fibras e hilos del ejemplo 1.

20 La figura 4 es un dibujo esquemático del aparato para hilar a presión usado para la producción de las fibras del ejemplo 7.

La figura 5 es un dibujo esquemático del aparato empleado en los ejemplos 9-12 para producir hilo de filamento continuo voluminoso adecuado para la preparación de alfombras.

Descripción detallada

25 Las composiciones de las mezclas descritas en la presente memoria comprenden un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, y un segundo poliéster aromático en contacto con el primero, en el que el segundo poliéster aromático está presente en la composición de la mezcla a una concentración determinada, y en el que el segundo poliéster aromático comprende

30 una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales de fluorovinil éter representadas por la estructura I mostrada *supra*. La composición de la mezcla tiene utilidad para producir artículos de poliéster conformados, en particular fibras e hilos que exhiben resistencia a la suciedad y resistencia al agua significativamente mejores que artículos conformados preparados a partir del primer poliéster aromático solo. La composición de la mezcla también se puede usar para formar artículos moldeados con cualquier forma.

35 Los efectos deseados de repelencia a la suciedad, repelencia a las grasas y repelencia al agua de artículos conformados, en particular fibras e hilos, formados a partir de las mezclas dependen de la concentración de flúor en la superficie del artículo. Se ha encontrado que concentraciones de flúor en la superficie de 1-5% de átomos de flúor originan niveles deseables de repelencia. Una fibra o película preparada a partir de la composición de la mezcla exhibe órdenes de magnitud mayores de la denominada "eficiencia del flúor" en comparación con una fibra o película preparada a partir de un polímero fluorado no mezclado que tenga la misma concentración de flúor en su superficie.

40 En la presente memoria, en un artículo conformado se define la eficiencia del flúor como la relación de la concentración de flúor en la superficie a la concentración total de flúor en el artículo conformado.

También se ha encontrado que ciertos procesos reducen la eficiencia del flúor mientras que otros la aumentan. Por ejemplo, la tinción a presión de un tejido preparado a partir de un hilo de una mezcla de fibras tiende a disminuir la eficiencia del flúor en el tejido. Se ha observado que un tratamiento térmico por encima de temperatura de transición vítrea (T_g) seguido de tinción a presión restaura la eficiencia del flúor. También se ha encontrado que depósitos tópicos como aceites y acabados de procesamiento, como los usados comúnmente para hilar fibras y fabricar artículos textiles, tienden a enmascarar la superficie fluorada, degradando la repelencia a la suciedad. Un lavado a fondo normal, como el realizado rutinariamente en la tinción y acabado textil, es eficaz para restaurar el alto grado de repelencia a la suciedad de hilos y tejidos preparados a partir de la composición de la mezcla.

Cuando en la presente memoria se proporcione un intervalo de valores, se pretende que comprenda los puntos extremos del intervalo salvo que se especifique lo contrario. Los valores numéricos usados en la presente memoria tienen la exactitud del número de cifras significativas proporcionadas, de acuerdo con el protocolo estándar en química para cifras significativas especificado en ASTM E29-08, sección 6. Por ejemplo, el número 40 comprende un intervalo de 35,0 a 44,9 mientras que el número 40,0 comprende un intervalo de 39,50 a 40,49.

Cada uno de los parámetros n , p y q empleados en la presente memoria son independientemente números enteros en el intervalo de 0-10 con la condición de que cuando p es cero, Y es CF_2 .

En la presente memoria, el término "diéster aromático con grupos funcionales fluorovinil éter" se refiere a la subclase de compuestos de estructura (III) *infra*, en la que R^2 es alquilo C_1 - C_{10} . El término "diácido aromático con grupos funcionales de fluorovinil éter" se refiere a la subclase de compuestos de estructura (III) *infra*, en la que R^2 es H. El término "compuesto de perfluorovinilo" se refiere al compuesto olefinicamente insaturado representado por la estructura (VII) *infra*. El término "poliéster aromático con grupos funcionales fluorovinil éter" se refiere a un poliéster que comprende una unidad repetitiva representada por la estructura I.

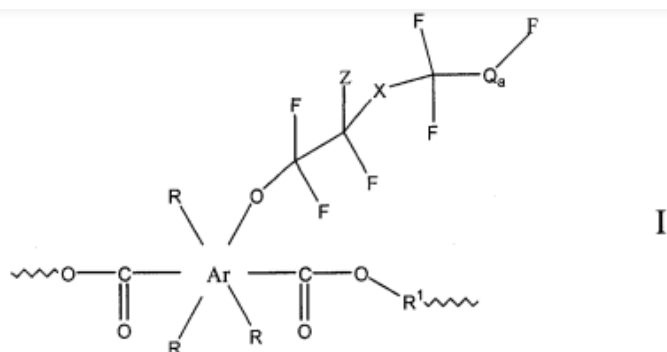
En la presente memoria, el término "copolímero" se refiere a un polímero que comprende dos o más unidades repetitivas diferentes químicamente, incluidos dipolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que consiste en una pluralidad de unidades repetitivas que son indiferenciables químicamente entre sí.

En cualquier estructura química de la presente memoria, cuando se muestre un enlace terminal como "-", en el que no se indique ningún grupo químico terminal, el enlace terminal "-" indica un radical. Por ejemplo, $-CH_3$ representa un radical metilo.

En una realización, el primer poliéster aromático es un polímero semicristalino seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres. Los polímeros semicristalinos tienen puntos de fusión. En la presente memoria, en un proceso, el punto de reblandecimiento se refiere al punto de fusión de un primer poliéster aromático semicristalino.

En una realización alternativa, el primer poliéster aromático es un polímero amorfo, como copolímeros que comprenden unidades repetitivas de poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno) o poli(isoftalato de butileno). En esta realización, no hay punto de fusión y el punto de reblandecimiento en el proceso, conocido también como punto de reblandecimiento Vicat, se puede determinar de acuerdo con ASTM D1525-09. Poliésteres amorfos adecuados incluyen copolímeros con especies tales como ciclohexanodimetanol, o copolímeros de restos de ácido tereftálico y ácido isoftálico.

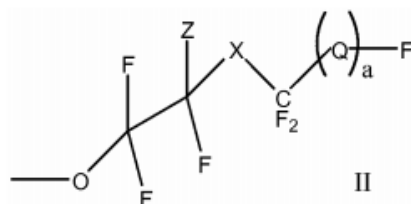
El tejido de la invención comprende una composición que comprende un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, y un segundo poliéster aromático en contacto con el primero, en el que el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración determinada, y en el que el segundo poliéster aromático comprende una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I



en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{15} , (aril C_6-C_{20})alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



5

con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura II,

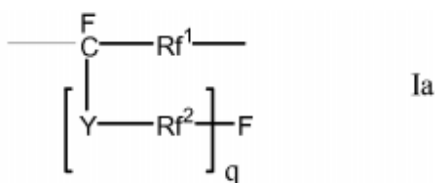
R^1 es un radical alquilenos C_2-C_4 que puede ser ramificado o no ramificado,

X es OH o CF_2 ,

Z es H o Cl,

10 a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (Ia)



en la que

q es 0-10,

15 Y es O o CF_2 ,

R_f^1 es $(CF_2)_n$ en el que n es 0-10, y

R_f^2 es $(CF_2)_p$ en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es 0, Y es CF_2 .

En una realización, el primer poliéster aromático es poli(tereftalato de trimetileno).

20 En una realización, la concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I está en el intervalo de 40-100% en moles.

En una realización, la concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I está en el intervalo de 40-60% en moles.

En una realización, el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.

25 En otra realización, el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración en el intervalo de 0,5 a 5% en peso.

En otra realización, el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración en el intervalo de 1 a 3% en peso.

30 En una realización, la concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I está en el intervalo de 40-60% en moles y el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración en el intervalo de 1 a 2% en peso.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, cada R es H.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, un R es un radical representado por la estructura (II) y cada uno de los dos R restantes es H.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, R¹ es un radical trimetileno, que puede ser ramificado o no ramificado.

- 5 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, R¹ es un radical trimetileno no ramificado.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, X es O.

- 10 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, X es CF₂.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, Y es O.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, Y es CF₂.

- 15 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, Z es H.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, R¹ es CF₂.

- 20 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, R² es CF₂.

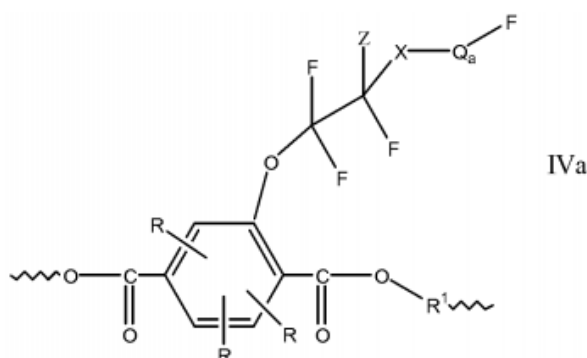
En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, p es cero e Y es CF₂.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, a es cero.

- 25 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, a es 1, q es 0 y n es 0.

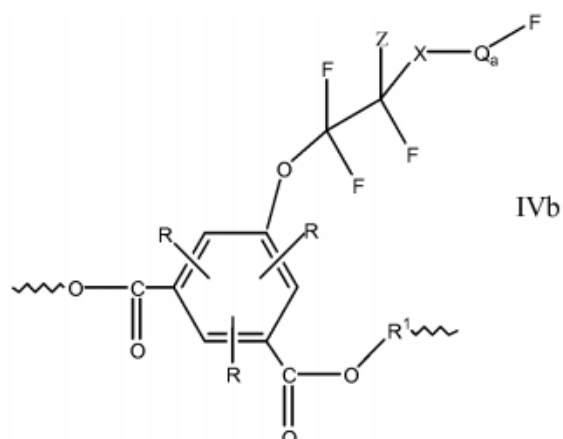
En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, a es 1, cada R es H, Z es H, R¹ es metoxi, X es O, Y es O, R¹ es CF₂, R² es perfluoropropenilo y q es 1.

- 30 En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, la unidad repetitiva es la representada por la estructura (IVa)

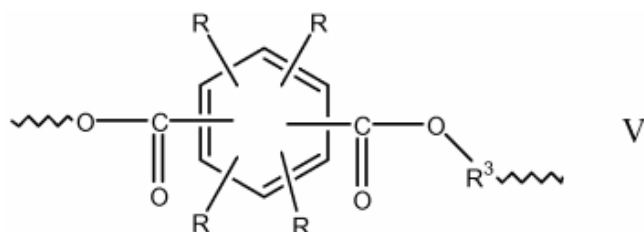


en la que R, R¹, Z, X, Q y a son como se ha especificado *supra*.

En una realización, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, la unidad repetitiva es la representada por la estructura (IVb)



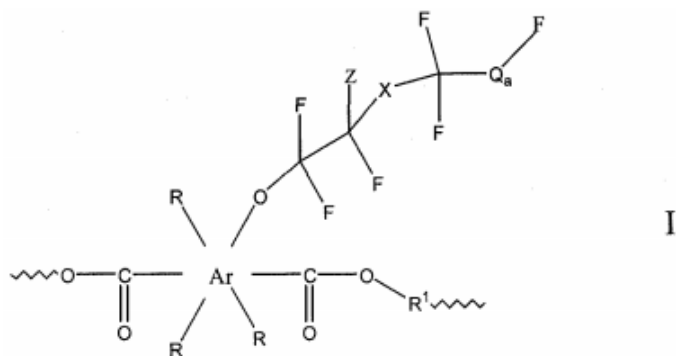
En una realización, el segundo poliéster aromático comprende además unidades repetitivas de arilato representadas por la estructura (V)



- 5 en la que cada R es independientemente H o alquilo y R³ es alquileo C₂-C₄, que puede ser ramificado o no ramificado, con la condición de que cuando la estructura V es el producto de la condensación de ácido tereftálico y una olefina, el radical alquileo es C₃.

Aunque no hay ninguna limitación teórica sobre el peso molecular del segundo poliéster aromático, hay un beneficio práctico empleando un segundo poliéster aromático con suficiente movilidad molecular en el fundido para emigrar a la superficie de, por ejemplo, un hilo hilado por fusión. Se ha encontrado que es ventajoso un peso molecular medio numérico en el intervalo de 7.000-13.000 Da.

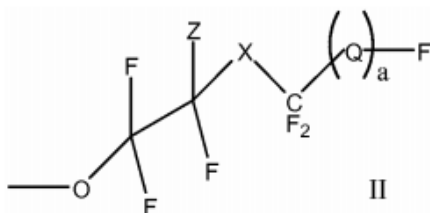
La composición de la mezcla se prepara por un proceso que comprende combinar un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, con un segundo poliéster aromático para formar una combinación en la que el segundo poliéster aromático está presente en la composición a una concentración determinada; calentar la combinación a una temperatura entre el punto de reblandecimiento del primer poliéster aromático y la temperatura de degradación de por lo menos un componente de la combinación para formar una mezcla líquida viscosa, y mezclar la mezcla líquida viscosa hasta conseguir el grado deseado de homogeneidad; comprendiendo el segundo poliéster aromático una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I



en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{15} , (aril C_6-C_{20})alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura (II),

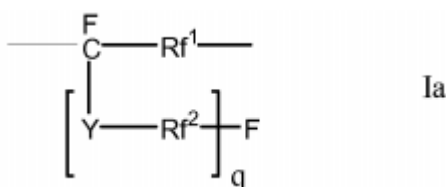
- 5 R^1 es un radical alquileo C_2-C_4 que puede ser ramificado o no ramificado,

X es OH o CF_2 ,

Z es H o Cl,

a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (Ia)



10

en la que

q es 0-10,

Y es O o CF_2 ,

R_f^1 es $(CF_2)_n$ en el que n es 0-10, y

- 15 R_f^2 es $(CF_2)_p$ en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es 0, Y es CF_2 .

En una realización del proceso, el primer poliéster aromático es poli(tereftalato de trimetileno).

En una realización del proceso, el segundo poliéster aromático es un copolímero que comprende una concentración molar de 40-100% de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I.

- 20 En una realización, el segundo poliéster aromático se combina con el primer poliéster aromático en una proporción de 0,1 a 10% en peso de la composición total.

En otra realización, el segundo poliéster aromático se combina con el primer poliéster aromático en una proporción de 0,5 a 5% en peso de la composición total.

- 25 En una realización del proceso, el segundo poliéster aromático comprende una concentración molar de 40-50% unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I, y se combina con el primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT); poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, en una proporción de 1 a 2% en peso de la composición total.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, cada R es H.

- 30 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, un R es un radical representado por la estructura (II) y cada uno de los dos R restantes es H.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, R^1 es un radical trimetileno, que puede ser ramificado o no ramificado, o un radical trimetileno, que puede ser ramificado o no ramificado.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, R^1 es un radical trimetileno no ramificado.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, X es O.

- 5 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, X es CF_2 .

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, Y es O.

- 10 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, Y es CF_2 .

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, Z es H.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, Rf^1 es CF_2 .

- 15 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, Rf^2 es CF_2 .

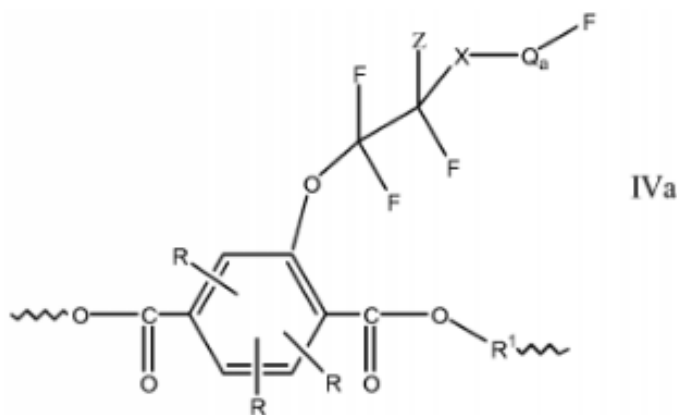
En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, p es cero e Y es CF_2 .

- 20 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, a es cero.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, a es 1, q es 0 y n es 0.

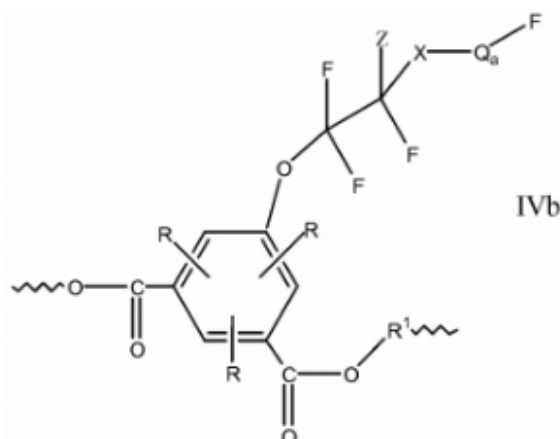
- 25 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, a es 1, cada R es H, Z es H, R^1 es metoxi, X es O, Y es O, Rf^1 es CF_2 , Rf^2 es perfluoropropenilo y q es 1.

En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, la unidad repetitiva es la representada por la estructura (IVa)

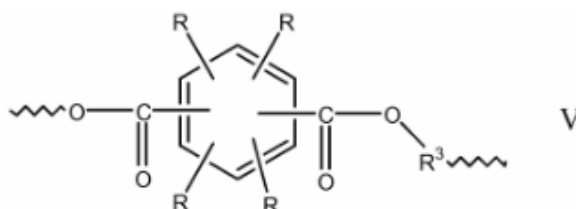


en la que R, R^1 , Z, X, Q y a son como se ha especificado *supra*.

- 30 En una realización del proceso, en la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I, la unidad repetitiva es la representada por la estructura (IVb)



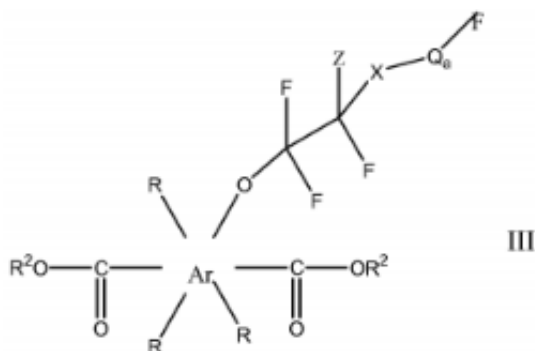
En una realización del proceso, el segundo poliéster aromático comprende además unidades repetitivas de arilato representadas por la estructura (V)



- 5 en la que cada R es independientemente H o alquilo y R³ es alquileno C₂-C₄, que puede ser ramificado o no ramificado, con la condición de cuando la estructura V es el producto de la condensación de ácido tereftálico y una olefina, el radical alquileno es C₃

De acuerdo con el proceso, se continúa mezclando hasta conseguir el grado deseado de homogeneidad. El punto final del mezclado dependerá de los requisitos de la aplicación particular. El mezclado se puede realizar de modo continuo o discontinuo. En el mezclado continuo, un indicador de la homogeneidad es el punto en el que se mantiene constante el momento de torsión aplicado a la herramienta de mezclado. Mezcladores discontinuos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, mezcladores internos Banbury. En un proceso de mezclado continuo, se puede evaluar la homogeneidad por cualquier método adecuado incluidos, pero sin carácter limitativo, medir variaciones en la densidad aparente de la corriente de producto, variabilidad a corto y largo plazo de la presión de la hilera durante la extrusión del hilo, observación visual del hilo extrudido o evaluación al microscopio de muestras de producción. Mezcladores continuos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, extrusoras de dos hélices, mezcladores continuos Farrel, etc., todos ellos bien conocidos en la técnica.

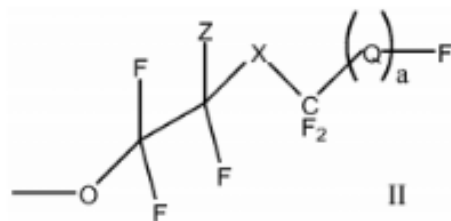
El segundo poliéster aromático que comprende unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I se puede preparar por un proceso que comprende combinar un diéster o diácido con un exceso de (alquilen C₂-C₄)glicol, ramificado o no ramificado, o una mezcla de estos; y un catalizador para formar una mezcla de reacción. La reacción se puede realizar en el fundido, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 180 a 240°C, para condensar inicialmente metanol o agua, después de lo cual se puede calentar más la mezcla, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 210 a ~300°C, y hacer el vacío para eliminar el exceso de glicol C₂-C₄, con lo que se forma un polímero que comprende unidades repetitivas que tienen la estructura (I), en la que el diéster o diácido aromático con grupos funcionales fluorovinil éter es el representado por la estructura (III)



en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{15} , (aril C_6-C_{20})alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



5

con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura (II),

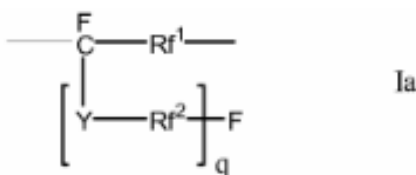
R^2 es H o alquilo C_1-C_{10} ,

X es O o CF_2 ,

Z es H, Cl o Br,

10 a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (Ia)



en la que

q es 0-10,

15 Y es O o CF_2 ,

R_f^1 es $(CF_2)_n$ en el que n es 0-10, y

R_f^2 es $(CF_2)_p$, en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es cero, Y es CF_2 . En algunas realizaciones, la reacción se realiza a aproximadamente la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

En una realización del proceso, un R es OH.

20 En una realización del proceso, cada R es H.

En una realización del proceso, un R es OH y cada uno de los dos R restantes es H.

En una realización del proceso, un R es el representado por la estructura (II) y cada uno de los dos R restantes es H.

En una realización del proceso, R^2 es H.

25 En una realización del proceso, R^2 es metilo.

En una realización del proceso, X es O. En una realización alternativa X es CF_2 .

En una realización del proceso, Y es O. En una realización alternativa Y es CF_2 .

En una realización del proceso, Z es Cl o Br. En otra realización, Z es Cl. En una realización alternativa, un R es el representado por la estructura (II) y un Z es H. En otra realización, un R es el representado por la estructura (II), un Z es H y un Z es Cl.

30

En una realización del proceso, R_f^1 es CF_2 .

En una realización del proceso, R_f^2 es CF_2 .

En una realización del proceso, R_f^2 es un enlace (esto es, $p = 0$) e Y es CF_2 .

En una realización, a es 0.

En una realización, a es 1, q es 0 y n es 0.

- 5 En una realización del proceso, cada R es H, Z es Cl, R^2 es metilo, X es O, Y es O, R_f^1 es CF_2 , R_f^2 es perfluoropropenilo y q es 1.

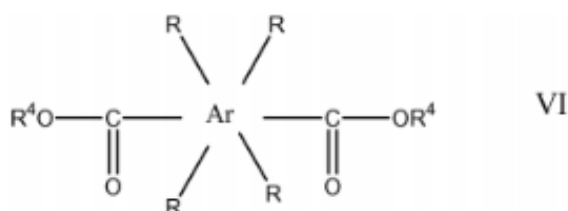
Alquilenglicoles adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol y mezclas de estos dioles. En una realización, el alquilenglicol es propano-1,3-diol.

- 10 Catalizadores adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, butóxido de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV), trióxido de antimonio, triglicolato de antimonio, acetato sódico, acetato de manganeso y óxido de dibutilestaño. La selección del catalizador se basa en el grado de reactividad asociada con el glicol seleccionado. Por ejemplo, se sabe que el propano-1,3-diol es considerablemente menos reactivo que el etano-1,2-diol. Se ha encontrado que el butóxido de titanio y el óxido de dibutilestaño, considerados ambos catalizadores "calientes", son adecuados para procesos en los que se emplee propano-1,3-diol., pero se consideran superactivos para procesos en los que se emplee etano-1,2-diol.

La reacción se puede realizar en el fundido. El polímero así resultante se puede separar mediante destilación en vacío para eliminar el exceso de glicol C_2-C_4 .

En una realización, la mezcla de reacción comprende más de una realización de las unidades repetitivas representadas por la estructura (I).

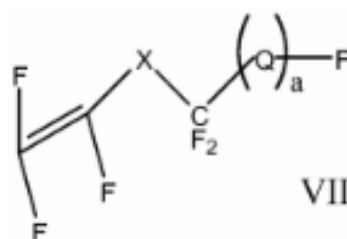
- 20 En otra realización, la mezcla de reacción comprende además un diéster aromático o diácido aromático representados por la estructura (VI)



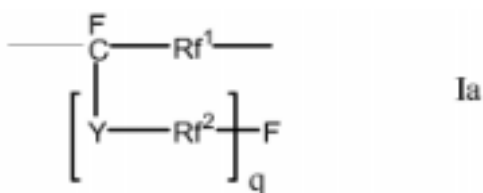
- 25 en la que Ar es un radical aromático, R^4 es H o alquilo C_1-C_{10} y cada R es independientemente H o alquilo C_1-C_{10} . En otra realización, R^4 es H y cada R es H. En una realización alternativa, R^4 es metilo y cada R es H. En una realización, Ar es bencilo. En una realización alternativa, Ar es naftilo.

- 30 Diésteres aromáticos adecuados de estructura (VI) incluyen, pero sin carácter limitativo, tereftalato de dimetilo, isoftalato de dimetilo, naftaleno-2,6-dicarboxilato de dimetilo, 4,4'-sulfonilbisbenzoato de metilo, éster 4-sulfoftalato de metilo y bifenil-4,4'-dicarboxilato de metilo. En una realización, el diéster aromático es tereftalato de dimetilo. En una realización alternativa, el diéster aromático es isoftalato de dimetilo. Diácidos aromáticos adecuados de estructura (VI) incluyen, pero sin carácter limitativo, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonilbisbenzoico, ácido 4-sulfoftálico y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico. En una realización, el diácido aromático es ácido tereftálico. En una realización alternativa, el diácido aromático es ácido isoftálico.

- 35 Se pueden preparar diésteres aromáticos adecuados con grupos funcionales fluorovinil éter formando una mezcla de reacción que comprenda un hidroxidiéster aromático en presencia de un disolvente y un catalizador con un compuesto de perfluorovinilo representado por la estructura (VII)



en la que X es O o CF_2 , a es 0 o 1 y Q representa la estructura (Ia)



en la que

q es 0-10,

Y es O o CF₂,

5 Rf¹ es (CF₂)_n en el que n es 0-10 y

Rf² es (CF₂)_p en el que p es 0-10 con la condición de que cuando p es 0, Y es CF₂.

a una temperatura entre aproximadamente -70°C y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

Los perfluorovinil éteres adecuados pueden variar de perfluorometil vinil éter a PPPVE y perfluorovinil éteres más superiores. Se ha encontrado que el PPVE y PPPVE son particularmente adecuados.

10 Preferiblemente la reacción se realiza agitando a una temperatura mayor que la temperatura ambiente pero menor que la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. Después de la reacción se enfría la mezcla de reacción.

15 Cuando se emplee un disolvente halogenado, el grupo indicado como "Z" en el diéster aromático de fluorovinil éter resultante representado por la estructura (III) es el correspondiente halógeno. Disolventes halogenados adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, tetraclorometano, tetrabromometano, hexacloroetano y hexabromoetano. Si el disolvente no es halogenado, Z es H. Disolventes no halogenados adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, tetrahydrofurano (THF), dioxano y dimetilformamida (DMF).

20 La reacción es catalizada por una base. Se puede usar una diversidad de catalizadores básicos, por ejemplo, cualquier catalizador que pueda desprotonar fenol. Esto es, un catalizador adecuado es cualquier catalizador que tenga un pKa mayor que el fenol (9,95, usando agua a 25°C como referencia). Catalizadores adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, metóxido sódico, hidruro cálcico, sodio metálico, metóxido potásico, t-butoxido potásico, carbonato potásico o carbonato sódico. Los preferidos son t-butoxido potásico, carbonato potásico o carbonato sódico.

25 La reacción se puede terminar en cualquier punto deseado por adición de un ácido (como, pero sin carácter limitativo, HCl del 10%). Alternativamente, cuando se usen catalizadores sólidos, como catalizadores del tipo de carbonatos, la mezcla de reacción se puede filtrar para eliminar el catalizador, con lo que se termina la reacción.

30 Hidroxidiésteres aromáticos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, 2-hidroxitereftalato de 1,4-dimetilo, 2,5-dihidroxitereftalato de 1,4-dietilo, 4-hidroxiisofталato de 1,3-dimetilo, 5-hidroxiisofталato de 1,3-dimetilo, 2-hidroxiisofталato de 1,3-dimetilo, 2,5-dihidroxiisofталato de 1,3-dimetilo, 2,4-dihidroxiisofталato de 1,3-dimetilo, 3-hidroxiisofталato de dimetilo, 4-hidroxiisofталato de dimetilo, 3,4-dihidroxiisofталato de dimetilo, 4,5-dihidroxiisofталato de dimetilo, 3,6-dihidroxiisofталato de dimetilo, 4,8-dihidroxiisofталato de dimetilo, 3,7-dihidroxiisofталato de dimetilo, 2,6-dihidroxiisofталato de dimetilo o mezclas de estos diésteres.

35 Compuestos de perfluorovinilo adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[1,1,1,2,3,3-hexafluoro-3-(1,2,2-trifluorovinilo)propan-2-iloxi]propano, heptafluoropropil trifluorovinil éter, perfluoropen-1-eno, perfluorohex-1-eno, perfluorohept-1-eno, perfluorooct-1-eno, perfluoronon-1-eno, perfluorodec-1-eno y mezclas de estos compuestos.

40 Para preparar un diéster aromático adecuado con grupos funcionales fluorovinil éter, se combinan un hidroxidiéster aromático adecuado y un compuesto de perfluorovinilo adecuado en presencia de un disolvente adecuado y un catalizador adecuado hasta conseguir el grado deseado de conversión. La reacción se puede continuar hasta que no se produzca más producto durante una escala de tiempo predeterminada. El tiempo de reacción para conseguir el grado deseado de conversión depende de la temperatura de la reacción, reactividad química de los componentes específicos de la mezcla de reacción y grado de mezclado aplicado a la mezcla de reacción. El progreso de la reacción se puede monitorizar usando uno cualquiera de una diversidad de métodos analíticos admitidos como, por ejemplo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, cromatografía en capa fina y cromatografía de gases.

45 Cuando se haya conseguido el nivel de conversión deseado, se detiene la reacción como se ha descrito *supra*. Después, la mezcla de reacción se puede concentrar en vacío y lavar con un disolvente. En algunas circunstancias, con una sola mezcla de reacción se puede preparar una pluralidad de componentes comprendidos por la estructura

(III). En tales casos, la separación de los productos así producidos se puede realizar por cualquier método conocido por los expertos como, por ejemplo, destilación o cromatografía en columna.

Si se desea emplear como monómero el correspondiente diácido en lugar del diéster, el diéster aromático con grupos funcionales perfluorovinil éter así producido se puede poner en contacto con una base acuosa, preferiblemente una base fuerte, como KOH o NaOH, a un reflujo suave, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente y seguido de acidificación de la mezcla, preferiblemente con un ácido fuerte, como HCl o H₂SO₄, hasta un pH entre 0 y 2. Preferiblemente el pH es 1. La acidificación origina la precipitación del diácido aromático con grupos funcionales perfluorovinil éter. El diácido precipitado se puede aislar después por filtración y recristalización a partir de disolventes adecuados (por ejemplo, volviendo a disolver en un disolvente como acetato de etilo y recristalizando después). El progreso de la reacción se puede seguir por cualquier método convencional, como cromatografía en capa fina, cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear.

La composición de la mezcla se emplea ventajosamente para el hilado por fusión de fibras, adecuado para combinarlas en hilos de artículos textiles y alfombras. Se puede hilar una diversidad de fibras a partir de la composición. En una realización, a partir de mezclas de las composiciones se hilan fácilmente por fusión fibras e hilos de denier por filamento (dpf) bajo, especialmente menor que 5, más especialmente en el intervalo de 1 a 3, Incluidos hilos y fibras estiradas y orientadas parcialmente. Los hilos de dpf bajo son muy adecuados para producir artículos tejidos y tricotados. En otra realización, a partir de mezclas de las composiciones se pueden hilar por fusión fibras e hilos de dpf alto, especialmente mayor que 10, más especialmente en el intervalo de 15 a 25. Los hilos de dpf alto son muy adecuados para la producción de alfombras y artículos relacionados. Las fibras e hilos de dpf alto se pueden producir en forma de hilos de filamentos continuos voluminosos (BCF) útiles para la producción de alfombras.

En un proceso típico de hilado por fusión, del que se describen *infra* varias realizaciones, se alimentan los gránulos secos de la mezcla de polímeros a una extrusora que funde los gránulos y suministra el fundido resultante a una bomba dosificadora que aporta a una instalación de hilar calentada, a través de una tubería de transferencia, un flujo volumétricamente controlado. La bomba proporciona una presión de aproximadamente 2-20 MPa para forzar el flujo a través de la instalación de hilar, que contiene medios de filtración (por ejemplo, un segundo lecho y un tamiz filtrante) para separar partículas mayores que unos pocos micrómetros. El caudal másico a través de la hilera es controlado por la bomba dosificadora. En el fondo de la instalación, el polímero sale a una zona de enfriamiento por aire a través de una pluralidad de pequeños orificios dispuestos en una placa metálica gruesa (la hilera). Aunque el número y dimensiones de los orificios pueden variar ampliamente, típicamente el orificio de una hilera simple tiene un diámetro en el intervalo de 0,2-0,4 mm. El hilado se realiza ventajosamente a una temperatura en la hilera de 235 a 295°C, preferiblemente de 250 a 290°C. El caudal típico a través de los orificios de ese tamaño tiende a estar en el intervalo de 0,5-5 g/min. En los orificios de la hilera se emplean numerosas formas de sección transversal aunque la más común es una sección transversal circular. Típicamente un sistema de rodillos giratorios altamente controlados a través de los cuales se bobinan los filamentos controla la velocidad de la línea. El diámetro de los filamentos viene determinado por el caudal y la velocidad de recogida y no por el tamaño de los orificios de la hilera.

Las propiedades de los filamentos vienen determinadas por la dinámica de la unidad productora de filamentos, particularmente en la zona de enfriamiento que está entre la salida de la hilera y el punto de solidificación de los filamentos. El diseño específico de la zona de enfriamiento de los filamentos emergentes todavía en movimiento afecta a las propiedades de los filamentos enfriados. Son de uso común enfriamiento de flujo transversal y de flujo radial. Después del enfriamiento o solidificación, los filamentos se desplazan a la velocidad de recogida, que es típicamente 100-200 veces mayor que la velocidad de salida de los orificios de la hilera. Así, se produce una aceleración (y estiramiento) considerable de la unidad productora de filamentos después de la salida de los orificios de la hilera. La cantidad de orientación que se bloquea en el filamento fusionado es directamente proporcional al nivel de tensión en el filamento en el punto de solidificación.

El filamento hilado por fusión así producido se recoge de una manera consecuente con el uso final deseado. Por ejemplo, en el caso de filamentos diseñados para convertirse en fibra cortada, se puede combinar una pluralidad de filamentos continuos formando una estopa que se acumula formando un cable de filamentos en un bidón denominado de decapado. Los filamentos diseñados para usarlos en forma continua, como en texturización, típicamente se bobinan formando un conjunto de filamentos en una bobinadora controlada por tensión.

Se pueden preparar fibras cortadas hilando por fusión en filamentos la composición de la mezcla, enfriando los filamentos, estirando los filamentos enfriados, ondulando los filamentos enfriados y cortando los filamentos en fibras cortadas, que tienen preferiblemente una longitud de 0,5 a 15 cm (0,2 a 6 pulgadas). Un proceso preferido comprende: (a) hilar por fusión filamentos continuos de la composición de la mezcla a una temperatura de la hilera en el intervalo de 245 a 285°C, (b) estirar los filamentos enfriados, (c) ondular los filamentos estirados usando una ondulatora mecánica a un nivel de ondulación de 3 a 12 ondas/cm (8 a 30 ondas por pulgada), (d) aflojar los filamentos ondulados a una temperatura de 50 a 120°C y (e) cortar los filamentos aflojados en fibras cortadas, que tienen preferiblemente una longitud de 0,5 a 15 cm (0,2 a 6 pulgdas). En una realización preferida de este proceso, los filamentos estirados se recuecen a una temperatura de 85 a 115°C antes de la ondulación. Preferiblemente, el recocido se realiza bajo tensión usando rodillos calentados. En otra realización preferida, los filamentos estirados no

se recuecen antes de la ondulación. Las fibras cortadas son útiles para preparar hilos textiles y telas tejidas o no tejidas y también se pueden usar para aplicaciones de relleno y para fabricar alfombras.

La figura 1 representa una disposición adecuada para hilar por fusión de acuerdo con la invención. Se extruden 34 filamentos 102 (no se muestran todos los 34 filamentos) a través de una hilera 101 de 34 orificios. Los filamentos pasan a través de una zona de enfriamiento 103, se conforman en un haz de hilos y pasan sobre un aplicador de acabado 104. En la zona de enfriamiento, sobre el haz de hilos choca aire, normalmente a temperatura ambiente y 60% de humedad relativa, a una velocidad típica de 12 m/min (40 pies/min). La zona de enfriamiento puede estar diseñada para enfriamiento denominado por aire transversal, en el que circula aire a través del haz de hilos, o por enfriamiento denominado de flujo radial, en el que la fuente de aire está en la parte central de los filamentos convergentes y el aire circula radialmente hacia fuera 360°. El enfriamiento radial es más uniforme y eficaz que el transversal. Después del aplicador de acabado 104, el hilo pasa a un primer rodillo estirador accionado 105, conocido también como rodillo de alimentación, a una temperatura de 40 a 100°C, en una realización de 70 a 100°C, acoplado con un rodillo separador. El hilo se enrolla 6 a 8 veces alrededor del primer rodillo estirador y rodillo separador. Desde el primer rodillo estirador, el hilo pasa a un segundo rodillo estirador accionado, conocido también como rodillo de estiramiento, a una temperatura de 110 a 170°C, acoplado con un segundo rodillo separador. El hilo se enrolla 6 a 8 vueltas alrededor del segundo rodillo estirador y separador. La velocidad del rodillo estirador es típicamente 1.000 a 4.000 m/min mientras que la relación de la velocidad del rodillo de estiramiento a la velocidad del rodillo de alimentación está típicamente en el intervalo de 1,75 a 3,5. Desde los rodillos de estiramiento, el hilo pasa a un tercer rodillo estirador accionado 107 acoplado con un tercer rodillo separador, que funcionan a temperatura ambiente y a una velocidad 1-2% mayor que el segundo rodillo estirador. El hilo se enrolla 6-10 vueltas alrededor del tercer par de rodillos. Desde el tercer par de rodillos, el hilo pasa a través de un chorro de interfaz 108 y después a una bobinadora 109 que funciona a una velocidad coincidente con la velocidad de salida del tercer par de rodillos.

Los hilos formados a partir de filamentos hechos a partir de las composiciones descritas en la presente memoria pueden contener también otros filamentos. Por ejemplo, un hilo puede contener filamentos hechos de otros poliésteres como, por ejemplo, poliamidas o poliácridatos, y otros filamentos cuando puedan ser deseables. Estos otros filamentos pueden ser opcionalmente fibras cortadas. Los hilos, que se pueden formar por el proceso de estiramiento descrito *supra* y mostrado en la figura 1, o por otros procesos de hilado bien conocidos en la técnica, son adecuados para usarlos como hilo de alimentación para texturización por falsa torsión practicada comúnmente para proporcionar a fibras continuas de poliéster una estética similar a la de fibras textiles. En la técnica son bien conocidos varios tipos de equipos de texturización. El proceso de texturización comprende: (a) proporcionar un conjunto de hilos formado de acuerdo con el proceso de hilado descrito *supra*; (b) desenrollar del conjunto el hilo; (c) enhebrar el extremo del hilo a través de un elemento de torsión por fricción o huso de falsa torsión; (d) hacer girar el huso, con lo que imparte torsión al hilo corriente arriba del huso rotativo y quitar, corriente abajo del huso rotativo, la torsión al hilo junto con aplicación de calor; y (e) bobinar el hilo para formar un conjunto.

Las fibras e hilos son adecuados para la preparación de tejidos y alfombras, como se ha descrito *supra*. En una realización, los filamentos se unen formando una pluralidad de hilos y el tejido es uno no tejido. En una realización alternativa, los filamentos se unen formando por lo menos un hilo y el tejido es un tejido tricotado. También en otra realización, el tejido es uno no tejido no tejido y en otra realización el tejido es un tejido unido por fusión.

En la presente memoria, un tejido no tejido es un tejido que no está tejido ni tricotado. Las estructuras tejidas y tricotadas se caracterizan por un modelo regular de hilos entrelazados producidos por entrelazamiento (tejidos) o mallado (tricotados). Estos hilos siguen un modelo regular que los toman desde una cara del tejido al otro extremo posterior, encima y encima de nuevo. La integridad de una tela tejida o tricotada la crea la estructura de la propia tela. Lo más comúnmente, en filamentos de telas no tejidas, típicamente extrudidos simultáneamente a partir de una pluralidad de hileras, dejan un modelo al azar y se unen entre sí por procesos químicos o térmicos en lugar de medios mecánicos. Un ejemplo disponible comercialmente de un no tejido es poliéster hecho de filamentos unidos por fusión Sontara®, disponible de DuPont Company. En algunos casos, los no tejidos se pueden producir depositando capas de fibras en una disposición topológica tridimensional compleja que no implica entrelazamiento ni tricotado y en el que las fibras no alternan desde una cara a la otra como se describe en la patente de los Estados Unidos 6.579.815 concedida a Popper et al.

Las telas tejidas se fabrican con una pluralidad de hilos entrelazados entre sí en ángulo recto. Los hilos paralelos a la longitud del tejido se denominan "urdimbre" y los hilos perpendiculares a esa dirección se denominan "trama" o "fundamento". Se pueden conseguir variaciones en la estética por variaciones en la manera específica de entrelazar los hilos, denier de los hilos, estética tanto táctil como visual de los propios hilos, densidad del hilo y relación de hilos de urdimbre a hilos de trama. Como regla general, la estructura de una tela no tejida imparte cierto grado de rigidez a la tela; en general una tela no tejida no se estira tanto como un tejido tricotado.

En telas tejidas fabricadas usando hilos de las composiciones de las mezclas descritas en la presente memoria, por lo menos una porción de la urdimbre comprende filamentos que comprenden la composición de la mezcla. En una realización, el poliéster aromático es una mezcla de poli(tereftalato de trimetileno) con iso-F₁₆-50-co-tere, como se define *supra*. En una realización, tanto la trama como la urdimbre contienen filamentos que comprenden la composición de la mezcla. En una realización, la urdimbre comprende por lo menos 40% en número de hilos que

comprenden los filamentos que comprenden la composición de la mezcla y por lo menos 40% en número de hilos de algodón. En una realización, la urdimbre comprende por lo menos 80% en número de hilos que comprenden los filamentos de la composición de la mezcla y la trama comprende por lo menos 80% de hilos de algodón. Como regla general, hay mayor demanda física de hilos de urdimbre que de hilos de trama.

5 Las telas tejidas se fabrican en telares. La figura 2a es una representación esquemática de un telar mostrado en vista lateral. Como alimentación al telar, se sitúa un plegador de la urdimbre 201, compuesto de una pluralidad, frecuentemente cientos, de extremos paralelos 202. En la figura 2b se muestra el plegador de la urdimbre 201 en vista frontal. En la figura 2a se muestra un telar de dos arcadas. Cada arcada 204a y 204b es un bastidor que contiene una pluralidad, frecuentemente cientos, de las denominadas "mallas". Con referencia a la figura 2c, que muestra una vista frontal ampliada de una arcada 204, cada malla 211 es una varilla vertical que tiene un orificio 312. Las arcadas están dispuestas para desplazarse hacia arriba o hacia abajo, desplazándose una hacia arriba mientras la otra se desplaza hacia abajo. Una porción de los extremos 203a se enhebra a través de los orificios 212 en las mallas 211 de la arcada superior 204a mientras que otra porción de los extremos 203b se enhebra a través de los orificios en las mallas de la arcada inferior 204b con lo que se abre un hueco entre los extremos 203a y 203b. En el tipo de telar mostrado, una lanzadera 206 es impulsada por medios no mostrados (típicamente paletas de madera) para desplazar la lanzadera de un lado a otro cuando las arcadas se desplazan hacia arriba y hacia abajo. La lanzadera lleva una bobina de hilo de carga 207 que se desenrolla cuando la lanzadera se desplaza a través del hueco en los extremos de la urdimbre. Un "peine" o "batán" 205 es un soporte que sostiene una serie de varillas verticales entre las que pasan libremente los extremos. La figura 2d muestra el peine 205 en vista frontal que representa las varillas verticales 213 y los espacios 214 a través de los cuales pasan los hilos de la urdimbre. El espesor de las varillas verticales 214 determina el espaciado y, por lo tanto, la densidad de hilos de urdimbre en la dirección transversal del tejido. El peine sirve para empujar al hilo de relleno nuevamente enhebrado a la derecha en el diagrama hacia su sitio en el tejido en formación 208. El tejido se enrolla alrededor del plegador 210 del tejido. Los rodillos 209 son rodillos guía.

25 Enrollar un plegador de urdimbre es una operación de precisión en la que típicamente el mismo número de conjuntos o carretes de hilo que el número deseado de extremos se montan en una denominada fileta y cada extremo se alimenta sobre el plegador de urdimbre a través de una serie de guías y tensores de precisión y después todo el plegador de urdimbre se enrolla al mismo tiempo.

30 Los modelos específicos de entrelazado y la relación de hilos de urdimbre a hilos de relleno determinan el tipo de tela tejida preparada. Los modelos básicos incluyen ligamento plano, ligamento asargado y ligamento raso. También se conocen otros numerosos modelos de tejidos de fantasía.

Tricotar es el proceso por el que se prepara un tejido entrelazando uno o más hilos. Los artículos tricotados tienden a tener más estiramiento y resiliencia que los tejidos. Los artículos tricotados tienden a ser menos duraderos que los tejidos. Como en el caso de los tejidos, hay muchos modelos de tricotados y estilos de tricotar. En una realización, el tejido es un tejido tricotado que comprende hilos que comprenden filamentos que comprenden la composición de la mezcla. En una realización, el poli (acrilato de trimetileno) es poli(tereftalato de trimetileno).

En algunas realizaciones, se pueden fabricar prendas a partir de los tejidos. En una realización, el poli(arilato de trimetileno) es poli(tereftalato de trimetileno). La preparación de una prenda a partir de un tejido incluye preparar un modelo, usualmente de papel, o en forma computarizada en procesos automatizados, medir las piezas de tejido requeridas, cortar el tejido para preparar las piezas necesarias y después coser las piezas de acuerdo con el modelo. En las prendas se pueden combinar diferentes estilos de tejidos. Además de en la fabricación de prendas, las telas tejidas, no tejidas o tricotadas se pueden emplear para fabricar tiendas de campaña, sacos de dormir, mantas, lonas, etc., usando técnicas conocidas.

45 El efecto repelente depende de la concentración de flúor en la superficie. Aunque no se pretende en modo alguno limitar el alcance de la invención, se supone que los cinco factores siguientes influyen en la concentración de flúor en la superficie:

- Concentración de flúor en el diéster con grupos funcionales fluorovinil éter. A concentraciones molares iguales, se ha encontrado que se observó el mayor ángulo de contacto del hexadecano cuando se incorporó iso-F₁₆ en lugar del iso-F₁₀ definido *supra*.
- 50 — Concentración del comonomero con grupos funcionales fluorovinil éter en el copolímero "aditivo". A cargas similares en la mezcla, usando un nivel mayor de flúor en el aditivo se consigue mejor repelencia.
- Concentración del aditivo en la mezcla. Por ejemplo, una concentración de 2% en peso de aditivo de 50% en moles proporciona más repelencia que una concentración de 1% en peso de aditivo de 50% en moles. Desde la perspectiva de comportamiento de hilado, en general es deseable usar menos del segundo poliéster aromático que más.
- 55 — Peso molecular del segundo poliéster aromático comparado con el primer poliéster aromático. Presumiblemente, cuanto menor sea el peso molecular del aditivo, se difundirá más rápidamente a la superficie a una temperatura

dada. Por otro lado, un peso molecular menor del segundo poliéster aromático tendrá un efecto perjudicial sobre el comportamiento de hilado que uno con mayor peso molecular.

– Historia de temperatura/tiempo/presión del fundido y de las fibras.

- 5 Los resultados experimentales sugieren que, a presión atmosférica, parece que calentando a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g) se incrementa la concentración de flúor en la superficie. Temperaturas mayores se asocian con una difusión más rápida. Cuanto mayor sea el tiempo, mayor será el tiempo para que se difundan las moléculas.

La invención se describe más en las siguientes realizaciones específicas, pero no limitativas, de la invención.

Ejemplos

10 Materiales

Adquiridos de Aldrich Chemical Company y usados tal como se recibieron::

- tereftalato de dimetilo (DMT)
- isopropóxido de titanio (IV)
- tetrahidrofurano (THF)

15 • 5-hidroxiisofталato de dimetilo

- carbonato potásico

Obtenidos de DuPont Company y usados tal como se recibieron, salvo que se indique lo contrario::

- propano-1,3-diol biobasado (Bio-PDO™)
- 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-(1,2,2-trifluorovinilo)propano (PPVE)

20 • Sorona® [poli(tereftalato de trimetileno)] (PTT) brillante y semibrillante, viscosidad intrínseca 1,02 dl/g

Adquirido de SynQuest Labs y usado tal como se recibió:

- 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-1,1,1,2,3,3-hexafluoro-3-[(1,2,2-(trifluorovinilo)propan-2-ilo)propano (PPPVE)

Métodos de ensayo

Análisis de la superficie

- 25 Se realizó análisis químico por espectroscopia de electrones (ESCA) usando un espectrómetro Ulvac-PHI Quantera SXM con una fuente monocromática Al de rayos X (100 μm , 100 W, 17,5 kV). Se escaneó primero la superficie de la muestra (~1.350 μm x 200 μm) para determinar los elementos que estaban presentes sobre la superficie. Se obtuvo adquisición espectral de detalles de alta resolución usando energía de paso de 55 eV con un tamaño de paso de 0,2 eV para determinar los estados químicos de los elementos detectados y sus concentraciones atómicas.
- 30 Típicamente, se analizaron el carbono, oxígeno y flúor con un ángulo de salida de 45° (profundidad de escape de electrones del carbono ~70 Å). Para el análisis de los datos se usó software PHI MultiPak.

Se registraron los ángulos de contacto de la superficie con un goniómetro Hart modelo 100-25-A (Rame'-Hart Instrument Co.) con un sistema integrado de software DROPimage Advanced v2.3. Se usó un sistema dispensador de jeringa tanto para el agua como para el hexadecano. Se usó un volumen de 4 μl de líquido.

- 35 La tensión superficial de muestras de hilo y tejido se estimó sobre una base relativa del modo siguiente: Se acondicionó la muestra durante 4 horas a 21°C y 65% de humedad relativa, después de lo cual se colocó sobre una superficie de nivel plano. Sobre la superficie de cada muestra se colocaron tres gotas de cada una de una serie de las soluciones de agua/isopropanol mencionadas en la tabla 1 y se dejó en reposo durante 10 segundos, empezando con la solución número 1. Si no se observó a simple vista formación de mechas, se consideró que el tejido tenía repelencia al "paso" de esa solución. Después se aplicó la solución con el siguiente número más alto. La valoración de la muestra de ensayo representa la solución con el número más alto que no formó mechas en la muestra de ensayo. La tensión superficial de las soluciones disminuyó al incrementar el número de la solución. Cuanto menor sea la tensión superficial de un líquido que no forma mechas en la muestra de ensayo, menor es la tensión superficial de la muestra de ensayo.
- 40

- 45 De modo similar se midió la repelencia usando aceites con longitudes de cadena decrecientes y disminuyendo así la tensión superficial para proporcionar una escala de repelencia entre 1 y 6.

Tabla 1		
Solución número	Agua (%)	Isopropanol (%)
1	98	2
2	95	5
3	90	10
4	80	20
5	70	30
6	60	40

Se realizó el ensayo acelerado de suciedad de los hilos de acuerdo con una versión modificada de AATCC 123-2000. El método se basa en la comparación visual bajo iluminación estándar de la muestra de ensayo con una escala de grises. Para determinar la valoración de la escala de grises, se iluminó la muestra usando una Visual Gray Scale Light Box (Cool White Fluorescent)) a un ángulo de 45°. La escala de grises varía de 0 a 5 (siendo 5 excelente y siendo 0 pobre). En el método empleado, se enrolló un panel de ensayo Q de aluminio de 7 cm x 10 cm (disponible de Q-Lab Corporation) con aproximadamente 4 g de la muestra del hilo de ensayo para cubrir una superficie de aproximadamente 6 cm x 7 cm. El panel de ensayo así preparado se insertó en rendijas diametralmente opuestas a lo largo de la pared interna de un bote cilíndrico de 74 mm de diámetro y 126 mm de altura, con lo que se dividía el bote en dos compartimentos. En cada compartimento así formado se insertaron 71 g de rodamientos de bolas de acero inoxidable de 8 mm (5/16 pulgadas) de diámetro y 10 g de gránulos de 3 mm (1/8 pulgadas) de nailon ensuciado previamente. (ensuciado de acuerdo con AATCC 123-1995). Después se cerró herméticamente el bote y se colocó en un minirodillo a escala de laboratorio configurado para hacer girar el bote alrededor de su eje cilíndrico. El bote giró a 140 rpm durante 2,5 minutos. Después se le hizo girar 180° alrededor del eje vertical normal a su eje cilíndrico (en términos simples, el bote giró de cabeza a fondo) y después giró durante 2,5 minutos adicionales a 140 rpm. Después se sacó la muestra, se limpió su superficie con un limpiador a vacío y se evaluó por observación visual (escala de grises).

Peso molecular por viscosidad intrínseca

Se determinó la viscosidad intrínseca (IV) usando el método Goodyear R-103B, equivalente IV, usando T-3, Sellar® X250 y Sorona® como patrones de calibración en un viscosímetro Viscotek® Modey Y-501C de flujo forzado. Se disolvió la muestra de ensayo en una mezcla 50/50% en peso de ácido trifluoroacético y diclorometano. La temperatura de la solución fue 19°C.

Análisis térmico

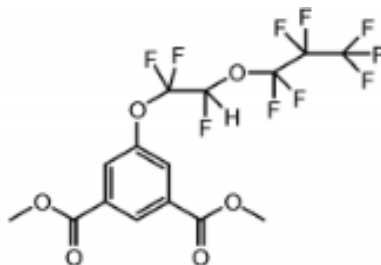
Se determinaron la temperatura de transición vítrea (Tg) y el punto de fusión (Pf) por calorimetría de exploración diferencial (DSC) de acuerdo con ASTM D3418-08.

Propiedades mecánicas

Se midió la tenacidad de las fibras con un medidor de tracción Statimat ME totalmente automatizado. El ensayo se realizó de acuerdo con ASTM D-2256.

Ejemplos 1-2 y ejemplo comparativo A

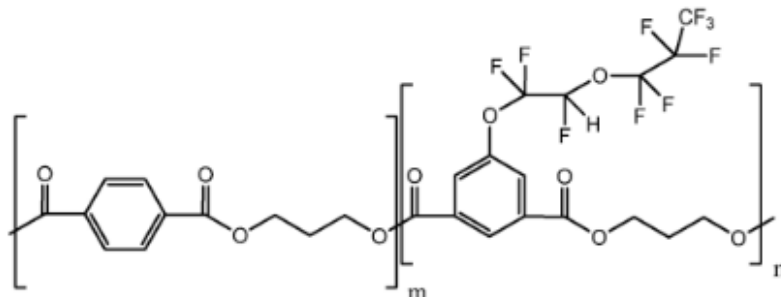
A. Síntesis de 5-[1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxi)etoxi]isofalato de dimetilo (iso-F₁₀)



En una vitrina seca purgada con nitrógeno, se añadió THF (500 ml) y 5-hidroxiisofalato de dimetilo (42 g; 0,20 moles) a un matraz de reacción, de fondo redondo, secado en estufa y equipado con un agitador y un embudo de dosificación. Como catalizador se añadió por el embudo de dosificación carbonato potásico (6,955 g; 0,0504 moles) para formar una mezcla de reacción. Posteriormente se añadió por el embudo de dosificación PPVE (79,8 g; 0,30 moles) y la mezcla de reacción así formada se calentó a reflujo a 66°C durante 16 horas. Se separó después de la mezcla resultante el catalizador por filtración a través de un lecho de gel de sílice. El filtrado así producido se concentró a vacío usando un evaporador rotativo, seguido de destilación a vacío para dar 81,04 g (rendimiento

85,12%) del 5-[1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxi)etoxi]isofталato de dimetilo (iso-F₁₀) deseado, recogido como destilado.

B. Preparación de copolímero de iso-F₁₀ con tereftalato de dimetilo (DMT) de 50% en moles de concentración y propano-1,3-diol (iso-F₁₀-50-co-tere)



Se cargaron tereftalato de dimetilo (12,2 g; 63 mmol), 5-[1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxi)etoxi]isofталato de dimetilo (30 g; 63 mmol) y propano-1,3-diol (17,25 g; 0,226 moles) en un matraz de 500 ml, de fondo redondo y tres bocas, equipado con un agitador vertical y un condensador de destilación. Se aplicó una purga de nitrógeno al matraz que estaba a 23°C y se comenzó a agitar a 50 rpm para formar una suspensión. Agitando, se hizo un vacío de 100 torr en el matraz y después se represurizó con N₂, con un total de 3 ciclos. Después del primer vacío y represurización, se añadió 13 mg de Tyzor® [isopropóxido de titanio (IV)], disponible de DuPont Company.

Después de 3 ciclos de vacío y represurización, se sumergió el matraz en un baño de metal líquido precalentado regulado a 160°C. El contenido del matraz se agitó durante 20 minutos después de colocarlo en el baño de metal líquido, originando que fundieran los ingredientes sólidos, después de lo cual se incrementó la velocidad de agitación a 180 rpm y se incrementó la temperatura de consigna del baño de metal líquido a 210°C. Después de aproximadamente 20 minutos, el baño había alcanzado la temperatura. Después se continuó agitando el baño a 180 rpm y 210°C durante 45-60 minutos adicionales para destilar la mayor parte del metanol que se había formado en la reacción. Después del período de mantenimiento de la temperatura a 210°C, se suspendió la purga de nitrógeno y se aplicó gradualmente un vacío en incrementos de aproximadamente 10 torr cada 10 segundos, continuando la agitación. Después de aproximadamente 60 minutos, el vacío se estabilizó en 50-60 mtorr. Se incrementó después la velocidad de agitación a 225 rpm y se mantuvieron las condiciones durante 3 horas.

Periódicamente, se redujo la velocidad de agitación a 180 rpm y después se paró el agitador. Se volvió a poner en marcha el agitador y se midió el par de torsión aplicado aproximadamente 5 segundos después de la puesta en marcha. Cuando se observó un par de torsión de 25 N/cm o mayor, se paró la reacción suspendiendo la agitación y sacando del baño de metal líquido el matraz. Se sacó del recipiente de reacción el agitador vertical y después se desconectó el vacío y se purgó el sistema con N₂ gaseoso. Se dejó enfriar a temperatura ambiente el copolímero así formado y se recuperó el producto rompiendo cuidadosamente el cristal con un martillo. Rendimiento: aproximadamente 90%. Temperatura de transición vítrea: aproximadamente 34°C.

RMN-¹H (CDCl₃) δ: 8,60 (ArH, s, 1H), 8,15-8,00 (ArH, m, 2+4H), 7,65 (ArH, s, 4H), 6,15 (-CF₂-CHF₂-O-, d, 1H), 4,70-4,50 (COO-CH₂-, m, 4H), 3,95 (-CH₂-OH, t, 2H), 3,85 (-CH₂-O-CH₂-, t, 4H), 2,45-2,30 (-CH₂-, m, 2H), 2,10 (CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, m, 4H).

Los resultados fueron concordantes con la preparación de un copolímero de 50% en moles de isofталato F₁₀ con tereftalato de trimetileno, designado en la presente memoria iso-F₁₀-50-co-tere.

C. Trituración

El copolímero de iso-F₁₀-50-co-tere así producido se cortó en trozos de 2,5 cm de tamaño que se colocaron en nitrógeno líquido durante 5-10 minutos y después se cargaron en un molino Wiley equipado con un tamiz de 6 mm. Se trituró la muestra a aproximadamente 1.000 rpm produciéndose partículas gruesas caracterizadas por una dimensión máxima de aproximadamente 3 mm (1/8 pulgadas). Las partículas así producidas se secaron en vacío y se dejaron calentar a temperatura ambiente.

D. Preparación de una mezcla de polímeros

Se secaron durante una noche en una estufa a vacío a 120°C bajo una pequeña purga de nitrógeno gránulos de Sorona® Bright [poli(tereftalato de trimetileno)] (PTT) (viscosidad intrínseca (IV) 1,02 dl/g), disponible de DuPont Company. Las partículas de copolímero iso-F₁₀-50-co-tere preparadas en la sección C anterior se secaron durante una noche en una estufa a vacío a temperatura ambiente bajo una pequeña purga de nitrógeno. Antes de mezclar por fusión los gránulos así secados se combinaron entre sí para formar un primer lote con una concentración de 1% en peso del copolímero de iso-F₁₀-50-co-tere en el PTT (ejemplo 1) y un segundo lote con una concentración de 2%

en peso del copolímero de iso-F₁₀-50-co-tere en el PTT (ejemplo 2). Cada lote así preparado se mezcló en una bolsa de plástico agitando y haciéndolo girar a mano.

Cada lote así mezclado se colocó en un alimentador por pérdida de peso K-Tron T-20 (K-Tron Process Group, Pittman, NJ) que alimentaba a una extrusora giratoria de laboratorio PRISMA de dos hélices (disponible de Thermo Fisher Scientific Inc.) equipada con un tambor que tenía cuatro zonas de calentamiento y un diámetro de 16 mm, equipada con dos hélices en espiral P1. La extrusora estaba equipada con una hilera de una sola abertura de sección transversal circular de 3 mm (1/8 pulgadas). El caudal nominal del polímero fue 1,4-2,3 kg/h (3-5 libras/hora). La primera sección del tambor estaba regulada a 230°C y las tres secciones posteriores del tambor y la hilera estaban reguladas a 240°C. La velocidad de la hélice se reguló a 200 rpm. Se determinó la temperatura del fundido del extrudido (260°C) insertando la sonda de un termopar en el fundido a la salida de la hilera. La hebra de monofilamento así extrudida se enfrió en un baño María.

Cuchillas de aire deshidrataron la hebra antes de alimentarla a una cortadora que cortó la hebra en gránulos de ~2 mm de longitud.

E. Hilado de hilo de varios filamentos de denier 20 por filamento

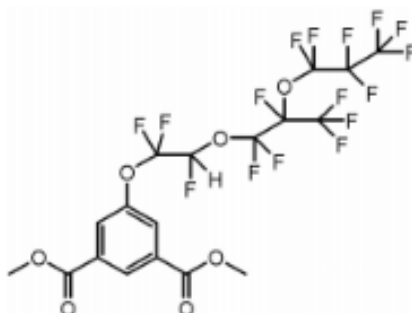
Los gránulos mezclados formados en la sección D se hilaron por fusión dando fibras por fusión estridadas. Los gránulos se alimentaron usando un alimentador por pérdida de peso K-Tron a una extrusora de dos hélices de 28 mm de diámetro funcionando a aproximadamente 30-50 rpm para mantener una presión en la hilera de 4,1 MPa (600 psi). Una bomba dosificadora Zenith transportó el fundido a la hilera a un caudal de producción de 29,9 g/min. Haciendo referencia a la figura 3, el polímero fundido procedente de la bomba dosificadora fue forzado a través de un tamiz de perlas de vidrio de 4 mm a una hilera de 10 orificios 301 calentada a 265°C. Cada orificio tenía un tamaño que proporcionaba un filamento con una sección transversal del tipo de delta modificada. La geometría específica de la hilera se describe en la figura 1 de la solicitud de patente publicada número 2010/0159186 y la descripción adjunta. Las corrientes filamentosas que salían de la hilera 302 pasaron a una zona 303 de enfriamiento por aire donde chocaron con una corriente de aire transversal a 21°C. Los filamentos pasaron después a una cabeza de acabado del hilado, 304, donde se aplicó un acabado al hilado y los filamentos convergieron formando un hilo. El hilo así formado se transportó mediante un rodillo tensor 305 sobre dos rodillos de alimentación (poleas) 306, calentadas a 55°C e hilando a 500 rpm y después sobre dos rodillos de estiramiento (poleas) 307 calentados a 160°C e hilando a 1.520 rpm. Desde los rodillos de estiramiento 307, los filamentos pasaron sobre dos pares de rodillos descendentes 308 funcionando a temperatura ambiente y se recogieron en una bobinadora 309 a 1.520 rpm. La extrusora estaba equipada con un tambor de 9 secciones, de las que la primera sección se mantuvo a 150°C y las secciones posteriores a 255°C. El conjunto de la hilera (parte superior y banda) se reguló a 260°C y la hilera a 265°C. Los resultados se muestran en la tabla 2. También se hilaron en fibras una muestra A de control y un ejemplo comparativo (ejemplo comparativo A) de Sorona[®] Bright A.

Las fibras así preparadas eran particularmente adecuadas para la preparación de alfombras

Tabla 2		
Ejemplo	Denier del hilo	Denier por filamento
Ejemplo comparativo A	182	18,2
1	185	18,5
2	185	18,5

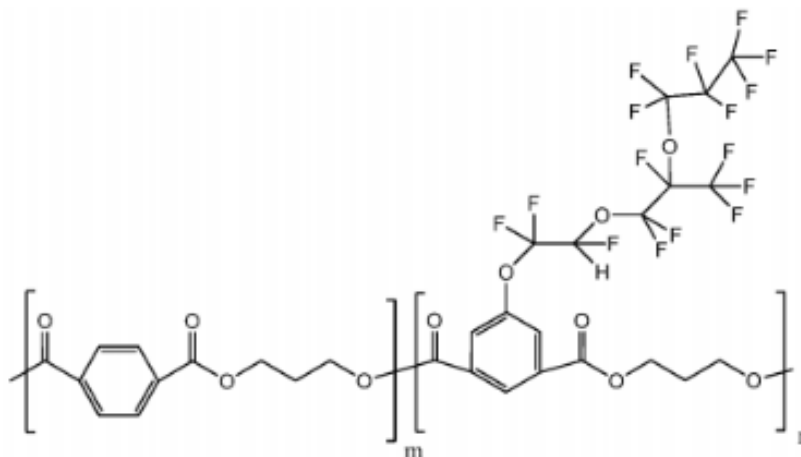
Ejemplos 3-4 y ejemplo comparativo B

A. Sintesis de 5-(1,1,2-trifluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-perfluoro-2-{{perfluoropropoxi}}etoxi)isofalato de dimetilo (iso-F₁₆)



Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1, sección A, excepto que se emplearon 129,6 g de PPPVE en lugar del PPVE del ejemplo 1, sección A. Se recogieron como destilado 123,39 g (rendimiento 96,10%) del producto deseado 5-[1,1,2-trifluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(perfluoropropoxi)propoxi)etoxiisofalato de dimetilo (iso-F₁₆)

B. Preparación de copolímero iso-F₁₆ con tereftalato de dimetilo (DMT) a una concentración de 50% en moles y propano-1,3-diol (iso-F₁₆-50-co-tere)



Se cargaron tereftalato de dimetilo (36,24 g; 0,187 mmol), iso-F₁₆ (120 g; 0,187 mmol) y propano-1,3-diol (51,2 g; 0,672 moles) en un matraz de 500 ml, de fondo redondo y tres bocas, equipado con un agitador vertical y un condensador de destilación. Se aplicó una purga de nitrógeno al matraz que estaba a 23°C y se comenzó a agitar a 50 rpm para formar una suspensión. Agitando, se hizo un vacío de 100 torr en el matraz y después se represurizó con N₂, con un total de 3 ciclos. Después del primer vacío y represurización, se añadieron 48 mg de Tyzor® [isopropóxido de titanio (IV)].

La reacción de polimerización se realizó como se ha descrito en el ejemplo 1, sección B, excepto que el período de mantenimiento de la temperatura a 210°C fue 90 minutos en lugar de 45-60 minutos. Se dejó enfriar a temperatura ambiente el producto así formado, se sacó el recipiente de reacción y se separó el producto recuperado después de romper cuidadosamente el cristal con un martillo. Rendimiento 90%. La temperatura de transición vítrea fue aproximadamente 24°C.

RMN-¹H (CDCl₃) δ: 8,60 (ArH, s, 1H), 8,15-8,00 (ArH, m, 2+4H), 7,65 (ArH, s, 4H), 6,15 (-CF₂-CFH-O-, d, 1H), 4,70-4,50 (COO-CH₂-, m, 4H), 3,95 (-CH₂-OH, t, 2H), 3,85 (-CH₂-O-CH₂-, t, 4H), 2,45-2,30 (-CH₂-, m, 2H), 2,10 (-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, m, 4H).

Los resultados fueron concordantes con la preparación de un copolímero de 50% en moles de isofalato F₁₆ de trimetileno, con tereftalato de trimetileno, designado en la presente memoria iso-F₁₆-50-co-tere.

C. Trituración de iso-F₁₆-50-co-tere

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1, sección C. Las partículas así producidas se secaron en vacío y se dejaron calentar a temperatura ambiente.

D. Se repitieron los métodos del ejemplo 1, sección D, para formar la mezcla fundida de Sorona® Bright (viscosidad intrínseca (I.V.) = 1,02 dl/g) con el iso-F₁₆-50-co-tere. Se formaron como en el ejemplo 1 mezclas de 1% en peso de concentración (ejemplo 3) y de 2% en peso de concentración (ejemplo 4).

E. Se alimentaron a una extrusora de 28 mm, como en el ejemplo 1, los gránulos mezclados preparados en los ejemplos 3 y 4, sección D. Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1, sección E, para formar 10 hilos de filamentos de aproximadamente denier 20 filamento. Las condiciones que difieren de las del ejemplo 1 se muestran en la tabla 3. Como ejemplo comparativo B (EC-B) se usó una muestra de Sorona® Bright sin copolímero de isofalato de fluorovinil éter. Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la tabla 4.

Los hilos así producidos tenían utilidad particular para la preparación de alfombras.

Se enrolló aproximadamente 6,5 g del hilo del ejemplo 4 alrededor de una bobina reticular de alambre de acero inoxidable a 150 rpm. El hilo así recogido se lavó tres veces en agua calentada a 65-70°C durante 5 minutos (entre cada lavado se reemplazó el agua) y posteriormente se secó durante 30 minutos a 50°C y después se secó al aire durante 48 horas antes de evaluar la suciedad. La repelencia a la suciedad se determinó de acuerdo con el método descrito *supra*. Los resultados que comparan el hilo del ejemplo comparativo B con el del ejemplo 4, lavado y no lavado, se muestran en la tabla 5.

También se usó el análisis químico por espectroscopia de electrones (ESCA) para determinar la concentración de flúor en la superficie de los hilos de ensayo. Con el ángulo de salida regulado en 45°, se encontró que el contenido de flúor en el hilo lavado del ejemplo 4 fue 4,6% en átomos (más de 10 veces la concentración calculada). Los resultados se muestran en la tabla 5. Hay que indicar que no se realizó el análisis químico por espectroscopia de electrones (ESCA) en el ejemplo comparativo B. Como el control no tenía flúor al comienzo, se supone que en la superficie no hay una cantidad detectable.

5

Tabla 3						
Ejemplo	Denier del hilo	DPF	Relación de estiramiento	Velocidad de los rodillos de alimentación (m/min)	Velocidad de los rodillos de estiramiento (m/min)	Velocidad de la bobinadora (m/min)
Ejemplo comparativo B	189	18,9	3,0	507	1521	1495
3	186	18,6	2,8	535	1500	1495
4	173	17,3	2,8	535	1500	1495

Tabla 4			
Ejemplo	Módulo elástico (g/denier)	Alargamiento (%)	Tenacidad (g/denier)
Ejemplo comparativo B	22 ± 0,3	58,2 ± 11,5	2,11 ± 0,56
3	22,9 ± 0,5	55,2 ± 9,8	1,88 ± 0,37
4	21,5 ± 0,5	50,1 ± 9,2	1,66 ± 0,27

Tabla 5			
Ejemplo	Ensayo acelerado de suciedad, Escala de grises (0-5)	Repelencia al agua Ensayo de conjunto (1-6)	Flúor en la superficie (% en átomos)
Ejemplo comparativo Sorona® Bright como hilado	1	0	No determinado
Ejemplo comparativo Sorona® Bright lavado	2	0	No determinado
Mezcla de Sorona® Bright con 2% en peso de copolímero iso-F ₁₆ de 50% en moles, como hilado (Ejemplo 4)	1	0	2,5
Mezcla de Sorona® Bright con 2% en peso de copolímero iso-F ₁₆ de 50% en moles, lavado (Ejemplo 4)	3-4	3	4,5

Ejemplos 5 y 6 y ejemplo comparativo C

- 10 Se repitieron las etapas A-D del ejemplo 3 para producir dos lotes de mezclas de iso-F₁₆ y Sorona Bright preparadas como se ha descrito en el ejemplo 3, uno con 1% en peso de iso-F₁₆-50-co-tere (Ejemplo 5) y otro con 2% en peso de iso-F₁₆-50-co-tere (Ejemplo 6).

- 15 Cada mezcla se hiló por fusión en hilos siguiendo los procedimientos del ejemplo 3, sección E, excepto que la hilera tenía 34 orificios, cada uno de sección transversal circular, de 0,25 mm de diámetro x 1 mm de longitud (0,010 pulgadas de diámetro x 0,040 pulgadas de longitud). Como control se usó una muestra de Sorona® Bright no mezclado (Ejemplo comparativo C). Las condiciones de la hilatura se muestran en la tabla 6. Las propiedades mecánicas de los hilos se muestran en la tabla 7.

Los hilos así producidos son particularmente adecuados para la preparación de artículos textiles tricotados, tejidos y no tejidos.

Tabla 6

Ejemplo	Denier del hilo	DPF	Relación de estiramiento	Rodillo de alimentación (m/min)	Rodillo de estiramiento (m/min)	Bobinadora (m/min)	Rodillo de alimentación (°C)	Rodillo de estiramiento (°C)
Comparativo C	77	2,2	3,0	733	2.200	2.025	65	130
5	75	2,2	3,0	73	2.200	2.025	65	130
6	74	2,1	3,0	733	2.200	2.025	65	130

Tabla 7

Ejemplo	Módulo elástico (g/denier)	Alargamiento (%)	Tenacidad (g/denier)
Ejemplo comparativo C	25,2 ± 0,2	28,6 ± 0,7	3,3 ± 0,2
5	24,7 ± 0,1	29,5 ± 2,4	3,1 ± 0,1
6	24,4 ± 0,1	32,4 ± 5,3	3,1 ± 0,2

5 Ejemplo 7

La etapa A fue la misma que en el ejemplo 1.

Etapa B: Se cargaron tereftalato de dimetilo (DMT; 130 g; 0,66 moles), iso-F₁₀ (6,5 g, 13,6 mmol, 5% en peso a DMT o 2% en moles) y propano-1,3-diol (90,4 g; 1,19 moles) en un matraz de 500 ml, de fondo redondo y tres bocas. Se acoplaron un agitador vertical y un condensador de destilación. Se agitaron los reaccionantes a una velocidad de 50 rpm bajo una purga de nitrógeno. El condensador se mantuvo a 23°C. Se desgasificó el contenido tres veces haciendo un vacío de 100 torr y volviendo a cargar con N₂ gaseoso. Después del primer vacío, se añadieron como catalizador 42 g de isopropóxido de titanio (IV). Se sumergió el matraz en un baño de metal precalentado regulado a 160°C. Se dejó fundir completamente los sólidos agitando a 160°C durante 20 minutos, después de lo cual se incrementó lentamente la velocidad de agitación a 180 rpm. Se incrementó el punto de consigna de la temperatura a 210°C y se mantuvo durante 90 minutos para destilar la mayor parte del metanol formado. Se incrementó después el punto de consigna de la temperatura a 250°C, después de lo cual se cerró la purga de nitrógeno y se inició una subida del vacío. Después de aproximadamente 60 minutos, el vacío alcanzó un valor de 50-60 mtorr. Cuando se estabilizó el vacío, se incrementó la velocidad de agitación a 225 rpm y se mantuvo la reacción durante 4 horas. Se monitorizó el par de torsión como se ha descrito en el ejemplo 1 y se paró típicamente la reacción cuando se alcanzó un valor de 100 N/cm² o mayor. La polimerización se detuvo suprimiendo el aporte de calor. Se sacó del recipiente de reacción el agitador vertical antes de cortar el vacío y se purgó el sistema con N₂ gaseoso. Después se recuperó el producto rompiendo cuidadosamente el cristal con un martillo. La temperatura de transición vítrea fue aproximadamente 51°C La temperatura de fusión fue aproximadamente 226°C. La viscosidad intrínseca fue aproximadamente 0,88 dl/g.

La etapa C fue la misma que en el ejemplo 1.

D. Con referencia a la figura 4, se cargaron en un cilindro de acero 402 las partículas de polímero triturado criogénicamente 401 y se tapó el cilindro con un tapón 403 de Telón PTFE. Un émbolo accionado hidráulicamente 404 comprimió las partículas 401 en una zona de fusión provista de un calentador 405 y se calentó a 260°C, zona donde se formó un fundido 206, y después se forzó el fundido a una hilera 408 de un solo orificio de sección transversal redonda calentada independientemente 407 a 265°C. Antes de entrar en la hilera, el polímero pasó a través de un filtro (no mostrado). El fundido se extrudió en una hebra simple de fibras 409 de 0,3 mm de diámetro a un caudal de 0,9 g/min. La fibra extrudida pasó a través de una zona transversal de enfriamiento por aire 410 y de ésta a una bobinadora 411 funcionando a una velocidad de bobinado de 500 m/min. También se hiló bajo condiciones idénticas una fibra de control de Sorona[®] Bright. En general, se produjeron filamentos simples durante 30 minutos y, en cada caso, el filamento se hiló suavemente sin roturas. La fibra resultante era flexible y fuerte, según se determinó tirando y retorciendo a mano.

Ejemplo 8

La etapa A fue la misma que en el ejemplo 2.

Etapa B: Se emplearon los procedimientos y materiales del ejemplo 7 para formar el copolímero con DMT y propano-1,3-diol, excepto que se sustituyeron los 6,5 g de iso-F₁₆ de la etapa A por los 6,5 g de iso-F₁₀ del ejemplo

7. La temperatura de transición vítrea fue aproximadamente 51°C. La temperatura de fusión fue aproximadamente 226°C. La viscosidad intrínseca fue aproximadamente 0,86 dl/g.

La etapa C fue la misma que en el ejemplo 1.

- 5 Etapa D: Se repitieron exactamente los procedimientos de hilado por fusión a presión del ejemplo 7, excepto que se emplearon las partículas de iso-F₁₆-1,5-co-tere preparadas en la etapa C anterior. La fibra resultante era flexible y fuerte, según se determinó tirando y retorciendo a mano.

Ejemplos 9, 10, 11 y 12

- 10 A. En un recipiente de 20 litros, equipado con un condensador y varilla de agitación, se cargaron THF (12 litros), 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (2.210 g), carbonato potásico (363 g) y PPPVE (5.000 g) y se mantuvo la mezcla a reflujo (temperatura de la envoltura 70°C, temperatura del recipiente 63°C) y se agitó durante 10 horas. Después se filtró la mezcla para separar el carbonato potásico. Después se extrajo del filtrado el THF por evaporación rotativa. Se destiló la solución remanente bajo vacío (temperatura de la envoltura 215°C, temperatura del recipiente 152°C, presión 2,2 torr) y se recogió como destilado 5-[1,1,2-trifluoro-2-[perfluoropropoxi]etoxi]isofthalato de dimetilo (iso-F₁₀). El rendimiento fue 5.111 g (71%).

- 15 B. En un autoclave de 4,5 kg (10 libras), de acero inoxidable y agitado (acero Delaware Valley 1955, recipiente XS 1963) se cargaron DMT (1.080 g), el iso-F₁₆ preparado en la sección A anterior (3.572 g), propano-1,3-diol (1.521 g) e isopropóxido de titanio (IV) (2,83 g). Se aplicó una purga de nitrógeno y se empezó a agitar a 50 rpm para formar una suspensión. Agitando, se sometió el autoclave a tres ciclos de presurización a 345 kPa (50 psi) de nitrógeno seguida de vacío. Se aplicó después una ligera purga de nitrógeno (~0,5 Umin) para mantener una atmósfera inerte.
- 20 Mientras el autoclave se calentaba al punto de consigna de 225°C, empezó a desprenderse metanol a una temperatura de la carga de 185°C. La destilación de metanol continuó durante 120 minutos durante los cuales se incrementó la temperatura de la carga de 185 a 220°C. Cuando la temperatura se niveló a 220°C se inició una rampa de vacío que durante 60 minutos redujo la presión de 760 a 300 torr (bombeando a través de la columna) y de 300 a 0,05 torr (bombeando a través del purgador). Cuando estaba a 0,05 torr, la muestra se dejó bajo vacío y se
- 25 agitó durante 5 horas, después de lo cual se usó nitrógeno para presurizar a 760 torr el recipiente. El polímero formado se recuperó empujando el fundido a través de una válvula de salida situada en el fondo del recipiente. El rendimiento fue aproximadamente 4,5 kg (10 libras). La temperatura de transición vítrea fue aproximadamente 24°C.

- 30 RMN-¹H (CDCl₃) δ: 8,60 (ArH, s, 1H), 8,15-8,00 (ArH, m, 2+4H), 7,65 (ArH, s, 4H), 6,15 (-CF₂-CFH-O-, d, 1H), 4,70-4,50 (COO-CH₂-, m, 4H), 3,95 (-CH₂-OH, t, 2H), 3,85 (-CH₂-O-CH₂-, t, 4H), , 2,45-2,30 (-CH₂-, m, 2H), 2,10 (-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, m, 4H).

- 35 C. Se secaron a 120°C gránulos de Sorona[®] Semi Bright (viscosidad intrínseca (IV) 1,02 dl/g) durante una noche en una tolva bajo una ligera purga de nitrógeno. Se cortó el copolímero de iso-F₁₆-50-co-tere preparado en la sección B anterior en trozos rectangulares (2,5 x 2,5 x 20 cm) que se secaron durante una noche en una estufa de vacío a temperatura ambiente bajo una ligera purga de nitrógeno. Se alimentaron por pérdida de peso gránulos de Sorona[®] Semi Bright (viscosidad intrínseca 1,02 dl/g) a una extrusora de dos hélices rotativas de 28/30 mm equipada con un tambor de 9 segmentos. En la sección 4 del tambor se acopló la salida de un alimentador Bonnet de fundido de una sola hélice que dosificó el copolímero de iso-F₁₆-50-co-tere a la extrusora de doble hélice. La temperatura del alimentador Bonnet se mantuvo en 150°C y el caudal del alimentador se fijó en la posición 2. Los caudales de alimentación se ajustaron para dar una mezcla maestra de 20% en peso de iso-F₁₆-50-co-tere en el fundido de
- 40 Sorona[®] Semi Bright. La mezcla fundida resultante se extrudió a través de hilera de una sola abertura de sección transversal circular de 6 mm de diámetro. El caudal nominal de producción de polímero fue 14-22 kg/h (30-50 libras/hora).

- 45 La primera sección del tambor de la extrusora se reguló a 230°C, las tres secciones siguientes del tambor se regularon a 240°C, las tres secciones siguientes del tambor se regularon a 230°C y la hilera se reguló a 225°C. La velocidad de la hélice se reguló a 250 rpm. La hebra monofilamento extrudida se enfrió en un baño María. Cuchillas de aire deshidrataron la hebra antes de alimentarla a una cortadora que troceó la hebra en gránulos de ~2 mm de longitud.

- 50 Se alimentaron por pérdida de peso, por separado, Sorona[®] Semi Bright puro y la carga maestra preparada anteriormente a una extrusora de dos hélices para preparar una composición de una mezcla granulada que comprendía 2% en peso (Ejemplo 12) de aditivo iso-F₁₆-50-co-tere en Sorona[®] Semi Bright.

- 55 D. Los gránulos mezclados formados en la sección C se hilaron por fusión en hilo de filamento continuo voluminoso (BCF) que es particularmente adecuado para la preparación de alfombras. En los ejemplos 9, 10 y 11 se colocó Sorona[®] Semi Bright puro en un alimentador por pérdida de peso y se colocó la carga maestra preparada como se ha descrito *supra* en otro alimentador por pérdida de peso. Los dos alimentadores por pérdida de peso alimentaron sus respectivos gránulos a la boca de alimentación de una extrusora de hilado de una sola hélice con una relación de alimentación que proporcionó un fundido que tenía 1,2 y 4% en peso, respectivamente, del iso-F₁₆-50-co-tere y se extrudió este fundido en fibras como se describe *infra*. En el ejemplo 12, primero se mezclaron por fusión la carga maestra y el Sorona[®] puro en una extrusora de dos hélices para producir una mezcla de 2% en peso de iso-F₁₆-50-

co-tere. Estos gránulos mezclados de 2% en peso se alimentaron después a la extrusora de hilado de una sola hélice.

La figura 5 es un diagrama esquemático de una disposición de hilatura para la fabricación de los filamentos continuos voluminosos. Se alimentaron gránulos de la mezcla de polímeros preparados en la sección C anterior (Ejemplo 12) o procedentes de la mezcla maestra combinados con Sorona[®] Semi Bright (Ejemplos 9, 10 y 11) en una extrusora de 45 mm de una sola hélice con cuatro zonas de alimentación, de las que la zona 1 se mantuvo a 255° y las zonas 2-4 se mantuvieron a 260°C, y se bombeó el fundido así formado mediante una bomba de engranajes a través de un conjunto de hilatura 500 que incluía una hilera 501, una placa que tenía 70 orificios diseñada para producir filamentos con secciones transversales en forma de delta modificada, descritas *supra*. El conjunto de hilatura contenía también un medio filtrante. Se hilaron filamentos 502 cuando se extrudía el polímero a través de la placa de hilera y se empujaron mediante rodillos de alimentación 504 los filamentos a través de un enfriador 503 (aire con aproximadamente 77% de humedad relativa). Un primer rodillo situado corriente arriba de los rodillos de alimentación aplica un acabado 505 a los filamentos. Los rodillos de alimentación se regularon a 60°C. Desde los rodillos de alimentación el hilo pasó a rodillos de estiramiento 306 calentados a 150°C. Aire calentado a 200°C chocó por un chorro de abultamiento 507. Los filamentos voluminosos resultantes se depositaron sobre un tambor giratorio 508 de acero inoxidable calentado a 80°C que tenía una superficie perforada. Los filamentos se enfriaron bajo tensión cero impulsando aire a través de ellos usando una bomba de vacío 509. Los filamentos, después de haber sido enfriados, se separaron del tambor 510. El haz de hilos fue entrelazado 512 periódicamente por un chorro de entrelazado dispuesto entre un rodillo de arrastre 513 y un rodillo de bajada 514 y recogido por una bobinadora 515.

Las condiciones se muestran en la siguiente tabla 8. Como ejemplo comparativo D (EC-D) se usó una muestra de Sorona[®] Bright sin copolímero de isoftalato de fluorovinil éter añadido. Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente tabla 9.

Tabla 8

Ejemplo	Aditivo	Relación de estiramiento	Velocidad de los rodillos de alimentación (m/min)	Velocidad de los rodillos de estiramiento (m/min)	Velocidad de la bobinadora (m/min)
Comparativo D	Ninguno	3	990	2.970	2.422
9	1% descendente*	3	990	2.970	2.437
10	2% descendente*	2,8	1042	2.920	2.465
11	4% descendente*	3	990	2.970	2.512
12	2% de compuesto	3	990	2.970	2.520

Tabla 9

Ejemplo	Aditivo	Alargamiento (%)	Tenacidad (g/denier)
Ejemplo Comparativo D	Ninguno	48	2,7
9	1% en peso descendente	47	2,6
10	2% en peso descendente	50	2,4
11	4% en peso descendente	48	2,4
12	2% en peso de compuesto	48	2,3

Ejemplo 13

Las etapas A-D fueron las mismas que en el ejemplo 9 anterior. El hilo de filamentos continuos voluminoso (BCF) producido fue enrollado alrededor de 48 conos. El hilo que se preparó en los ejemplos 9-12 y en el ejemplo comparativo D fue enrollado alrededor de 48 conos. El enrollado se hizo en cada conjunto individual de hilo de los ejemplos 9, 10, 11 y 12 y en el ejemplo comparativo D girando los conos en una enrolladora de conos durante 3-5 minutos a 100 m/min para transferir ~300-500 m de la bobina principal sobre cada cono individual. La ondulación se hizo en un extremo 48 de máquina onduladora Venor (Daniel Simond Ltd., Union Works, Waterfront, Lancashire, Inglaterra). Se enhebró en cada aguja por lo menos 25 cm (10 pulgadas) de hilo por lo que se pudo mantener la tensión durante la puesta en marcha. El soporte (0,9 m, 36 pulgadas, PolyBac beige 18 PK, de Propex) se insertó debajo de las agujas y a través de los rodillos superior e inferior de alimentación. Manteniendo la tensión del hilo enhebrado, el hilo fue manejado por un pedal conectado a un motor. Después de liberar el hilo, el soporte fue guiado

manualmente desde sus bordes. Cuando se hubo completado la longitud deseada, se soltó el pedal y se cortó la muestra así preparada, paso inicial ~9x130 cm (~3,5x50 pulgadas). La muestra de alfombra obtenida era de color blanco, suave y tenía un gramaje de aproximadamente 1.090 g/m².

Ejemplo 14 y ejemplo comparativo E

- 5 Con una máquina circular de tricotar FAK (Lawson-Hemthill) se produjeron muestras tricotadas de mangueras a partir del hilo del ejemplo 6 y del ejemplo comparativo C. Se usó una aguja de galga 75, 380 cabezas y con 14 agujas por centímetro (35 agujas por pulgada), usando una productividad baja.

- 10 Las muestras tricotadas se tiñeron de azul usando un medidor de lavandería Atlas LP-1, extractor centrífugo Book y secador automático Whirlpool. Para el baño de tinción, se cargó en un recipiente de acero agua (30 veces el peso de tejido) y colorante azul disperso 27 (2% en peso con respecto al peso de tejido) y se ajustó el pH a 4,5-5 usando ácido acético. Se añadió el tejido y se colocó el recipiente en el medidor de lavandería, que se cerró herméticamente usando una tapa con juntas de caucho y teflón. El medidor de lavandería estuvo funcionando durante 30 minutos a 121°C. Se sacó el tejido, se lavó con agua caliente, se centrifugó para extraer el exceso de agua y se secó en la secadora automática.

- 15 Se caracterizó la repelencia al agua y a las grasas del tejido tricotado teñido de azul usando el método descrito *supra*. Se comparó el control de fibra de PTT puro con un tejido preparado que contenía 2% en peso del hilo del ejemplo 6. Después de la tinción, se sometió una muestra de cada tejido a un tratamiento térmico a 121 °C durante 20 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 10-.

Tabla 10			
Muestra de tejido		Repelencia al agua	Repelencia a las grasas
Ejemplo comparativo E	Después de la tinción	0	0
Ejemplo comparativo E	Después de la tinción y tratamiento térmico posterior	0	0
Ejemplo 14	Después de la tinción	0	0
Ejemplo 14	Después de la tinción y tratamiento térmico posterior	3	1

Ejemplos 15 y 16 y ejemplo comparativo F

- 20 Los hilos de los ejemplos 5 y 6 y del ejemplo comparativo C se tejieron en muestras de sarga de 2x1 preparadas con un sistema CCI de tejer muestras con encolado, urdido y tejeduría integrados. El encolado se realizó pasando el hilo a través de un baño de agua/poli(alcohol vinílico) de 50/50% en volumen y secando posteriormente con aire calentado a una temperatura de aproximadamente 80°C. Se hizo la urdimbre aplicando el hilo alrededor de un tambor de urdimbre de 4.6 m de circunferencia y 50 cm de ancho (5 yardas de circunferencia y 20 pulgadas de ancho).
- 25 La urdimbre se retiró del tambor, se cortó y se montó en una cruceta de cinta plana. Se estiraron los extremos en un ojo de una sola manguera y en el peine. El modelo de tejeduría se estiró ahora en el telar, esto es, el tambor de urdimbre, arcadas y peine se colocaron en el telar y se realizó la tejeduría. El tejido así producido se recogió en un rodillo de recogida.

- 30 Se lavó la muestra tejida tal cual para eliminar el encolado de poli(alcohol vinílico). Se lavó tres veces la muestra en agua calentada a 65-70°C durante 5 minutos (entre cada lavado se reemplazó el agua) y posteriormente se secó durante 30 minutos a 50°C y se dejó secar al aire durante 48 horas antes de evaluar la repelencia al agua. Se caracterizó el comportamiento de repelencia al agua del tejido así lavado de acuerdo con el método descrito *supra*. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11	
	Repelencia al agua
Ejemplo comparativo F	1
Ejemplo 15 (1%)	2
Ejemplo 16 (1%)	3

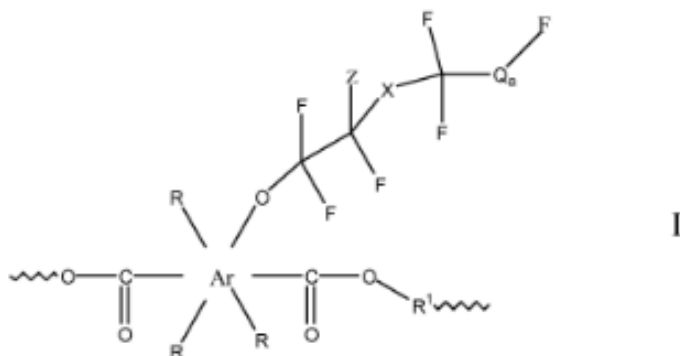
Ejemplo 16

- 35 Se usaron los hilos de los ejemplos 5 y 6 y del ejemplo comparativo C para producir muestras tricotadas en una tricotadora doble Jacquard de galga 18 Mayer CIE OVJ 1.6E3wt, de 34 alimentaciones. El número de puntadas en las agujas del cilindro se reguló en 12. La altura del disco fue 1,5 mm. El ajuste fue avance de 4 agujas. Los

conjuntos se desenrollaron en una rebobinadora y se enhebró una aguja muy pequeña. El tejido producido suave, blanquecino y de 300 x 82 cm tenía buena elasticidad y un gramaje de 130 g/m².

REIVINDICACIONES

1. Un tejido que comprende una pluralidad de filamentos, comprendiendo por lo menos una porción de los filamentos una composición de una mezcla que comprende un primer poliéster aromático seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(isoftalato de etileno), poli(isoftalato de trimetileno), poli(isoftalato de butileno) y mezclas y copolímeros de estos poliésteres, y un segundo poliéster aromático en contacto con el primero, en el que el segundo poliéster aromático está presente en la composición de la mezcla a una concentración; y en el que el segundo poliéster aromático comprende una concentración molar de unidades repetitivas con grupos funcionales fluorovinil éter representadas por la estructura I



en la que

Ar representa un radical del benceno o naftaleno,

cada R es independientemente H, alquilo C₁–C₁₀, arilo C₅–C₁₅, (aril C₆–C₂₀)alquilo, OH o un radical representado por la estructura (II)



con la condición de que sólo un R puede ser OH o el radical representado por la estructura (II),

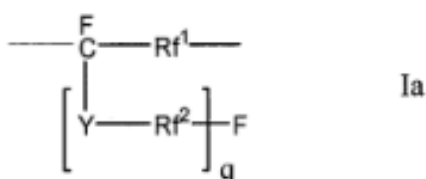
R¹ es un radical alquileo C₂-C₄ que puede ser ramificado o no ramificado.

X es OH o CF₂.

Z es H o Cl,

20 a es 0 o 1, y

Q representa la estructura (la)



en la que

q es 0-10,

Y es O o CF₂,

R_f¹ es (CF₂)_n en el que n es 0-10, y

R_f² es (CF₂)_p en el que p es 0-10, con la condición de que cuando p es 0, Y es CF₂.

- 5 2. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer poliéster aromático es poli(tereftalato de trimetileno).
3. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo poliéster aromático está presente a una concentración de 0,1 a 10% en peso.
- 10 4. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el segundo poliéster aromático la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I es 5-(1,1,2-trifluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(perfluoropropoxi)propoxi]etoxi]isofталato de dimetilo.
- 5 El tejido de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el 5-(1,1,2-trifluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-[(perfluoropropoxi)propoxi]etoxi]isofталato de dimetilo está presente en el segundo poliéster aromático a una concentración molar en el intervalo de 40 a 60% en moles.
- 15 6. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el segundo poliéster aromático la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I es 5-(1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxi)etoxi]isofталato de dimetilo.
7. El tejido de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el 5-(1,1,2-trifluoro-2-(perfluoropropoxi)etoxi]isofталato de dimetilo está presente en el segundo poliéster aromático a una concentración molar en el intervalo de 40 a 60% en moles.
- 20 8. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer poliéster aromático es poli(tereftalato de trimetileno), el segundo poliéster aromático está presente a una concentración en el intervalo de 1-3% en peso, y en el que en el segundo poliéster aromático la unidad repetitiva con grupos funcionales fluorovinil éter representada por la estructura I es 5-(1,1,2-trifluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-[(perfluoropropoxi)propoxi]etoxi]isofталato de dimetilo presente a una concentración molar de 40-60% en moles.
- 25 9. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además filamentos individuales que tienen un denier por filamento en el intervalo de 15 a 25.
10. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además filamentos individuales que tienen un denier por filamento en el intervalo de 1 a 3.
- 30 11. El tejido de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además filamentos individuales que tienen una sección transversal en forma de delta modificada.
12. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en forma de un artículo tejido o tricotado.
13. El tejido de acuerdo con la reivindicación 1, en forma de un artículo no tejido.
14. Una prenda fabricada a partir del tejido de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.
- 35 15. Una tienda de campaña, saco de dormir, manta o lona alquitranada, fabricados a partir del tejido de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.

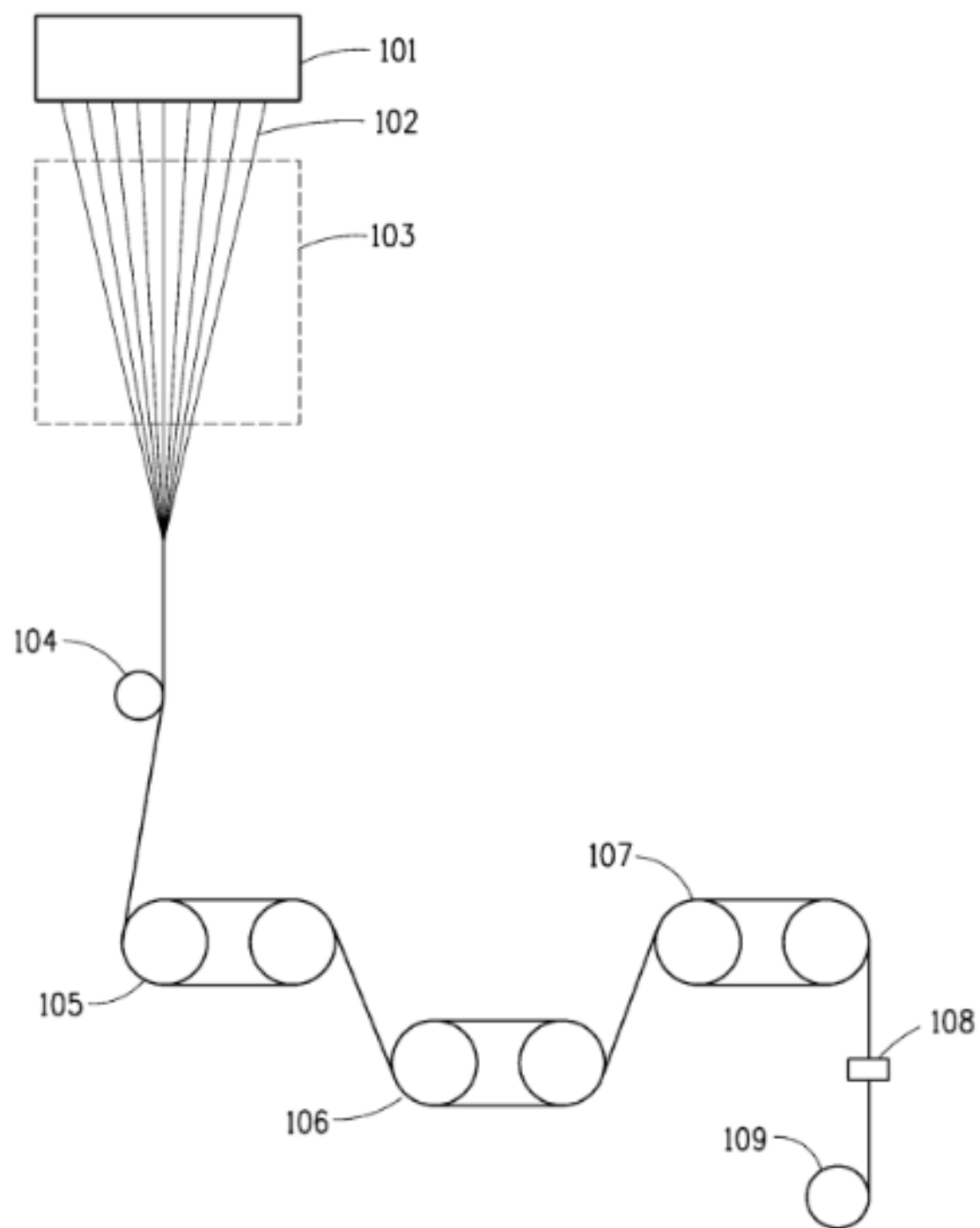


FIG. 1

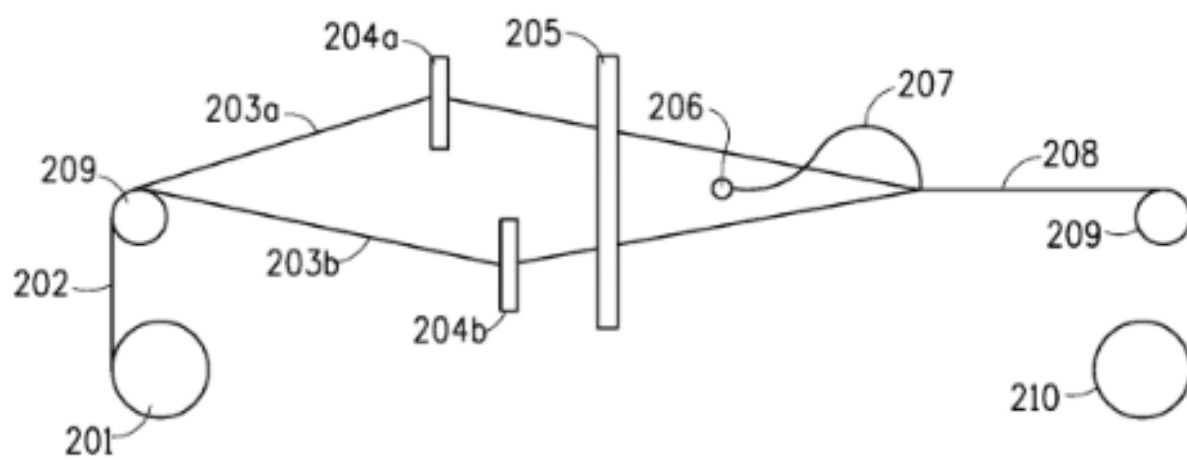


FIG. 2a

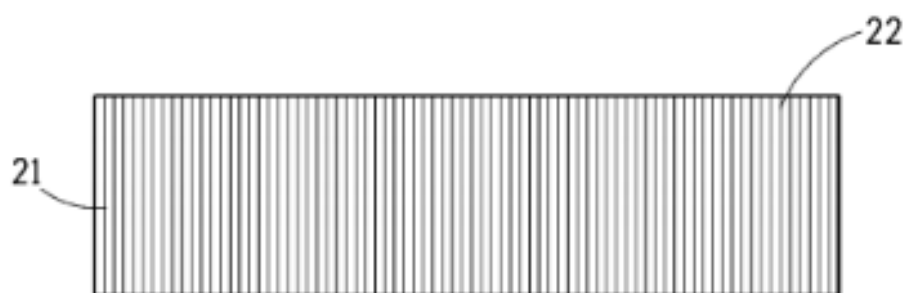


FIG. 2b

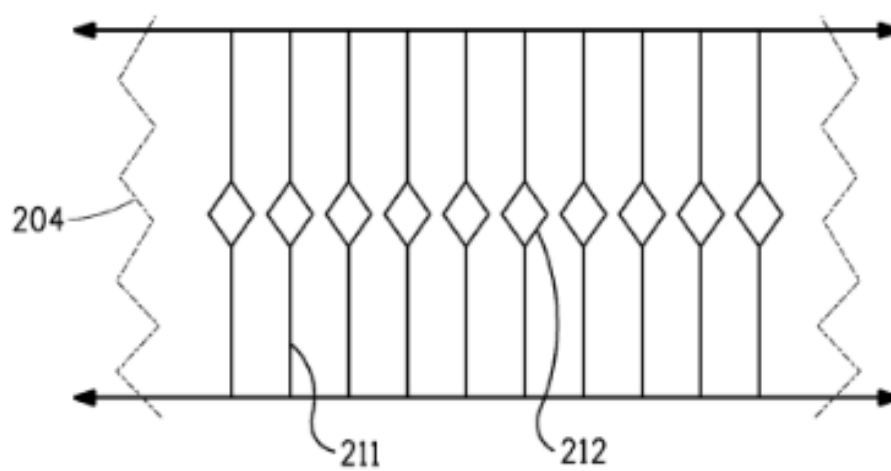


FIG. 2c

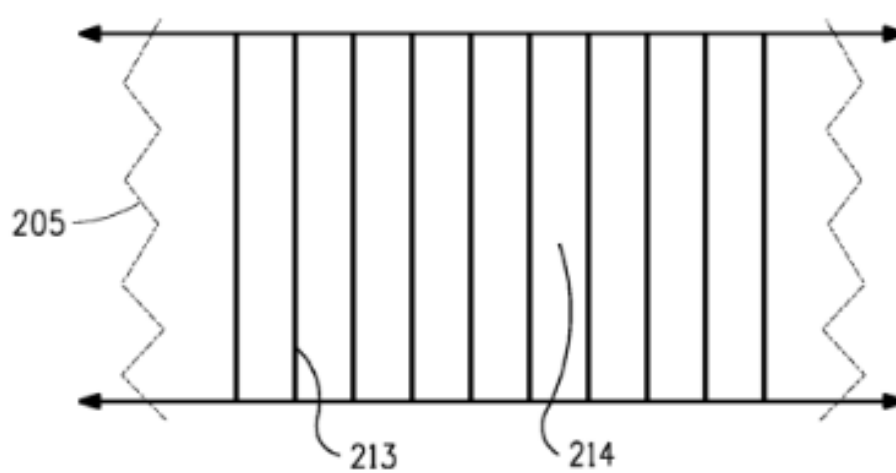


FIG. 2d

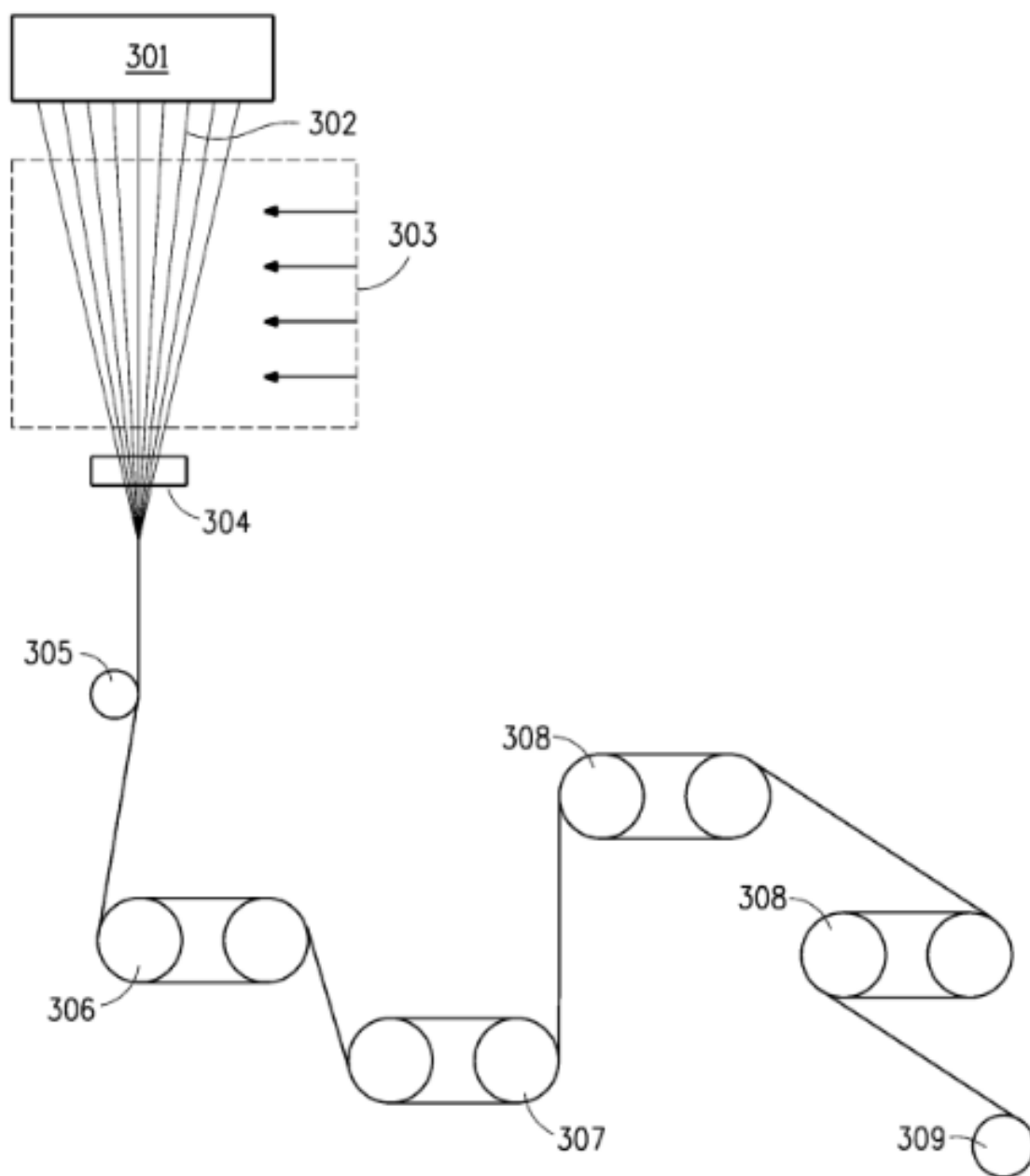


FIG. 3

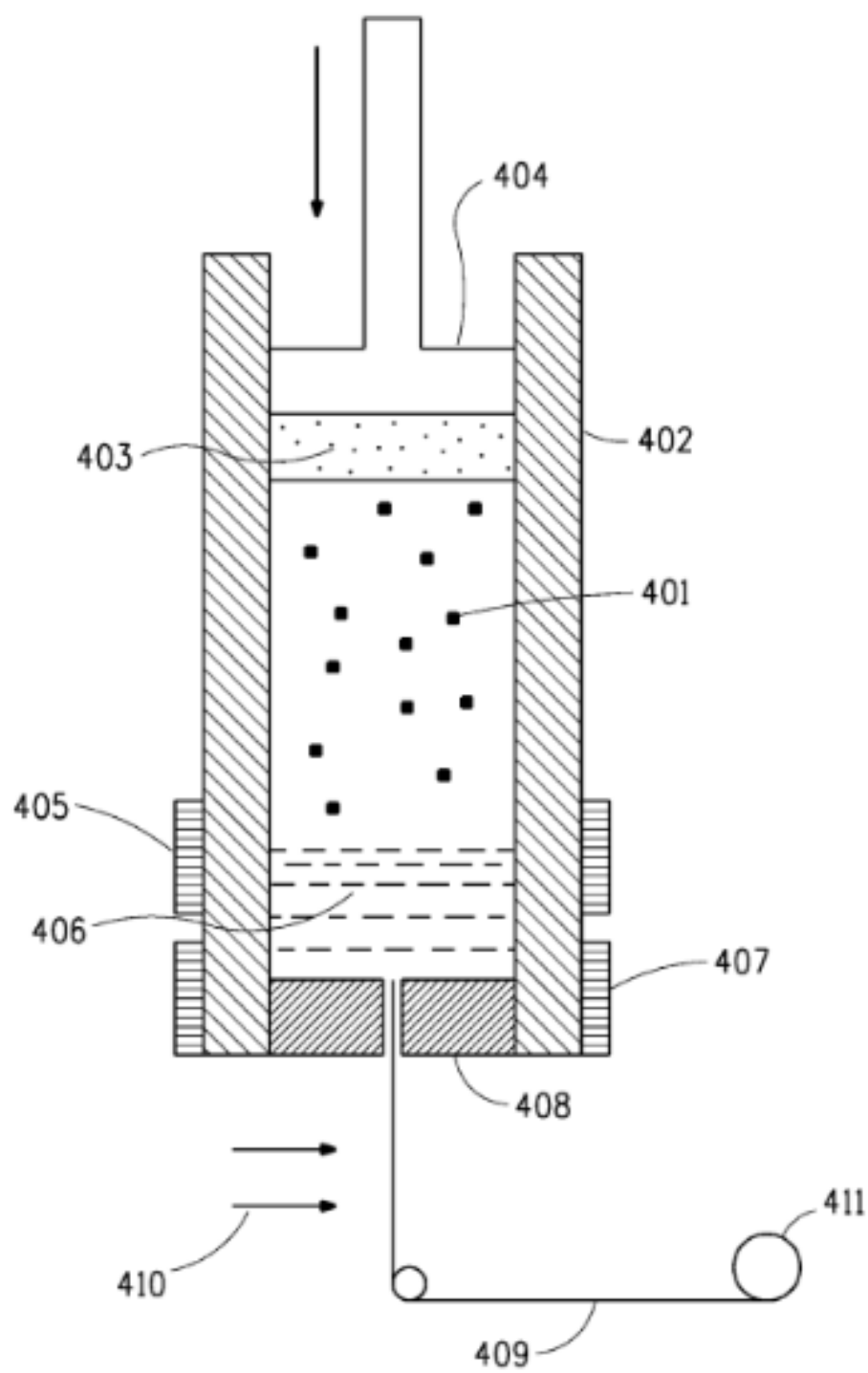


FIG. 4

FIG. 5

