República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017017056-6 B1

(22) Data do Depósito: 01/02/2016

(45) Data de Concessão: 22/03/2022

(54) Título: MÉTODO PARA TRATAR UM SUBSTRATO FIBROSO, COMPOSIÇÃO ISENTA DE FLÚOR E SUBSTRATO FIBROSO

(51) Int.Cl.: D06M 15/263; D06M 15/59; D06M 15/653; D21H 17/20; D21H 19/24; (...).

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2015 US 62/116,118.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): DIRK M. COPPENS; RUDOLF J. DAMS; CHETAN P. JARIWALA; LIN CHEN.

(86) Pedido PCT: PCT US2016015945 de 01/02/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/130352 de 18/08/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/08/2017

(57) Resumo: MÉTODO PARA TRATAR UM SUBSTRATO FIBROSO, COMPOSIÇÃO ISENTA DE FLÚOR E SUBSTRATO FIBROSO. A composição isenta de flúor inclui pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono. A composição pode, também, incluir pelo menos uma cera de parafina. Essas composições são úteis para tratar substratos fibrosos para melhorar sua repelência à água.

"MÉTODO PARA TRATAR UM SUBSTRATO FIBROSO, COMPOSIÇÃO ISENTA DE FLÚOR E SUBSTRATO FIBROSO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0001] Composições para tratamento de substratos fibrosos para melhorar a repelência à água dos substratos são conhecidas e descritas na literatura, por exemplo, em "Fluorinated Surfactants and Repellents", E. Kissa, Surfactant Science Series, volume 97, Marcel Dekker, Nova York, Capítulo 12, páginas 516 a 551, ou em "Chemistry and Technology of Silicones", publicado por W. Noll, Academic Press, Nova York, EUA, Capítulo 10, páginas. 585 a 595; entretanto, há uma contínua necessidade de composições que proporcionam alta repelência à água, em particular, alta repelência inicial à água e, em determinadas situações, alta durabilidade de repelência à água, especialmente composições que estão isentas de flúor.

SUMÁRIO DA REVELAÇÃO

[0002] A presente revelação fornece composições para tratamento de fibras, isentas de flúor e métodos de uso.

[0003] Em uma modalidade, a presente revelação fornece um método para tratamento de um substrato fibroso, sendo que o método inclui aplicar uma composição de tratamento isenta de flúor em uma quantidade suficiente para tornar o substrato fibroso repelente à água (e, em certas modalidades, duravelmente repelente à água). Em tais métodos, a composição de tratamento inclui: pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um (tipicamente, um) grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um (tipicamente um) grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

[0004] Uma composição de tratamento da presente revelação pode incluir uma policarbodiimida ou uma mistura de policarbodiimidas.

[0005] A presente revelação fornece, também, um substrato fibroso tratado por tal método. Em certas modalidades, o substrato fibroso é selecionado do grupo que consiste em têxtil, couro, tapete/carpete, papel e tecidos não tecidos.

[0006] Em certas modalidades, as composições descritas na presente invenção incluem uma cera de parafina. Uma composição de tratamento da presente descrição pode incluir uma cera de parafina ou uma mistura de ceras de parafina.

[0007] Por exemplo, em uma modalidade, a presente descrição apresenta uma composição isenta de flúor, que inclui pelo menos uma cera de parafina e pelo menos um composto de policarbodiimida; em que o pelo menos um composto de policarbodiimida tem pelo menos dois grupos hidrocarbonetos, cada um tendo pelo menos 16 átomos de carbono; ou em que o pelo menos um composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

[0008] Aqui, uma composição para tratamento "isenta de flúor" significa que uma composição para tratamento inclui menos que 1 por cento em peso (1% em peso) de flúor em uma composição para tratamento com base nos sólidos, em uma composição para tratamento quer concentrada quer pronta para uso. Em certas modalidades, uma composição para tratamento "isenta de flúor" significa que uma composição para tratamento inclui do menos que 0,5% em peso, ou menos do que 0,1% em peso, ou menos do que 0,01% em peso. O flúor pode estar sob a forma de compostos orgânicos ou inorgânicos contendo flúor.

[0009] O termo "oligômero" inclui compostos com ao menos 2 unidades de repetição e até 20 unidades de repetição. De acordo com uma modalidade em particular, o oligômero tem de 3 a 15 unidades de repetição. De acordo com outra modalidade, o oligômero tem de 4 a 15 unidades de repetição. Em certas modalidades, um "oligômero" têm um peso molecular ponderal médio de até 50.000 Daltons.

[0010] O termo "resíduo" significa que parte da molécula orgânica original permanece após a reação.

[0011] O termo "hidrocarboneto" se refere a qualquer grupo orgânico substancialmente isento de flúor que contém hidrogênio e carbono. Tais grupos hidrocarbonetos podem ser cíclicos (incluindo aromáticos), lineares ou ramificados. Os grupos hidrocarbonetos adequados incluem grupos alquila, grupos alquileno, grupos arileno e similares. Salvo indicação em contrário, os grupos hidrocarbonetos contêm, tipicamente, de 1 a 60 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os grupos hidrocarbonetos contêm de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono ou de 1 a 3 átomos de carbono.

[0012] O termo "alquila" se refere a um grupo monovalente que é um resíduo de um alcano e inclui grupos alquila de cadeia reta, ramificada, cíclica e bicíclica e combinações dos mesmos, incluindo grupos alquila tanto não substituídos quanto substituídos. Salvo indicação em contrário, os grupos alquila contêm, tipicamente, de 1 a 60 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os grupos alquila contêm de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono ou de 1 a 3 átomos de carbono. Exemplos de grupos "alquila" incluem, mas sem limitações, metila, etila, n-propila, n-butila, n-pentila, isobutila, t-butila, isopropila, n-octila, n-heptila, etil-hexila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, adamantila, norbornila e similares.

[0013] O termo "alquileno" se refere a um grupo divalente que é um resíduo de um alcano e inclui grupos que são lineares, ramificados, cíclicos, bicíclicos ou uma combinação dos mesmos. Salvo indicação em contrário, o grupo alquileno contém, tipicamente, de 1 a 60 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o grupo alquileno tem de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 2 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono ou de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos de grupos "alquileno" incluem metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,4-ciclo-hexileno, 1,6-hexametileno, e 1,10-decametileno.

[0014] O termo "arileno" refere-se a um grupo divalente que é aromático e, opcionalmente, carbocíclico. O grupo arileno tem ao menos um anel aromático. Opcionalmente, o anel aromático pode ter um ou mais anéis carbocíclicos adicionais que estão fundidos ao anel aromático. Quaisquer anéis adicionais podem ser insaturados, parcialmente saturados ou saturados. A não ser que sejam especificados de outra maneira, grupos arileno com frequência têm de 5 a 20 átomos de carbono, de 5 a 18 átomos de carbono, de 5 a 16 átomos de carbono, de 5 a 12 átomos de carbono, de 6 a 12 átomos de carbono ou de 6 a 10 átomos de carbono.

[0015] O termo "(met)acrilato" refere-se aos acrilatos e metacrilatos.

[0016] O termo "compreende" e as variações do mesmo não têm um significado limitador onde tais termos aparecem na descrição e nas reivindicações. Tais termos serão compreendidos para implicar a inclusão de uma etapa ou elemento, ou grupo de etapas ou elementos declarados, mas não a exclusão de qualquer outra etapa ou elemento, ou grupo de etapas ou elementos. O termo "consiste em" significa "que inclui, e se limita a" qualquer informação após a expressão "consiste em". Deste modo, a expressão "consiste em" indica que os elementos mencionados são necessários ou obrigatórios, e que nenhum outro elemento pode estar presente. O termo

"consiste essencialmente em" significa "que inclui quaisquer elementos mencionados depois da frase e se limita a outros elementos que não interferem com nem contribuem para a atividade ou a ação especificada na revelação dos elementos mencionados". Deste modo, a frase "consiste essencialmente em" indica que os elementos mencionados são necessários ou obrigatórios, sendo, porém, que outros elementos são opcionais e podem ou não estar presentes, dependendo se afetarão ou não substancialmente a atividade ou ação dos elementos mencionados.

[0017] As palavras "preferencial" e "de preferência" se referem às reivindicações da revelação que podem conceder certos benefícios, sob certas circunstâncias. Entretanto, outras reivindicações podem também ser preferenciais, sob circunstâncias iguais ou diferentes. Além disso, a menção de uma ou mais modalidades preferenciais não implica que outras modalidades não sejam úteis, e não pretende excluir outras modalidades do escopo da invenção.

[0018] Neste pedido, termos como "um", "uma", "a (ou as)" e "o (ou os)" não são destinados apenas para referência a uma única entidade, mas incluem a classe geral na qual um exemplo específico pode ser usado para ilustração. Os termos "um", "uma", "a (ou as)" e "o (ou os)" são usados de forma intercambiável com as frases "ao menos um" e "um (ou uma) ou mais". As expressões "pelo menos um dentre" e "compreende pelo menos um dentre" seguidas de uma lista referem-se a qualquer um dos itens da lista e a qualquer combinação de dois ou mais itens da lista.

[0019] O termo "ou" é utilizado, em geral, em seu sentido habitual que inclui "e/ou", a não ser que o conteúdo claramente indique o contrário.

[0020] O termo "e/ou" significa um ou todos os elementos mencionados, ou uma combinação de quaisquer dois ou mais dos elementos mencionados.

[0021] Também na presente invenção, todos os números são

considerados modificados pelo termo "cerca de" e, em determinadas modalidades, de preferência pelo termo "exatamente". Conforme usado aqui com relação a uma quantidade medida, o termo "cerca de" refere-se à variação na quantidade medida, conforme seria esperado pelo versado na técnica que faz a medição que exerce um nível de cuidado proporcional ao objetivo da medição e precisão do equipamento de medição usado. Na presente invenção, "até" um número (por exemplo, até 50) inclui o número (por exemplo, 50).

[0022] Também conforme usado aqui, as menções a intervalos numéricos com extremos incluem todos os números contidos nessa faixa, bem como os extremos (por exemplo, 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 etc.).

[0023] O termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20°C a 25°C ou de 22°C a 25°C.

[0024] Aqui, quando um grupo está presente mais de uma vez em uma Fórmula aqui descrita, cada grupo é "independentemente" selecionado, especificamente mencionado ou não. Por exemplo, quando mais de um grupo Q está presente em uma Fórmula, cada grupo Q é selecionado independentemente. Além disso, os subgrupos contidos nestes grupos também são selecionados independentemente.

[0025] O sumário acima, da presente revelação, não se destina a descrever cada uma das modalidades reveladas ou todas as implementações da presente revelação. A descrição a seguir exemplifica, mais particularmente, as modalidades ilustrativas. Em diversos lugares, ao longo do pedido, é fornecida orientação através de listas de exemplos, os quais podem ser usados em várias combinações. Em cada exemplo, a lista mencionada serve apenas como um grupo representativo e não deve ser interpretada como uma lista exclusiva.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES ILUSTRATIVAS

[0026] A presente revelação fornece composições de tratamento isentas de flúor para substratos fibrosos e métodos de uso. Uma composição de

tratamento da presente descrição inclui pelo menos um composto de policarbodiimida (isto é, um composto que inclui um ou mais grupos da fórmula (N=C=N)) e, opcionalmente, pelo menos uma cera de parafina.

[0027] As composições para tratamento da presente revelação são úteis para o tratamento de um substrato fibroso para melhorar a repelência à água do substrato. Como aqui usado, um substrato é repelente à água se demonstra uma classificação de aspersão inicial mínima de ao menos 80, conforme determinada pelo teste de classificação de aspersão descrito na seção de exemplos. Em certas modalidades, a classificação de aspersão inicial é de ao menos 90, ou ao menos 100, conforme determinado pelo teste de classificação de aspersão descrito na seção de exemplos.

[0028] Em certas modalidades, os substratos fibrosos são tratados de tal modo que se tornam duravelmente repelentes à água. Como aqui usado, um substrato é duravelmente repelente à água se demonstra uma classificação de aspersão de ao menos 50 após 10 lavagens, conforme determinado pelo teste de classificação de aspersão com lavagens (e lavagens opcionais), descrito na seção de exemplos. Em certas modalidades, a classificação de aspersão é ao menos 80 após 10 lavagens, ou ao menos 80 após 20 lavagens, conforme determinado pelo teste de classificação de aspersão com lavagens (e secagem opcional), descrito na seção de exemplos.

[0029] Tipicamente, uma quantidade de composição para tratamento é usada para obter um nível desejado de classificação de aspersão inicial e/ou um nível desejado de classificação de aspersão após lavagens múltiplas vezes. Em certas modalidades, a quantidade de composição para tratamento é ao menos 0,1 por cento em peso (% em peso), ao menos 0,2% em peso, ou ao menos 0,3% em peso de SST (sólidos sobre o tecido). Em certas modalidades, a quantidade de composição para tratamento é até 2% em peso, até 1,5% em peso ou até 1% em peso de SST (sólidos sobre o tecido).

[0030] Exemplos de substratos fibrosos incluem têxtil, couro, tapete/carpete, papel, e não tecidos.

[0031] Composições para tratamento da presente revelação podem estar sob a forma de um concentrado, que pode incluir até 80 por cento em peso (% em peso) de água, com base no peso total da composição para tratamento concentrada. Alternativamente, composições para tratamento da presente revelação podem estar sob a forma de uma formulação pronta para uso, que pode incluir mais de 80% em peso de água, ou ao menos 85% em peso de água, ao menos 90% em peso de água ou ao menos 95% em peso de água, com base no peso total da composição para tratamento pronta para uso. Em certas modalidades, uma composição para tratamento pronta para uso da presente revelação inclui de 98% a 99% em peso de água, com base no peso total da composição para tratamento pronta para uso.

CERA DE PARAFINA

[0032] Uma composição para tratamento da presente revelação pode incluir ao menos uma cera de parafina. Em certas modalidades, a cera de parafina possui um ponto de fusão de 40°C a 75°C. Em certas modalidades, a cera de parafina possui um ponto de fusão de 60°C a 75°C.

[0033] Quando presentes em uma composição para tratamento da presente revelação, a quantidade total de uma ou mais ceras de parafina é uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso e a quantidade total de um ou mais compostos de policarbodiimida é uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso. Em certas modalidades, a quantidade total de uma ou mais ceras de parafina é uma quantidade de 50% em peso a 70% em peso e a quantidade total de um ou mais compostos de policarbodiimida é uma quantidade de 30% em peso a 50% em peso. Estas quantidades são baseadas no peso total de sólidos em uma composição para tratamento (sob uma forma pronta para uso ou sob uma forma concentrada).

POLICARBODIIMIDAS E PREPARAÇÃO DAS MESMAS

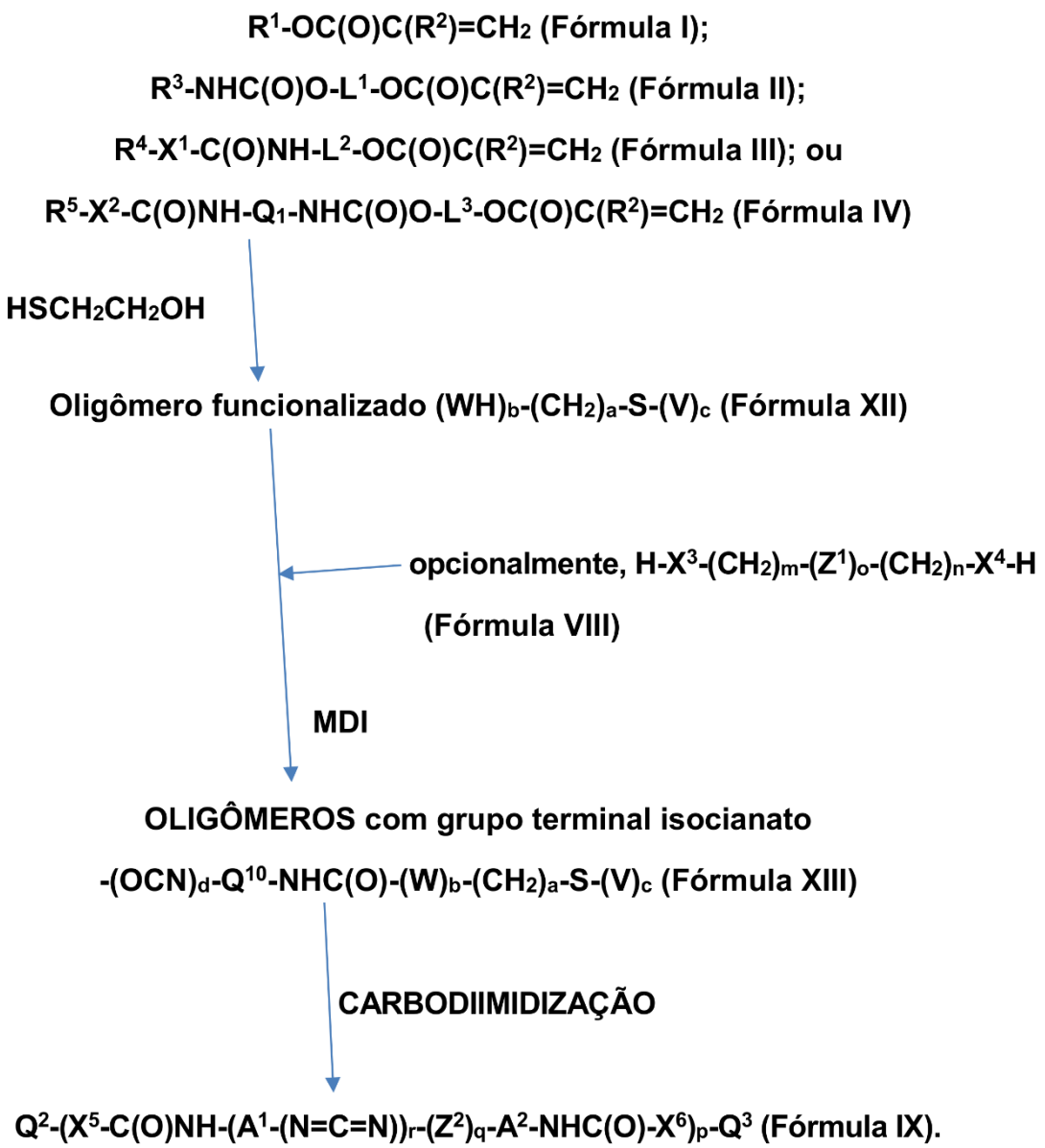
[0034] Em certas modalidades, compostos de policarbodiimida úteis incluem pelo menos dois grupos hidrocarbonetos, cada um tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

[0035] Em certas modalidades, os compostos de policarbodiimida úteis são derivados de uma reação de carbodiimidização (isto é, uma reação que forma grupos (N=C=N)) de uma mistura de reação de carbodiimidização que inclui pelo menos um oligômeros, em tal oligômero inclui pelo menos um (normalmente um) grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição inclui pelo menos um (tipicamente um) grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono ou até 30 átomos de carbono). Os compostos de policarbodiimida formados dessa maneira podem incluir compostos com grupos de extremidade que não são, ambos, um grupo hidrocarboneto de pelo menos 16 átomos de carbono.

[0036] Tipicamente, um composto de policarbodiimida da presente revelação, ou misturas do mesmo, pode ser preparado em uma reação em três etapas, embora, em geral, não seja necessário separar os produtos de reação após as etapas individuais. Isto é, a reação pode ser realizada em três etapas em um único reator. Em uma primeira etapa, é preparado um oligômero funcionalizado tendo ao menos duas unidades de repetição. Em uma segunda etapa, este oligômero funcionalizado é reagido com um isocianato para formar um oligômero contendo isocianato (isto é, um oligômero que tem ao menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição). O termo "oligômero funcionalizado" significa um oligômero que contém um grupo funcional capaz de reagir com um isocianato. Em uma terceira etapa, o oligômero contendo isocianato (isto é, oligômero com grupos terminais isocianato) é adicionalmente reagido em uma reação de carbodiimidização para formar uma policarbodiimida. Dessa forma,

o produto da reação da segunda etapa, isto é, o oligômero que inclui ao menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, pode ser formado na mistura de reação sem ser isolado (isto é, é formado *in situ*).

[0037] Em certas modalidades, as policarbodiimidas da presente invenção podem ser produzidas seguindo-se o esquema de reação exemplificador:



[0038] Nesse esquema, que é apenas exemplificativo e não se destina a ser representativo de todas as modalidades da presente invenção, na Fórmula XII e na Fórmula XIII:

W é, independentemente, NH, N (R^6) ou O, em que R^6 é um grupo

hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono;

Q^{10} é um resíduo de isocianato;

S é enxofre; e

V é selecionado a partir de:

R^1-OC(O)CH(R^2)-CH_2-;

R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)CH(R^2)-CH_2;

R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)CH(R^2)-CH_2-;

R^5-X^2-C(O)NH-Q_1-NHC(O)O-L^3-OC(O)CH(R^2)-CH_2-; e

uma combinação dos mesmos;

a é um número inteiro de 1 a 10;

b é um número inteiro de 1 a 5;

c é um número inteiro de 2 a 20; e

d é um número inteiro de 1 a 5.

OLIGOMERIZAÇÃO DE RADICAL LIVRE DE MONÔMEROS INSATURADOS

[0039] Em uma primeira etapa, um oligômero funcionalizado (isto é, reativo a isocianato) que tem pelo menos duas unidades de repetição pode ser preparado através de uma oligomerização de radical livre de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, tipicamente, um monômero etilenicamente insaturados não fluorado com um agente de transferência de cadeia funcionalizada. Tipicamente, tais monômeros são monômeros de (met)acrilato. Ou seja, o oligômero contendo isocianato usado para produzir a policarbodiimida na reação de carbodiimidização pode incluir pelo menos duas unidades de repetição de ao menos um monômero de (met)acrilato.

[0040] Em certas modalidades, os oligômeros e policarbodiimidas resultantes incluem ao menos 70% em peso ou ao menos 80% em peso, ou ao menos 85% em peso, ou ao menos 90% em peso, ou todas as unidades de repetição com ao menos um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30

átomos de carbono) com base no peso total dos oligômeros e policarbodiimidas.

[0041] Em certas modalidades, os oligômeros funcionalizados podem ser preparados por meio de uma oligomerização de radical livre de (i) um ou mais monômeros etilenicamente insaturados (por exemplo, monômeros de (met)acrilato) tendo um grupo derivado de isocianato e uma cadeia de hidrocarboneto que tem ao menos 16 átomos de carbono e (ii) um ou mais monômeros etilenicamente insaturados tendo um grupo derivado de isocianato e uma cadeia de hidrocarboneto que tem menos que 16 átomos de carbono, (iii) um ou mais monômeros etilenicamente insaturados não tendo um grupo derivado de isocianato, porém, com uma cadeia de hidrocarboneto de pelo menos 16 átomos de carbono e (iv) um ou mais monômeros etilenicamente insaturados que não têm um grupo derivado de isocianato e que tem uma cadeia de hidrocarboneto de um a 15 átomos de carbono, com um mercaptano funcionalizado ou não funcionalizado, com a condição de que a quantidade de monômeros que têm ao menos 16 átomos de carbono é de ao menos 70%, ou ao menos 80%, ou ao menos 85%, ou ao menos 90%, ou 100% da quantidade total de monômeros.

[0042] Em certas modalidades, ao menos 70%, ou ao menos 80%, ou ao menos 85%, ou ao menos 90% em peso do total de monômeros, ou todos os monômeros usados para produzir os oligômeros e policarbodiimidas são monômeros de (met)acrilato.

[0043] Por exemplo, em certas modalidades, o oligômero derivado de isocianato é produzido a partir de ao menos 70% (em peso dos monômeros totais) de monômeros de (met)acrilato tendo um grupo derivado de isocianato e um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono. Em certas modalidades, todos os monômeros de (me)acrilato incluem um grupo derivado de isocianato e um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono.

[0044] Outros monômeros que poderiam ser copolimerizados com os monômeros de (met)acrilato) incluem outros monômeros etilenicamente

insaturados como hidrocarbonetos olefínicos (incluindo isopreno, butadieno ou cloropreno), haleto de vinila, haleto de alila ou haleto de vinilideno (incluindo cloreto de vinilideno ou cloreto de vinila), estireno e seus derivados, ésteres vinílicos (como acetato de vinila), ésteres alílicos (incluindo acetato de alila), éteres alquilvinílicos, ou éteres alquilalílicos (incluindo éter octadecilvinílico), nitrilas (incluindo acrilonitrila), ésteres de maleato ou de itaconato (incluindo itaconato de dioctadecila) e (met)acrilamidas (incluindo octadecilacrilamida). Monômeros com um grupo hidrocarboneto que tem menos do que 16 átomos de carbono incluem (met)acrilato de metila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de etil hexila, (met)acrilato de dodecila, bem como muitos outros conhecidos pelos versados na técnica.

[0045] Em certas modalidades, os monômeros de (met)acrilato preferenciais (para a produção de um oligômero funcionalizado, que é, então, usado para produzir um oligômero contendo isocianato) têm a seguinte fórmula:

R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula I)

em que: R^1 compreende um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono ou até 30 átomos de carbono); e R^2 é H ou CH_3. Exemplos de grupos R^1 incluem um grupo hidrocarboneto que pode ser mais especificamente descrito por referência a compostos das seguintes fórmulas: II, III e IV. Além disso, R^1 pode ser um grupo hidrocarboneto, como um grupo octadecila (C18), um grupo beeníla (C22) ou um grupo 2 - tetradeciloctadecila (C32).

[0046] Em certas modalidades, o monômero de (met)acrilato da fórmula I é selecionado de um ou mais monômeros de (met)acrilato das seguintes fórmulas:

R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula II);

R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula III); ou

R^5-X^2-C(O)NH-Q_1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula IV).

[0047] Nas fórmulas II, III e IV, cada R^2 é independentemente H

ou CH_3.

[0048] Nas Fórmulas II, III e IV, R^3, R^4 e R^5 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono (em certas modalidades, até 60 átomos de carbono ou até 30 átomos de carbono). Exemplos de tais grupos hidrocarbonetos incluem um grupo hexadecila (C16), um grupo octadecila (C18), um grupo araquidila (C20), um grupo beenila (C22), um grupo lignocerila (C24), um grupo cerila (C26), um grupo montanila (C28), um grupo miricila (C30), um grupo 2-docecil-hexadecila (C28 ramificado), um grupo 2-tetradeciloctadecila (C32 ramificado) e grupos alquila de cadeia longa linear de 30 a 60 átomos de carbono (disponíveis sob a marca UNILIN). Em certas modalidades, R^4 e R^5 podem ser ramificados.

[0049] Nas Fórmulas II, III e IV, L^1, L^2 e L^3 são, independentemente, um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada que tem de 2 a 10 átomos de carbono, um grupo arileno (em certas modalidades, um grupo arileno que tem de 5 a 12 átomos de carbono), ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de tais grupos alquilenos incluem $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ e similares. Exemplos de tais grupos arilenos incluem fenila, naftila e similares. Exemplos de combinações de grupos alquileno e arileno incluem benzila, etilfenila e similares. Em certas modalidades, L^1, L^2 e L^3 são, independentemente, um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada que tem de 2 a 10 átomos de carbono.

[0050] Nas Fórmulas II, III e VII, X^1 e X^2 são, independentemente, S, -NH, $-N(R^6)$ ou O, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbonetos R^6 incluem grupos alquila como metila, etila, decila, octadecila e similares.

[0051] Na Fórmula IV, Q^1 é um resíduo de isocianato divalente (isto é, um di-isocianato alifático ou aromático sem os 2 grupos funcionais isocianato). Exemplos de resíduos de isocianato divalentes incluem 2,4-

toluenila e 4,4’-metilenobis(fenila).

[0052] Observa-se que monômeros de (met)acrilato das fórmulas II, III e IV, são modalidades mais específicas de monômeros de (met)acrilato da Fórmula I. Ou seja, monômeros de (met)acrilato da fórmula II estão dentro do escopo da fórmula I, em que R^1 da fórmula I é R^3-NHC(O)O-L^1-. Os monômeros de (met)acrilato de fórmula III estão dentro do escopo da fórmula I, em que R^1 da fórmula I é R^4-X^1-C(O)NH-L^2. Os monômeros de (met)acrilato da fórmula IV estão dentro do escopo da fórmula I, em que R^1 é R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-.

[0053] Exemplos de monômeros de (met)acrilato da fórmula I incluem aqueles das fórmulas II, III e IV, bem como acrilato de octadecila, metacrilato de octadecila, acrilato de beenila, metacrilato de beenila, 2-acrilato de tetradeciloctadecila, 2-metacrilato de tetradeciloctadecila e similares.

[0054] Exemplos de monômeros de (met)acrilato adequados da Fórmula II incluem o produto de reação de isocianato de estearila com (met)acrilato de 2-hidroxietila (por exemplo, $C_{18}H_{37}$-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2), o produto de reação de isocianato de estearila com (met)acrilato de 3-hidroxipropila e o produto de reação de isocianato de estearila com (met)acrilato de 4-hidroxibutila.

[0055] Exemplos de monômeros de (met)acrilato de fórmula III incluem o produto de reação de (met)acrilato de isocianatoetila com álcool estearílico, o produto de reação de (met)acrilato de isocianatoetila álcool beenílico e o produto de reação de (met)acrilato de isocianatoetila com 2-tetradeciloctadecanol.

[0056] Exemplos de monômeros de (met)acrilato adequados de Fórmula IV incluem o produto de reação de 2,4'-di-isocianato de tolueno (TDI) com álcool estearílico e (met)acrilato de 2-hidroxietila, o produto de reação de TDI com álcool estearílico e (met)acrilato de 3-hidroxipropila, o produto de reação de TDI com álcool estearílico e (met)acrilato de 4-hidroxibutila, o produto de reação de TDI com álcool beenílico e (met)acrilato de 2-hidroxietila e similares.

[0057] Técnicas e condições para a produção de monômeros de (met)acrilato aqui descritos seriam bem conhecidas por uma pessoa versada na técnica. Por exemplo, um reagente monômero de (met)acrilato adequado (por exemplo, acrilato de hidroxietila) e um reagente isocianato (por exemplo, isocianato de estearila) podem ser combinados com ou sem um catalisador adequado.

[0058] Um catalisador em uma quantidade apropriada (por exemplo, 500 ppm) pode ser usado, mas não é obrigatório (particularmente se temperaturas mais altas são utilizadas). Exemplos de catalisadores incluem dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) e neodecanoato de bismuto (por exemplo, neodecanoato de bismuto (III) "Shepherd Bicat 8108M", neodecanoato de bismuto (III) "ABCR", grau supercondutor, cerca de 60% em ácido neodecanoico (15% a 20% de Bi), ou neodecanoato de bismuto (III) "Strem Chemicals", grau supercondutor, cerca de 60% em ácido neodecanoico (15% a 20% de Bi)).

[0059] A reação para formar um (met)acrilato com um grupo derivado de isocianato pode ser, tipicamente, realizada em uma faixa de temperatura de 40°C a 100°C, de 70°C a 100°C ou de 75°C a 95°C, de preferência, sob condições secas (por exemplo, ar seco). Se nenhum catalisador é usado, uma temperatura de reação de 70°C a 100°C é preferencial. Tipicamente, a reação é realizada durante 1 a 24 horas, ou durante 4 a 15 horas.

[0060] Para evitar a polimerização de radical indesejada durante a síntese, um estabilizante em uma quantidade adequada (por exemplo, 50 a 500 partes por milhão (ppm)), como 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-tolueno (BHT), 4-metoxifenol (MOP), ou hidroquinona (HQ) pode ser usado, mas não é obrigatório.

[0061] Tais monômeros de (met)acrilato podem ser usados em uma primeira etapa para produzir oligômeros funcionalizados (isto é, oligômeros que contêm um grupo funcional capaz de reagir com um isocianato) através de uma oligomerização de radical livre.

[0062] A oligomerização do radical livre é, tipicamente, realizada

na presença de agentes de transferência de cadeia mono- ou bifuncionais hidróxil- ou amino-funcionalizados, a fim de se preparar oligômeros mono- ou bifuncionalizados respectivamente. Exemplos de agentes de transferência de cadeia monofuncional incluem 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol e 2-mercapto-etilamina. Um agente de transferência de cadeia monofuncional particularmente adequado é o 2-mercaptoetanol. Exemplos de agentes de transferência de cadeia bifuncional incluem aqueles que têm dois grupos hidroxila ou amino ou um grupo hidroxila e um grupo amino. Um exemplo adequado de um agente de transferência de cadeia bifuncional é o 3-mercapto-1,2-propanodiol (tioglicerol).

[0063] Em certas modalidades, o agente de transferência de cadeia é um mercaptano, que é funcionalizado com ao menos um grupo reativo a isocianato. Em certas modalidades, o agente de transferência de cadeia é um mercaptano, que é funcionalizado com ao menos um grupo álcool ou amina. Em certas modalidades, o agente de transferência de cadeia é um mercaptano que não é funcionalizado.

[0064] Em certas modalidades, são usados mercaptanos não funcionais, isto é, mercaptanos que não contêm um grupo reativo a isocianato adicional (por exemplo, um grupo hidroxila). Para produzir um oligômero funcionalizado com tais mercaptanos, o mercaptano não funcional é reagido com uma mistura de (met)acrilatos, sendo que ao menos um (met)acrilato tem um grupo funcional capaz de reagir com um grupo isocianato. Exemplos de mercaptanos não funcionalizados incluem octilmercaptano, dodecilmercaptano, octadecilmercaptopropionato e octadecilmercaptano. Exemplos de (met)acrilato funcionalizado capaz de ser submetido a uma reação com um grupo isocianato são (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de 3-hidroxipropila e (met)acrilato de 4-hidroxibutila.

[0065] A fim de se preparar o oligômero funcionalizado, um iniciador

de radicais livres pode ser usado para iniciar a oligomerização. Os iniciadores de radical livre incluem aqueles conhecidos na técnica e incluem, em particular, compostos azo, como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) e 2,2'-azobis(2-cianopentano), e similares, hidroperóxidos como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butila e hidroperóxido de t-amila, peroxiésteres como perbenzoato de t-butila e peroxiftalato de di-t-butila, peróxidos de diacila como peróxido de benzoíla e peróxido de lauroíla e similares.

[0066] A reação de oligomerização para formar um oligômero funcionalizado pode ser executada em uma ampla variedade de solventes adequados para reações de radical livre orgânicas. Solventes particularmente adequados são solventes que não interferem com as reações de isocianato nas etapas subsequentes para formar a policarbodiimida. Os reagentes podem estar presentes no solvente em qualquer concentração adequada, por exemplo, de cerca de 5 por cento a cerca de 90 por cento em peso, com base no peso total da mistura de reação. Exemplos de solventes adequados incluem hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos (por exemplo, hexano, heptano e ciclo-hexano), éteres (por exemplo, éter dietílico, glima, diglima e éter di-isopropílico), ésteres (como por exemplo, acetato de etila e acetato de butila), cetonas (por exemplo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona) e misturas dos mesmos.

[0067] A reação de oligomerização para formar um oligômero funcionalizado (ou seja, reativo a isocianato) pode ser realizada a uma temperatura adequada para conduzir uma reação de oligomerização de radical livre. Temperaturas e solventes específicos para uso podem ser facilmente selecionados por aquelas pessoas versadas na técnica com base em considerações como a solubilidade dos reagentes, a temperatura necessária para o uso de um iniciador específico, o peso molecular desejado e similares. Embora não seja prático enumerar uma temperatura específica adequada para todos os iniciadores e todos os solventes, temperaturas geralmente adequadas

estão na faixa de 30°C e 150°C. Em certas modalidades, a temperatura é 55°C e 90°C, ou 75°C e 80°C. Os tempos de reação estão, tipicamente, dentro de 1 a 24 horas, e, com frequência, dentro de 4 a 15 horas.

[0068] Em certas modalidades, o oligômero é produzido pela oligomerização de um mercaptano com um monômero de (met)acrilato que compreende um grupo derivado de isocianato (por exemplo, um grupo uretano ou um grupo ureia) e um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em algumas modalidades, até 60 átomos de carbono), sendo que a razão molar do mercaptano com o (met)acrilato é 1:4 a 1:20, ou uma razão molar do mercaptano com o (met)acrilato é 1:8 a 1:16.

[0069] Em certas modalidades, o oligômero tem ao menos uma das seguintes fórmulas:

$$Y^1\text{-}[R^1\text{-}NH\text{-}C(O)O\text{-}L^1\text{-}OC(O)C(R^2)\text{-}CH_2]_m\text{-}S\text{-}R^7\text{-}(T^1)_p \text{ (Fórmula V);}$$

$$Y^2\text{-}[R^3\text{-}X^1\text{-}C(O)NH\text{-}L^2\text{-}OC(O)C(R^4)CH_2]_m\text{-}S\text{-}R^8\text{-}(T^2)_p \text{ (Fórmula VI); ou}$$

$$Y^3\text{-}[R^5\text{-}X^2\text{-}C(O)NH\text{-}Q\text{-}NH\text{-}C(O)O\text{-}L^3\text{-}OC(O)C(R^6)CH_2]_m\text{-}S\text{-}R^9\text{-}(T^3)_p \text{ (Fórmula VII);}$$

[0070] Nas Fórmulas V, VI e VII, Y^1, Y^2 e Y^3, respectivamente, são, independentemente, H ou um resíduo de iniciador. O resíduo do iniciador pode ser o resíduo de um iniciador de radical livre, como compostos azo, como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), 2,2'-azobisisobutiro-nitrila (AIBN) e 2,2'-azobis(2-cianopentano) e similares, hidroperóxidos como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butila e hidroperóxido de t-amila, peroxiésteres como perbenzoato de t-butila e peroxiftalato de di-t-butila, peróxidos de diacila como peróxido de benzoíla e peróxido de lauroíla. Por exemplo, se o iniciador de radical livre usado para a produção dos oligômeros for 2, 2'-azobis(2-metilbutironitrila) (iniciador V-59), que tem a seguinte estrutura: $H_3CH_2C\text{-}C(CH_3)(CN)\text{-}N{=}N\text{-}C(CH_3)(CN)\text{-}CH_2CH_3$, acredita-se que o resíduo seja $-C(CH_3)(CN)\text{-}CH_2CH_3$, embora possa haver outros fragmentos do iniciador formando o resíduo.

[0071] Nas Fórmulas V, VI e VII, R^1, R^3 e R^5, respectivamente,

são, independentemente, um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em algumas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou, em algumas modalidades, até 30 átomos de carbono), conforme descrito acima nas Fórmulas I, II, III e IV.

[0072] Nas Fórmulas V, VI e VII, R^2, R^4 e R^6, respectivamente, são, independentemente, H ou CH_3.

[0073] Nas Fórmulas V, VI e VII, L^1, L^2 e L^3, respectivamente, são, independentemente, um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada que tem de 2 a 10 átomos de carbono, um grupo arileno (em certas modalidades, um grupo arileno que tem de 5 a 12 átomos de carbono), ou uma combinação dos mesmos, conforme descrito acima nas Fórmulas I, II, III e IV.

[0074] Nas Fórmulas VI e VII, X^1 e X^2 são, independentemente, O, S, -NH ou -N(R^{10}), em que R^{10} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono, conforme descrito acima nas Fórmulas III e IV.

[0075] Na Fórmula VII, Q é um resíduo de isocianato divalente, conforme descrito acima na Fórmula IV.

[0076] Nas Fórmulas V, VI e VII, cada m é independentemente um número inteiro de 2 a 20. Em algumas modalidades, m é um número inteiro 4 a 20.

[0077] Nas Fórmulas V, VI e VII, R^7, R^8 e R^9 são, independentemente, um grupo de ligação divalente ou trivalente tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

[0078] Nas fórmulas V, VI e VII, T^1, T^2 e T^3 são, independentemente, –OH, $–NH_2$ ou –NH(R^{11}), em que R^{11} é H, um grupo hidrocarboneto (em determinadas modalidades, um grupo alquila) tendo 1 a 10 átomos de carbono.

[0079] Nas Fórmulas V, VI e VII, cada p é independentemente 1 ou 2.

[0080] Nas Fórmulas V, VI e VII, S é enxofre.

[0081] Em certas modalidades, o oligômero tem ao menos uma

das seguintes fórmulas:

Y^1-[$C_{18}H_{37}$-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]$_m$-S-CH_2CH_2-OH (Fórmula Va);

Y^2-[$C_{18}H_{37}$-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]$_m$-S-CH_2CH_2-OH (Fórmula VIa); ou

Y^3-[$C_{18}H_{37}$-OC(O)NH-C_7H_6-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]$_m$-S-CH_2CH_2-OH (Fórmula VIIa).

[0082] Nas Fórmulas Va, VIa e VIIa, Y^1, Y^2 e Y^3 são, independentemente, um resíduo do iniciador, como descrito acima.

[0083] Nas Fórmulas Va, VIa e VIIa, cada m é independentemente um número inteiro de 4 a 20; e

[0084] Nas Fórmulas Va, VIa e VIIa, S é enxofre.

[0085] Os compostos da Fórmula Va estão dentro do escopo dos compostos da Fórmula V. Os compostos da Fórmula VIa estão dentro do escopo dos compostos da Fórmula VI. Os compostos da Fórmula VIIa estão dentro do escopo dos compostos da Fórmula VII.

REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO OLIGÔMERO FUNCIONALIZADO PARA FORMAR OLIGÔMEROS CONTENDO ISOCIANATO

[0086] Em uma segunda etapa, um oligômero contendo isocianato (isto é, um oligômero de isocianato que tem ao menos um grupo terminal isocianato) é preparado por uma reação de condensação do oligômero funcionalizado (isto é, reativo a isocianato) com um excesso de um poli-isocianato. Poli-isocianatos podem ser isocianatos bifuncionais, trifuncionais ou superior. Poli-isocianatos também podem incluir compostos poliméricos com 4 ou mais isocianatos ou compostos não-poliméricos com 4 ou mais isocianatos. O produto de reação de tal reação de condensação é, tipicamente, uma mistura de oligômeros contendo isocianato.

[0087] Exemplos de di-isocianatos incluem 4,4'-di-isocianato de metilenodifenila (MDI), 2,4-di-isocianato de tolueno, 2,6-di-isocianato de tolueno, di-isocianato de o, m, e p-xilileno, éter 4,4'-di-isocianatodifenila, 3,3'-dicloro-4,4'-di-isocianatodifenilmetano, 4,4'-di-isocianato de difenila, 4,4'-di-

isocianatodibenzila, 3,3'-dimetoxi-4,4'-di-isocianatodifenila, 3,3'-dimetil-4,4'-di-isocianatodifenila, 2,2'-dicloro-5,5'-dimetoxi-4,4'-di-isocianatodifenila, di-isocianato de 1,3-di-isocianatobenzeno, 1,2-di-isocianato de naftileno, 4-cloro-1-2-di-isocianato de naftileno, 1,3-di-isocianato de naftileno e 1,8-dinitro-2,7-di-isocianato de naftileno; di-isocianatos alicíclicos como 3-isocianato de isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo-hexila; 3-isocianato de isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo-hexila; di-isocianatos alifáticos, como 1,6-di-isocianato de hexametileno, 1,6-di-isocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno e 1,2-di-isocianato de etileno; di-isocianatos cíclicos como di-isocianato de isoforona (IPDI) e 4,4'-di-isocianato de diciclo-hexilmetano. Exemplos de tri-isocianatos incluem tri-isocianatos alifáticos como 1,3,6-tri-isocianato de hexametileno e tri-isocianatos aromáticos, como tri-(4-isocianatofenil)-metano. Exemplos de isocianatos poliméricos incluem o isocianato de polimetileno e polifenila (PAPI).

[0088] Isocianatos particularmente adequados são isocianatos aromáticos incluindo MDI e PAPI. Di-isocianatos particularmente adequados são isocianatos aromáticos, incluindo MDI.

[0089] Em determinadas modalidades, em adição ao oligômero funcionalizado (reativo a isocianato), ao menos um composto reativo a isocianato adicional pode ser usado na produção dos oligômeros contendo isocianato. Em certas modalidades, até 50% em peso (% em peso), ou até 30% em peso, ou até 20% em peso, com base no peso dos reagentes sólidos, de tais compostos reativos a isocianato pode ser usado na produção dos oligômeros contendo isocianato e policarbodiimidas resultantes.

[0090] Tais compostos reativos a isocianato adicionais podem incluir: um grupo hidrocarboneto tendo de 2 a 60 átomos de carbono; um segmento de polidimetilsiloxano tendo um peso molecular ponderal médio de ao menos 200; um grupo polioxialquileno divalente que compreende a 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno, sendo que o óxido de alquileno

tem 2 a 10 átomos de carbono; ou uma combinação dos mesmos.

[0091] Tais compostos reativos a isocianato adicionais são tipicamente compostos que contém um ou dois grupos reativos a isocianato e incluem álcoois, tióis e aminas, mono, di, tri e polifuncionais. Os compostos reativos a isocianato são não fluorados. Um único composto ou uma mistura de diferentes compostos pode ser usada.

[0092] Exemplos incluem alcanóis, como metanol, etanol, álcool n-propílico, álcool isopropílico, álcool n-butílico, álcool isobutílico, álcool t-butílico, álcool n-amílico, álcool t-amílico, 2-etilhexanol, glicidol, álcool (iso)estearílico, álcool beenílico, alcanóis de cadeia longa ramificados, como álcoois de Guerbet (2-alquil alcanóis que têm cadeias de alquila de C-14 a C-32, disponíveis junto à Sasol, Alemanha), álcoois que compreendem grupos poli(oxialquileno), como éter metílico ou etílico de polietilenoglicol, éter metílico ou etílico terminados em hidroxila de copolímero aleatório ou em bloco de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e álcoois contendo grupo polissiloxano (por exemplo, polidimetilsiloxano). Os exemplos adicionais incluem dióis, como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1-10-decanodiol, 4,4'-isopropilidenodifenol (bisfenol A), glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol; poliéster dióis, como policaprolactona diol, dióis de ácido graxo de dímero e poli(oxi)alquilenodióis com um grupo oxialquileno tendo 2 a 4 átomos de carbono, como -$OCH_2\,CH_2$-, -$O(CH_2)_4$-, -$OCH_2\,CH_2\,CH_2$-, -$OCH(CH_3)CH_2$- e -$OCH(CH_3)CH(CH_3)$- (as unidades de oxialquileno no dito poli(oxialquileno) podem ser iguais, como em polipropilenoglicol, ou presentes como uma mistura) e éster dióis, como monoestearato de glicerol e dióis contendo polissiloxano (por exemplo, contendo polidimetilsiloxano).

[0093] Compostos reativos a isocianato adicionais adequados incluem compostos contendo amino, como octadecilamina, di(octadecil)amina, 1,6-hexametilenodiamina, poli(óxido de etileno) ou óxido de propileno

terminados em amino ou copolímeros dos mesmos, éteres metílicos ou etílicos terminados em amino de poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno) ou copolímeros dos mesmos e polissiloxanos terminados em grupo amino, por exemplo, polidimetilsiloxanos.

[0094] Adicionalmente, compostos reativos a isocianato adequados incluem compostos contendo tiol, como octadecilmercaptano, dodecilmercaptano, octadecilmercaptopropionato, 1,4-butanoditiol e 1,6-hexanoditiol.

[0095] Em certas modalidades, o composto bifuncional reativo a isocianato tem a seguinte fórmula:

$$H\text{-}X^3\text{-}(CH_2)_r\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_s\text{-}X^4\text{-}H \quad \text{(Fórmula VIII)}$$

[0096] Nas Fórmulas VIII, X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{10}) ou O, em que R^{10} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbonetos R^{10} incluem grupos alquila como metila, etila, decila, octadecila e similares.

[0097] Na Fórmula VIII, r e s são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em certas modalidades, 1 a 10).

[0098] Na Fórmula VIII, o é 0 ou 1.

[0099] Na Fórmula VIII, Z^1 é selecionado dentre: um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono; um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano; um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e uma combinação dos mesmos. Exemplos de grupos alquileno de cadeia reta ou ramificada incluem -C_2H_4-, -C_3H_6-, -C_4H_8-, e similares. Exemplos de grupos polidimetilsiloxano divalentes incluem -$CH_2CH_2CH_2(Si(CH_3)_2O)_q$-$CH_2CH_2CH_2$-, em que q é um número inteiro de 2 a 100. Exemplos de grupos de óxido de alquileno divalentes incluem -$(CH_2CH_2O)_q$-, em que q é um número inteiro de 2 a 100.

[0100] Exemplos de compostos da Fórmula VIII incluem etilenoglicol, 1,10-decanodiol, 1,6-hexametilenodiamina, polietilenoglicóis com peso molecular de 200 a 1.000 e similares.

[0101] Os compostos reativos a isocianato podem ser usados sozinhos ou em combinação.

[0102] Alternativamente, os compostos reativos a isocianato, como os compostos bifuncionais de fórmula VIII podem ser consumidos em uma mistura de reação de carbodimidization (etapa 3, discutida abaixo).

[0103] Essa segunda etapa de formação do oligômero contendo isocianato através de uma reação de condensação pode ser realizada sob condições convencionais bem-conhecidas das pessoas versadas na técnica. Em certas modalidades, a reação de condensação é executada sob condições secas em um solvente polar como acetato de etila, acetona, cetona isobutílica e metílica, e similares. As temperaturas de reação adequadas serão facilmente determinadas pelos versados na técnica com base nos reagentes, solventes e catalisadores em particular sendo usados. Embora não seja prático enumerar temperaturas específicas adequadas para todas as situações, as temperaturas geralmente adequadas estão entre a temperatura ambiente e 120°C.

[0104] Em certas modalidades, a reação de condensação é executada sem catalisador presente. Em certas modalidades, a reação de condensação é executada com catalisador presente; esses catalisadores são bem conhecidos das pessoas versadas na técnica e incluem, por exemplo, catalisadores de estanho, como base de dilaurato de dibutilestanho ou octoato de estanho.

[0105] Em certas modalidades, o peso molecular ponderal médio dos oligômeros funcionalizados (e dos oligômeros contendo isocianato resultantes) pode ser de ao menos 600, ou ao menos 1.500 ou ao menos 2.000 Daltons.

[0106] Em certas modalidades, o peso molecular ponderal médio dos oligômeros funcionalizados (e dos oligômeros contendo isocianato

resultantes) pode ser de até 50.000, ou até 30.000, ou até 10.000 Daltons.

REAÇÃO DE CARBODIIMIDIZAÇÃO DE OLIGÔMEROS CONTENDO ISOCIANATO

[0107] Os compostos de policarbodiimida da presente revelação podem ser formados por uma reação de condensação dos oligômeros que têm pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, na presença de um catalisador adequado.

[0108] Exemplos representativos de catalisadores adequados são descritos, por exemplo, na patente U.S. n° 2.941.988, patente U.S. n° 3.862.989 e na patente U.S. n° 3.896.251. Exemplos incluem 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido (MPPO),1-etil-3-fosfolina, 1-etil-3-metil-3-fosfolina-1-óxido, 1-etil-3-metil-3-fosfolina-1-sulfureto, 1-etil-3-metil-fosfolidina, 1-etil-3-metil-fosfolidina-1-óxido, 3-metil-1-fenil-3-fosfolina-1-óxido e alquila de terpeno bicíclico ou óxido de aril fosfina hidrocarbila, ou óxido de fenil fosfina canfeno.

[0109] A quantidade em particular de catalisador usada dependerá muito da reatividade do próprio catalisador e do isocianato. Uma faixa de concentração de 0,05 a cerca de 5 partes de catalisador por 100 partes de um oligômero que tem pelo menos um grupo isocianato é geralmente adequada.

[0110] Em certas modalidades, em adição aos oligômeros contendo isocianato (aqueles que incluem pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das unidades de repetição inclui pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono), a mistura de reação de carbodiimidização pode incluir, também, compostos de isocianato adicionais além do oligômero contendo isocianato. Estes compostos de isocianato adicionais incluem mono-isocianatos bem como di -, tri - ou poli-isocianatos, como aqueles descritos acima, incluindo, por exemplo, MDI e PAPI.

[0111] Em certas modalidades, até 90 por cento em peso (% em peso) e até 70% em peso, ou até 50% em peso, ou até 30% em peso, ou até 20%

em peso, com base no peso dos reagentes sólidos, desses compostos de isocianato adicionais podem ser usados na produção das policarbodiimidas.

[0112] Essa terceira etapa de carbodiimidização pode ser executada sob condições convencionais bem conhecidas pelas pessoas versadas na técnica. Em certas modalidades, a reação de carbodiimidização é executada sob condições secas em um solvente polar como acetato de etila, acetona, cetona isobutílica e metílica e similares. As temperaturas de reação adequadas serão facilmente determinadas pelos versados na técnica com base nos reagentes, solventes e catalisadores em particular sendo usados. Apesar de não ser prático enumerar temperaturas particulares apropriadas para todas as situações, geralmente, as temperaturas apropriadas são de 70°C a 100°C. Em certas modalidades, a reação é realizada a uma temperatura de 75°C a 95°C.

[0113] Em uma modalidade do processo de três etapas, as etapas 2 e 3 são realizadas ao mesmo tempo. Ou seja, a reação de condensação (etapa 2) e reação carbodiimida (etapa 3) são realizadas ao mesmo tempo.

[0114] Em certas modalidades, um composto de policarbodiimida tem a seguinte fórmula:

Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))$_r$-(Z^2)$_q$-A^2-NHC(O)-X^6)$_p$-Q^3 (Fórmula IX).

[0115] Na fórmula IX, X^5 e X^6 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (por exemplo, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Em certas modalidades da fórmula IX, X^5 e X^6 são, independentemente, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (por exemplo, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos alquila R^{11} incluem metila, etila, octila e octadecila. Em certas modalidades da fórmula IX, X^5 e X^6 são, ambos, O (oxigênio).

[0116] Na fórmula IX, A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico obtido pela remoção de grupos isocianatos do mesmo. Exemplos desses di-isocianatos incluem 4,4'-metilenobis(fenil

isocianato), polifenilisocianato de polimetileno ou 2,4-di-isocianato de tolueno. Em certas modalidades da fórmula IX, A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico selecionado dentre 4,4' - metilenobis(fenil isocianato), polifenilisocianato de polimetileno e uma mistura dos mesmos. Neste contexto, um "resíduo" é obtido pela remoção dos grupos isocianatos dos compostos de di-isocianato orgânicos. Em certas modalidades da fórmula IX, A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos da mesma.

[0117] Na Fórmula IX, q = 0 ou 1. Em algumas modalidades, q é 0.

[0118] Na fórmula IX, p é um número inteiro de 1 a 10. Em algumas modalidades, p é 1.

[0119] Na fórmula IX, r é um número inteiro de 1 a 20. Em algumas modalidades da fórmula, r é um número inteiro de 2 a 10. Em algumas modalidades, r é um número inteiro de 4 a 10.

[0120] Na Fórmula IX, Z^2 é um grupo divalente da fórmula:

$$-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4- \text{ (Fórmula X).}$$

[0121] Na fórmula X, (que é o grupo Z^2 divalente da fórmula IX) X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (por exemplo, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos alquila R^{11} incluem metila, etila, octila e octadecila.

[0122] Na Fórmula X (que é o grupo Z^2 divalente da fórmula IX), m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em certas modalidades, 1 a 10).

[0123] Na Fórmula X (que é o grupo Z^2 divalente da fórmula IX), o é 0 ou 1.

[0124] Na Fórmula X (que é o grupo Z^2 divalente da fórmula IX), Z^1 é selecionado a partir de: um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono; um grupo polidimetilsiloxano divalente

compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano; um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e uma combinação dos mesmos.

[0125] Na fórmula IX, Q^2 e Q^3 são, independentemente, selecionados dentre: um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono ou até 30 átomos de carbono); e um grupo tendo a fórmula:

$$-(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

com a condição de que Q^2 e Q^3 não podem ser, ambos, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono.

[0126] Em determinadas modalidades da fórmula IX, Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono ou até 30 átomos de carbono). Exemplos de tais grupos hidrocarbonetos adequados incluem um grupo octadecila (C18), um grupo araquidila (C20), um grupo beenila (C22), um grupo lignocerila (C24), um grupo cerila (C26), um grupo montanila (C28), um grupo miricila (C30), um grupo 2-docecil-hexadecila (C28 ramificado), um grupo 2-tetradeciloctadecila (C32 ramificado), grupos alquila de cadeia longa linear de 30 a 60 átomos de carbono (disponíveis sob a marca UNILIN). Em certas modalidades, esses grupos hidrocarbonetos são selecionados dentre um grupo octadecila, um grupo beeníla e um grupo 2 - tetradeciloctadecila.

[0127] Em certas modalidades de compostos de fórmula IX, Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo tendo a fórmula $-(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U$ (Fórmula XI).

[0128] Na Fórmula XI, (que é um dos grupos Q^2 e/ou Q^3 da fórmula IX), "a" é um número inteiro de 1 a 10. Em certas modalidades, o valor de "a" é 2.

[0129] Na Fórmula XI, (que é um dos grupos Q^2 e/ou Q^3 da fórmula IX), S é enxofre.

[0130] Na Fórmula XI, (que é um dos grupos Q^2 e/ou Q^3 da fórmula

IX), U é selecionado dentre: um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo uretano, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo ureia, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e uma combinação dos mesmos.

[0131] Na fórmula XI (que é um dos grupos Q^2 e/ou Q^3 da fórmula IX), U é um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros selecionados dentre: (met)acrilato de octadecila; (met)acrilato de beenila; um (met)acrilato que tem até 30 átomos de carbono em uma cadeia de hidrocarboneto; o produto de reação do isocianato de octadecila com (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianatoetila; o produto de reação de álcool beenílico com (met)acrilato de 2-isocianatoetila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação

de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; e uma combinação dos mesmos.

[0132] Na fórmula XI (que é um dentre os grupos Q^2 e/ou Q^3 da fórmula IX), U é um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros selecionadas dentre (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de beeníla, (met)acrilato de 2-tetradecilocatadecila e uma combinação dos mesmos.

[0133] Em determinadas modalidades, U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição de acrilato de octadecila.

[0134] Em determinadas modalidades, U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição do produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila.

[0135] Em certas modalidades, um composto de policarbodiimida de Fórmula IX pode ser usado em uma composição ou método de tratamento, em que: X^5 e X^6 são, cada um, O; A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo; q = 0; p é 1; r é um número inteiro de 4 a 10; e Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula $(CH_2)_a$ -S-U (Fórmula XI), em que a é 2, S é enxofre e U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição de acrilato de octadecila.

[0136] Em certas modalidades, um composto de policarbodiimida de Fórmula IX pode ser usado em uma composição ou método de tratamento, em que: X^5 e X^6 são, cada um, O; A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo; q = 0; p é 1; r é um número inteiro de 4 a 10; e Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula $(CH_2)_a$-S-U (Fórmula XI), em que a é 2, S é enxofre e U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição do produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila.

[0137] Exemplos específicos de compostos da fórmula IX podem

ser derivados de uma reação de carbodiimidização de um oligômero que inclui pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das unidades de repetição inclui pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono. Tal oligômero com grupos terminais isocianato pode ser produzido a partir de um di-isocianato e um oligômero de acrilato na presença de um catalisador que causa carbodiimidização subsequente. Em tais exemplos, o oligômero que inclui pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição é formado na mistura de reação sem ser isolado (isto é, é formado *in situ*).

[0138] Por exemplo, um composto de policarbodiimida pode ser derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) (MDI) e um oligômero de acrilato funcionalizado. Tal isocianato e oligômero de acrilato funcionalizado podem estar presentes na mistura de reação em uma razão molar de 2:1 a 10:1. Os exemplos disso são descritos nos Exemplos 1, 2 e 6 da seção de Exemplos.

[0139] Exemplos de oligômeros de acrilato funcionalizado usados para produzir o oligômero contendo isocianato incluem aqueles produzidos, por exemplo, por reação de uma mistura de reação de oligomerização que compreende: (1) mercaptoetanol e acrilato de octadecila em uma razão molar de 1:4 a 1:20 (essa reação é exemplificada pelo exemplo 1 na seção de exemplos); (2) mercaptoetanol e um produto de reação de isocianato de octadecila (isto é, isocianato de estearila) com (met)acrilato de 2-hidroxietil, em que o mercaptoetanol e o produto de reação (por exemplo, $C_{18}H_{37}$-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2) são reagidos em uma razão molar de 1:4 a 1:20 (essa reação é exemplificada no exemplo 2 na seção de exemplos); e (3) mercaptoetanol e um produto de reação de octadecanol (isto é, álcool estearílico) com (met)acrilato de 2-isocianato etila, em que o mercaptoetanol e o produto de reação (um

monômero de fórmula III, R^4-X^1-C(O)NH-L^2- OC(O)C(R^2)=CH_2, em que R^4 é estearila, X^1 = O, L^2 = etila, R^2 = H) são reagidos em uma razão molar de 1:4 a 1:20 (essa reação é exemplificada no exemplo 6 na seção de exemplos).

COMPOSIÇÕES PARA TRATAMENTO

[0140] Uma composição para tratamento que inclui um ou mais compostos de policarbodiimida e, opcionalmente, uma ou mais ceras de parafina, é preferencialmente usada como uma composição aquosa, em particular, uma dispersão aquosa em água.

[0141] Após a conclusão da reação de carbodiimidização, a mistura reacional final pode ser dispersada em água usando um tensoativo ou uma mistura de tensoativos em uma quantidade suficiente para estabilizar a dispersão. A policarbodiimida, ou mistura da mesma, é geralmente transformada em solução em um solvente. A policarbodiimida resultante, ou mistura da mesma, é, então, dispersada em água através de misturação e homogeneização vigorosas com o auxílio de um tensoativo ou emulsificante e homogeneização subsequente, por exemplo, por um homogeneizador Manton Gaulin ou um homogeneizador de ultrassom. Uma dispersão isenta de solvente orgânico pode ser obtida por destilação subsequente do solvente.

[0142] Uma dispersão típica conterá água em uma quantidade de 70 a 20.000 partes em peso com base em 100 partes em peso de compostos de carbodiimida ou mistura de compostos de carbodiimida. O tensoativo ou a mistura de tensoativos está preferivelmente presente em uma quantidade de 1 a 25 partes em peso, ou de 5 a 15 partes em peso, com base em 100 partes em peso de compostos de carbodiimida ou de mistura de compostos de carbodiimida.

[0143] Composições para tratamento da presente revelação podem incluir tensoativos (isto é, emulsificantes) catiônicos, não iônicos, aniônicos, e/ou zwiteriônicos (isto é, anfotéricos) convencionais. Uma mistura de tensoativos pode ser usada, por exemplo, contendo tensoativos não iônicos

e iônicos. Os tensoativos não iônicos adequados podem ter valores de EHL altos ou baixos, como TERGITOL's, TWEEN's e similares. Os tensoativos catiônicos adequados incluem sais de amônio mono ou bicaudais. Os tensoativos aniônicos adequados incluem compostos alifáticos carboxílicos e sulfônicos e seus sais, como dodecilbenzenossulfonato de sódio (disponível junto à Rhodia, França) e similares. Os tensoativos anfotéricos adequados incluem cocobetaínas, sulfobetaínas, óxidos de amina e similares.

[0144] Em certas modalidades, os tensoativos adequados para uso nas composições para tratamento da presente revelação são descritos na publicação internacional n° WO 2013/162704.

[0145] Vários métodos podem ser usados para a produção de composições para tratamento que incluem uma ou mais ceras de parafina e uma ou mais policarbodiimidas (PCDs) da presente descrição.

[0146] Em um método, uma cera de parafina é dissolvida em um solvente, ou mistura de solventes, para formar uma primeira solução (A). Um ou mais tensoativos são dissolvidos em água para formar uma segunda solução (B). As soluções A e B são, então, misturadas e emulsificadas em conjunto para formar uma emulsão de cera. Então, uma emulsão de cera é misturada com uma emulsão de PCD, formada conforme descrito acima, para formar a composição para tratamento final com uma ou mais ceras de parafina e uma ou mais PCDs. Em um segundo método, uma cera de parafina é dissolvida em um solvente, ou mistura de solventes, par formar uma primeira solução (A). Uma ou mais PCDs no solvente (ou solventes) em que (a solução C) foi preparada, são misturadas com a solução A para formar uma mistura à base de solvente (D). Um ou mais tensoativos são dissolvidos em água para formar uma solução (B). As soluções D e B são, então, misturadas e emulsificadas em conjunto para formar uma coemulsão de cera/PCD. Então, uma emulsão de cera é misturada com uma emulsão de PCD, formada conforme descrito acima, para formar a composição

para tratamento final com uma ou mais ceras de parafina e uma ou mais PCDs.

[0147] Também, as composições para tratamento da presente revelação podem incluir, adicionalmente, um ou mais dentre um solvente coalescente, um solvente anticongelante, um emulsificante ou um estabilizante contra um ou mais micro-organismos.

MODALIDADES EXEMPLIFICADORAS

[0148] A modalidade 1 é um método de tratamento de um substrato fibroso, o método compreendendo a aplicação de uma composição para tratamento isenta de flúor, em uma quantidade suficiente para tornar o substrato fibroso repelente à água (e, em certas modalidades, duravelmente repelente à água), sendo que a composição para tratamento compreende:

pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono) (em algumas modalidades, o oligômero é produzido a partir de pelo menos 70% em peso de monômeros de (met)acrilato que têm um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono, enquanto em certas modalidades, o oligômero é produzido a partir de somente monômeros de (met)acrilato que têm um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono).

[0149] A modalidade 2 é o método da modalidade 1, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição de ao menos um monômero de (met)acrilato, em que o monômero de (met)acrilato tem a seguinte fórmula:

$$R^1\text{-}OC(O)C(R^2)=CH_2 \text{ (Fórmula I)}$$

em que:

R^1 compreende um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

R^2 é H ou CH_3.

[0150] A modalidade 3 é o método da modalidade 2, em que o (met)acrilato da fórmula I é selecionado dentre um ou mais monômeros de (met)acrilato das seguintes fórmulas:

R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula II);

R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula III); ou

R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula IV);

em que:

cada R^2 é, independentemente, H ou CH_3;

R^3, R^4 e R^5 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto que tem de 16 a 60 átomos de carbono (em certas modalidades, R^4 e R^5 são ramificados);

L^1, L^2 e L^3 são, independentemente, um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada que tem de 2 a 10 átomos de carbono, um grupo arileno (em certas modalidades, um grupo arileno que tem de 5 a 12 átomos de carbono), ou uma combinação dos mesmos;

X^1 e X^2 são, independentemente, S, -NH, -N(R^6) ou O, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono; e

Q^1 é um resíduo de isocianato divalente.

[0151] A modalidade 4 é o método de qualquer uma das modalidades 1 a 3, em que a policarbodiimida é preparada adicionalmente a partir de uma mistura de reação (em uma mistura de reação de carbodimidization (etapa 3) ou uma mistura de reação de condensação (etapa 2)) que inclui pelo

menos um composto bifuncional reativo a isocianato que tem a seguinte fórmula:

$$H\text{-}X^3\text{-}(CH_2)_m\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_n\text{-}X^4\text{-}H \text{ (Fórmula VIII)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{10}) ou O, em que R^{10} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em certas modalidades, 1 a 10);

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos.

[0152] A modalidade 5 é o método de modalidade 1, que compreende a aplicação de uma composição isenta de flúor compreendendo pelo menos um composto de policarbodiimida da fórmula:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N{=}C{=}N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \text{ (Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0 ou 1;

p é um número inteiro de 1 a 10;

r é um número inteiro de 1 a 20;

Z^2 é um grupo divalente da fórmula:

$$X^3\text{-}(CH_2)_m\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_n\text{-}X^4\text{-}H \quad \text{(Fórmula X)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em certas modalidades, de 1 a 10);

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos;

Q^2 e Q^3 são, independentemente, selecionados dentre:

um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

um grupo tendo a fórmula:

$$-(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

em que:

a é um número inteiro de 1 a 10;

S é enxofre; e

U é selecionado dentre:

um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono);

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo uretano, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo ao menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono);

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo ureia, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

uma combinação dos mesmos;

com a condição de que Q^2 e Q^3 não podem ser, ambos, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono.

[0153] A modalidade 6 é o método de modalidade 5, em que X^5 e X^6 são, independentemente, - NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono.

[0154] A modalidade 7 é o método de modalidade 5 ou 6, em que A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto di-isocianato orgânico selecionado dentre: 4, 4'-metilenobis(fenil isocianato), polifenilisocianato de polimetileno e uma mistura dos mesmos.

[0155] A modalidade 8 é o método de qualquer uma das modalidades de 5 a 7, em que r é um número inteiro de 2 a 10.

[0156] A modalidade 9 é o método de qualquer uma das

modalidades 5 a 8, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono).

[0157] A modalidade 10 é o método da modalidade 9, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto selecionado a partir de um grupo octadecila, um grupo beeníla e um grupo 2 - tetradeciloctadecila.

[0158] A modalidade 11 é o método de qualquer uma das modalidades 5 a 8, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo tendo a fórmula - $(CH_2)_a$-S-U (Fórmula XI).

[0159] A modalidade 12 é o método da modalidade 11, em que U é um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros selecionados dentre: (met)acrilato de octadecila; (met)acrilato de beenila; um (met)acrilato que tem até 30 átomos de carbono em uma cadeia de hidrocarboneto; o produto de reação do isocianato de octadecila com (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila; o produto de reação de álcool beenílico com (met)acrilato de 2-isocianato etila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; e uma combinação dos mesmos.

[0160] A modalidade 13 é o método da modalidade 12, em que U é

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros selecionado dentre (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de beenila, (met)acrilato de 2-tetradeciloctadecila e uma combinação dos mesmos.

[0161] A modalidade 14 é o método de modalidade 5, que compreende aplicar uma composição isenta de flúor compreendendo pelo menos um composto de policarbodiimida da fórmula:

Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))$_r$-(Z^2)$_q$-A^2-NHC(O)-X^6)$_p$-Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0;

p é 1;

r é um número inteiro de 4 a 10;

Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula:

$(CH_2)_a$-S-U (Fórmula XI)

em que:

a é 2;

S é enxofre; e

U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição de acrilato de octadecila.

[0162] A modalidade 15 é o método de modalidade 5, que compreende aplicar uma composição isenta de flúor compreendendo pelo menos um composto de policarbodiimida da fórmula:

Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))^r-(Z^2)$_q$-A^2-NHC(O)-X^6)$_p$-Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de

fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0;

p é 1;

r é um número inteiro de 4 a 10;

Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula:

$(CH_2)_a$-S-U (Fórmula XI)

em que:

a é 2;

S é enxofre; e

U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição do produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila.

[0163] A Modalidade 16 consiste no método da modalidade 1, sendo que a composição para tratamento compreende:

pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4, 4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de reação de oligomerização compreendendo mercaptoetanol e acrilato de octadecila em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0164] A Modalidade 17 consiste no método da modalidade 1, sendo que a composição para tratamento compreende:

pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4, 4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de reação de oligomerização compreendendo mercaptoetanol isocianato de octadecila com (met)acrilato de 2-hidroxietila, em que o mercaptoetanol, e o produto de reação são reagidos

em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0165] A Modalidade 18 consiste no método da modalidade 1, sendo que a composição para tratamento compreende:

pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4, 4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de reação de oligomerização compreendendo mercaptoetanol e um produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila, em que o mercaptoetanol e o produto de reação são reagidos em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0166] A modalidade 19 é o método de qualquer uma das modalidades 1 a 18, em que a composição para tratamento compreende adicionalmente ao menos uma cera de parafina.

[0167] A modalidade 20 é o método da modalidade 19, em que a cera de parafina tem um ponto de fusão de 40°C a 70°C.

[0168] A modalidade 21 é o método da modalidade 20, em que a cera de parafina tem um ponto de fusão de 60°C a 70°C.

[0169] A modalidade 22 é o método de qualquer uma das modalidades 19 a 21, em que a cera de parafina está presente na composição de tratamento em uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso e a policarbodiimida está presente em uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso.

[0170] A modalidade 23 é o método da modalidade 22 em que a cera de parafina está presente na composição de tratamento em uma quantidade de 50% em peso a 70% em peso e a policarbodiimida está presente em uma quantidade de 30% em peso até 50% em peso.

[0171] A modalidade 24 é o método de qualquer uma das

modalidades 1 a 23, em que o substrato fibroso é selecionado do grupo de têxtil, couro, tapete/carpete, papel e tecidos não tecidos.

[0172] A modalidade 25 é o método de qualquer uma das modalidades 1 a 24, em que a composição de tratamento é uma dispersão aquosa, compreendendo ainda, opcionalmente, um ou mais dentre um tensoativo, um solvente coalescente, um solvente anticongelante, um emulsificante, um estabilizante contra um ou mais micro-organismos.

[0173] A modalidade 26 é uma composição isenta de flúor compreendendo: pelo menos uma cera de parafina; e pelo menos um composto de policarbodiimida; em que o pelo menos um composto de policarbodiimida tem pelo menos dois grupos hidrocarbonetos, cada um tendo pelo menos 16 átomos de carbono; ou em que o pelo menos um composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

[0174] A modalidade 27 é a composição da modalidade 26, em que o oligômero compreendendo pelo menos um grupo isocianato e pelo menos duas unidades de repetição de ao menos um monômero de (met)acrilato, em que o monômero de (met)acrilato tem a seguinte fórmula:

$$R^1\text{-}OC(O)C(R^2)=CH_2 \text{ (Fórmula I)}$$

em que:

R^1 compreende um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

R^2 é H ou CH_3.

[0175] A modalidade 28 é a composição da modalidade 27, em que

o monômero de (met)acrilato da fórmula I é selecionado dentre um ou mais monômeros de (met)acrilato das seguintes fórmulas:

R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula II);

R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula III); ou

R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula IV);

em que:

cada R^2 é, independentemente, H ou CH_3;

R^3, R^4 e R^5 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto que tem ao menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono) (em certas modalidades, R^4 e R^5 são ramificados);

L^1, L^2 e L^3 são, independentemente, um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada que tem de 2 a 10 átomos de carbono, um grupo arileno (em certas modalidades, um grupo arileno que tem de 5 a 12 átomos de carbono) ou uma combinação dos mesmos;

X^1 e X^2 são, independentemente, S, -NH, -N(R^6) ou O, em que R^6 é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono; e

Q^1 é um resíduo de isocianato divalente.

[0176] A modalidade 29 é a composição de qualquer uma das modalidades 26 a 28, em que a mistura de reação de carbodiimidização compreende adicionalmente ao menos um composto bifuncional reativo a isocianato, que tem a seguinte fórmula:

H-X^3-$(CH_2)_m$-$(Z^1)_o$-$(CH_2)_n$-X^4-H (Fórmula VIII)

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{10}) ou O, em que R^{10} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em

certas modalidades, 1 a 10);

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos.

[0177] A modalidade 30 é a composição da modalidade 26, em que o composto de policarbodiimida é da fórmula:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N=C=N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \text{ (Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0 ou 1;

p é um número inteiro de 1 a 10;

r é um número inteiro de 1 a 20;

Z^2 é um grupo divalente da fórmula:

$$\text{-}X^3\text{-}(CH_2)_m\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_n\text{-}X^4\text{-}H \text{ (Fórmula X)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto (em certas modalidades, um grupo alquila) que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12 (e, em certas modalidades, de 1 a 10);

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos;

Q^2 e Q^3 são, independentemente, selecionados dentre:

um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

um grupo tendo a fórmula:

$$-(CH_2)_a-S-U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

em que:

a é um número inteiro de 1 a 10;

S é enxofre; e

U é selecionado de:

um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono);

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo uretano, sendo que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo ao menos

16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono);

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo ureia, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono); e

uma combinação dos mesmos;

com a condição de que Q^2 e Q^3 não podem ser, ambos, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono.

[0178] A modalidade 31 é a composição da modalidade 30, em que X^5 e X^6 são, independentemente, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

[0179] A modalidade 32 é a composição da modalidade 30 ou 31, em que A^1 ou A^2 são, independentemente, o resíduo de composto di-isocianato orgânico, selecionado a partir de 4, 4'-metilenobis(fenil isocianato), polifenilisocianato de polimetileno e uma mistura dos mesmos.

[0180] A modalidade 33 é a composição de qualquer uma das modalidades 30 a 32, em que r é um número inteiro de 2 a 10.

[0181] A modalidade 34 é a composição de qualquer uma das modalidades 30 a 33, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono (e, em certas modalidades, até 60 átomos de carbono, ou até 30 átomos de carbono).

[0182] A modalidade 35 é a composição da modalidade 34, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo hidrocarboneto selecionado a partir de um grupo octadecila, um grupo beeníla e um grupo 2 - tetradeciloctadecila.

[0183] A modalidade 36 é uma composição de qualquer uma das modalidades 30 a 33, em que Q^2 e Q^3 são, independentemente, um grupo tendo

a fórmula $-(CH_2)_a-S-U$ (Fórmula XI).

[0184] A modalidade 37 é a composição da modalidade 36, em que U é um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros selecionados dentre: (met)acrilato de octadecila; (met)acrilato de beenila; um (met)acrilato que tem até 30 átomos de carbono em uma cadeia de hidrocarboneto; o produto de reação do isocianato de octadecila com (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila; o produto de reação de álcool beenílico com (met)acrilato de 2-isocianato etila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 2-hidroxietila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 4-hidroxibutila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com octadecanol e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; o produto de reação de di-isocianato de 2,4-tolueno com álcool beenílico e (met)acrilato de 3-hidroxipropila; e uma combinação dos mesmos.

[0185] A modalidade 38 composição da modalidade 37, em que U é um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato selecionados dentre: (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de beenila, (met)acrilato de 2-tetradeciloctadecila e uma combinação dos mesmos.

[0186] A modalidade 39 é a composição da modalidade 30, em que o composto de policarbodiimida é da fórmula:

$$Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3 \text{ (Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0;

p é 1;

r é um número inteiro de 4 a 10;

Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula:

$$(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

em que:

a é 2;

S é enxofre; e

U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição de acrilato de octadecila.

[0187] A modalidade 40 é composição da modalidade 30, em que o composto de policarbodiimida é da fórmula:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N{=}C{=}N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \quad \text{(Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2 são, cada um, o resíduo de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0;

p é 1;

r é um número inteiro de 4 a 10;

Q^2 e Q^3, independentemente, têm a fórmula:

$$(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

em que:

a é 2;

S é enxofre; e

U é um oligômero de 4 a 20 unidades de repetição do produto de

reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila.

[0188] A modalidade 41 é o composição da modalidade 26, em que o composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4, 4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de oligomerização compreendendo mercaptoetanol e acrilato de octadecila em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0189] A modalidade 42 é a composição da modalidade 26, em que o composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4,4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de reação de oligomerização compreendendo mercaptoetanol e um produto de reação de isocianato de octadecila com (met)acrilato de 2-hidroxietila, em que o mercaptoetanol e o produto de reação são reagidos em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0190] A modalidade 43 é a composição da modalidade 26, em que o composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo 4, 4'-metilenobis(isocianato de fenila) e um oligômero de acrilato em uma razão molar de 2:1 a 10:1, em que o oligômero de acrilato é produzido pela reação de uma mistura de reação de oligomerização compreendendo mercaptoetanol e um produto de reação de octadecanol com (met)acrilato de 2-isocianato etila, em que o mercaptoetanol e o produto de reação são reagidos em uma razão molar de 1:4 a 1:20.

[0191] A modalidade 44 é a composição de qualquer uma das modalidades de 26 a 43, em que a cera de parafina tem um ponto de fusão de

40°C a 70°C.

[0192] A modalidade 45 é a composição da modalidade 44, em que a cera de parafina tem um ponto de fusão de 60°C a 70°C.

[0193] A modalidade 46 é a composição de qualquer uma das modalidades de 26 a 45, em que a cera de parafina está presente na composição de tratamento em uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso e a policarbodiimida está presente em uma quantidade de 30% em peso a 70% em peso.

[0194] A modalidade 47 é a composição da modalidade 46, em que a cera de parafina está presente na composição de tratamento em uma quantidade de 50% em peso a 70% em peso e a policarbodiimida está presente em uma quantidade de 30% em peso até 50% em peso.

[0195] A Modalidade 48 é a composição de qualquer uma das modalidades 26 a 47, em que a composição de tratamento é uma dispersão aquosa, compreendendo ainda, opcionalmente, um ou mais dentre um tensoativo, um solvente coalescente, um solvente anticongelante, um emulsificante, um estabilizante contra um ou mais micro-organismos.

[0196] A Modalidade 49 é um substrato fibroso tratado pelo método de qualquer uma das modalidades 1 a 25.

[0197] A modalidade 50 é o substrato fibroso da modalidade 49, que é selecionado dentre o grupo que consiste em têxtil, couro, tapete/carpete, papel e tecidos não tecidos.

EXEMPLOS

[0198] Os objetivos e as vantagens da presente invenção são ilustrados, adicionalmente, pelos exemplos a seguir, porém, os materiais e as quantidades particulares relatados nesses exemplos, bem como outras condições e detalhes, não devem ser interpretados como limitando indevidamente esta invenção. Esses exemplos são apenas para propósitos meramente ilustrativos e

não se destinam a limitar o escopo das reivindicações anexas.

LISTA DE MATERIAIS

Material	Descrição	Fonte
Ácido Acrílico	Ácido acrílico, monômero	Sigma-Aldrich, Bélgica
ODA	acrilato de octadecila, monômero	Sigma-Aldrich, Bélgica
iBMA	metacrilato de isobutila, monômero	Sigma-Aldrich, Bélgica
2-mercaptoetanol	2-mercaptoetanol, agente de transferência de cadeia	Sigma-Aldrich, Bélgica
V-59	2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), iniciador	Comercialmente disponível sob a designação comercial "VAZO V-59" junto à Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Alemanha
VAZO-67	Iniciador de radical livre de azonitrila	Disponível comercialmente sob o nome comercial "VAZO-67" junto à Dupont, Wilmington, DE, EUA
acetato de etila	acetato de etila, solvente	Sigma-Aldrich, Bélgica
Tolueno	Tolueno, solvente	Sigma-Aldrich, Bélgica
MIBK	Metil isobutil cetona, solvente	HoneywelI, Morristown, NJ
SA	Álcool estearílico (isto é, octadecanol), reagente	Sigma-Aldrich, Bélgica
Álcool isoestearílico	Álcool isoestearílico, reagente	Sigma-Aldrich, Bélgica
PAPI	Isocianato de polifenila e polimetileno de baixa viscosidade	Comercialmente disponível sob a designação comercial "Voronate M 220" junto à Dow Chemical, Holanda.
ácido metanossulfônico	ácido metanossulfônico	Sigma-Aldrich, Bélgica
MEHQ	Mono metiléter de hidroquinona	Sigma-Aldrich, Bélgica
DBTDL	Dilaurato de dibutilestanho, catalisador	Sigma-Aldrich, Bélgica

Material	Descrição	Fonte
AOI	acrilato de isocianato etila	Showa Denko, Japão
Brij S2	Octadecil éter de dietileno glicol, emulsificante não iônico	Comercialmente disponível sob a designação comercial "BRIJ S2", disponível junto à Croda, East Yorkshire, Reino Unido
Brij S20	Polióxi etileno (20) éter estearílico, emulsificante não iônico	Comercialmente disponível sob a designação comercial "BRIJ S20", disponível junto à Croda, East Yorkshire, Reino Unido
Armocare VGH-70	Quaternário à base de éster, emulsificante	Comercialmente disponível sob a designação comercial "Armocare VGH-70" junto à Akzo Nobel, Stenungsund, Suécia
Etoquad C 12	Etoxilato de amina de coco quaternizada, emulsificante	Comercialmente disponível sob a designação comercial "Etoquad C 12" junto à Akzo Nobel, Stenungsund, Suécia
Tergitol TMN-6	Emulsificante não iônico	Dow Chemical, Midland, MI
Tergitol 15-S-30	Emulsificante não iônico	Dow Chemical, Midland, MI
isocianato de estearila	isocianato de octadecila	Sigma-Aldrich, Bélgica
Acrilato de 2-hidróxi etila	acrilato de 2-hidroxietila, monômero	Sigma-Aldrich, Bélgica
Unilin 350	Álcool primário linear totalmente saturado, de cadeia longa com um número de hidroxila de 129, reagente	Comercialmente disponível sob a designação comercial "UNILIN 350" junto à Baker Hughes, França

Material	Descrição	Fonte
MPPO	3-metil-1-fenil-2-fosfoleno 1-óxido, 85% de grau técnico, catalisador de carbodiimidização	Sigma-Aldrich, Bélgica
MDI	4,4’-metilenobis(fenilisocianato)	Sigma-Aldrich, Bélgica
Cera de abelha	Uma cera de abelha sólida	Comercialmente disponível sob a designação comercial "HP763" junto à Hase Petroleum Wax Co., Arlington Hts, IL
Cera montana	Uma cera montana sólida	Comercialmente disponível sob a designação comercial "LICOWAX e p" junto à Clariant, Charlotte, NC, EUA
cera PE	Uma emulsão de cera de polietileno (62,7% de sólidos)	Comercialmente disponível sob a designação comercial "LUBA-print 185/F" junto à Munzing, Bloomfield, NJ
Carnaúba	Uma emulsão de cera de carnaúba (40,5% de sólidos)	Comercialmente disponível sob a designação comercial "LUBA-print 434" de Munzing, Bloomfield, NJ
Parafina 1	Uma cera de parafina sólida	Comercialmente disponível sob a designação comercial "EXC0084" Michelman Inc de, Cincinatti, Ohio
Parafina 2	Emulsão de cera de parafina catiônica (50% de sólidos)	Comercialmente disponível sob a designação comercial "ME 73950" Michelman Inc de, Cincinatti, Ohio

Material	Descrição	Fonte
Microfibra de PES	Tecido de poliéster	Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Taiwan
NTD	Náilon Taslan Dobby 115 g/m^2. Tecido distinguido pelo fabricante como 70D*160D/166T*83T. Tingido e preparado para acabamento	China
PPP	Poliéster poli pongées. 84 g/m^2. Tecido distinguido pelo fabricante como 75D*75D/145T*90T Tingido e preparado para acabamento	China
Microfibra de PA	Tecido de poliamida, estilo 6145	Sofinal NV, Bélgica

MÉTODOS DE TESTE

CLASSIFICAÇÃO DE ASPERSÃO (SR, "SPRAY RATING")

[0199] A classificação de aspersão de um substrato tratado é um valor indicativo da repelência dinâmica do substrato tratado em relação à água que impacta sobre o substrato tratado. A repelência foi medida pelo Método de Teste 22-1996, publicado no "2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)", e foi expressada em termos de uma "classificação de aspersão" do substrato testado. A classificação de aspersão foi obtida pela aspersão de 250 mL de água sobre o substrato a uma altura de 15 centímetros (cm). O padrão de molhagem foi visualmente classificado utilizando-se uma escala de 0 a 100, em que 0 significa uma molhagem completa e 100 significa que não há molhagem alguma. A classificação de aspersão foi medida inicialmente e após o tecido ter sido lavado 5, 10 ou 20 vezes (designadas como 5L, 10L ou 20L, respectivamente).

[0200] O procedimento de lavagem consistiu em colocar uma

folha de 400 a 900 cm^2 do substrato tratado em uma máquina de lavar (Miele Novotronic T490) junto com amostra de lastro (1,9 quilogramas (kg) de tecido de 227 gramas). Um detergente comercial ("Sapton", disponível junto à Henkel, Alemanha, 46 gramas (g)) foi adicionado. O substrato e carga de lastro foram lavados em um ciclo de lavagem curto a 40°C, seguido por um ciclo de enxágue e centrifugação. A amostras não foram secas entre os ciclos repetidos. Após o número exigido de ciclos, as amostras têxteis foram secas em uma secadora de tambor rotativo Miele T-356, ajustando-se em "extra seco" e condicionadas de um dia para o outro à temperatura ambiente antes da secagem.

[0201] Para os exemplos e os comparativos realizados com adicionada cera, o procedimento de lavagem foi ligeiramente modificado do seguinte modo: Uma máquina de lavar Kenmore Elite foi usada, o detergente para lavagem de roupas "TIDE" 38 g (Procter & Gamble) foi usado, o de secadora de tambor rotativo foi ajustada para "alto" e as amostras não foram condicionadas de um dia para o outro antes da secagem como supracitado.

[0202] Em certos métodos de teste, a secagem pode ser ou não realizada entre lavagens.

PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO POR MEIO DE PROCESSO DE "ESPREMEÇÃO" ("PADDING")

[0203] Os tratamentos foram aplicados aos substratos têxteis, pela imersão dos substratos na dispersão de tratamento e agitação até que o substrato estivesse saturado. O substrato saturado foi, então, passado através de um espremedor/cilindro para remover o excesso da dispersão e para obter um determinado percentual de absorção de umidade ["% Wet Pick Up" (WPU)] - (WPU de 100% significa que, após esse processo, o substrato absorveu 100% de seu próprio peso da dispersão de tratamento antes da secagem). A secagem foi realizada conforme indicado nos exemplos.

EXEMPLOS

PREPARAÇÃO DE OLIGÔMEROS DE ACRILATO $(AOD)_{12}$ E $(AOD)_{15}$

[0204] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 1 litro, 324 g (1 mol) de monômero de acrilato de octadecila (AOD) foram misturados com 6,5 g (1/12 mol) de 2-mercaptoetanol, 110 g de acetato de etila e 0,8 g de iniciador V-59. A mistura foi aquecida até a temperatura de refluxo e uma exotermia claramente visível foi observada, a reação foi continuada por 2 horas (h) em temperatura de refluxo. Então, novamente, 0,8 g de V-59 foi adicionada e a reação continuou em temperatura de refluxo de um dia para o outro. Quando resfriado até a temperatura ambiente, um material ceroso branco sólido foi obtido em 75% de sólidos em acetato de etila com um peso molecular teórico de 3.966. $(AOD)_{12}$ é um oligômero com extremidade terminada em hidróxi contendo, em média, 12 unidades de repetição de acrilato de octadecila (Y^1-$(AOD)_{12}$-S-CH_2CH_2-OH, em que Y^1 é o resíduo do iniciador V-59).

[0205] O mesmo procedimento geral também foi usado para preparar o oligômero $(AOD)_{15}$, porém, usando-se 5,2 g (1/15 mol) de 2-mercaptoetanol em vez de 6,5 g de (1/12 mol) de 2-mercaptoetanol. $(AOD)_{15}$ é um oligômero com extremidade terminada em hidróxi contendo, em média, 15 unidades de repetição de acrilato de octadecila (Y^1-$(AOD)_{15}$-S-CH_2CH_2-OH, em que Y^1 é o resíduo do iniciador V-59).

PREPARAÇÃO DE MONÔMERO DE ACRILATO (SI-HOEA) E OLIGÔMERO $(SI\text{-}HOEA)_{12}$

[0206] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 1 litro, 295,5 g de isocianato de estearila (1 mol) foram misturados com 116 g de acrilato de 2-hidroxietila (1 mol). Uma solução límpida foi obtida em temperatura ambiente. A reação iniciou rapidamente após a adição de 5 gotas de DBTDL, a temperatura da mistura reacional aumentou espontaneamente e um material branco insolúvel começou a se formar na mistura. A temperatura foi elevada para 80°C e a reação continuou durante 3 horas a 80°C. Após esse

período, o espectro de FTIR ["Fourier Transform Infrared Spectroscopy", espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier] mostrou que todo o NCO desapareceu. A estrutura do material final (material ceroso sólido rígido) foi confirmada por RMN como sendo $C_{18}H_{37}NHC(O)OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (SI-HOEA). Em um procedimento similar ao do $(AOD)_{12}$, o monômero foi oligomerizado em $(SI\text{-}HOEA)_{12}$.

PREPARAÇÃO DE POLICARBODIIMIDAS (PCD) COM GRUPO HIDROCARBONETO DE CADEIA LONGA

EXEMPLO 1. PREPARAÇÃO DE AOD_{12}-$(MDI\text{-}PCD)_5$ -AOD_{12}

[0207] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 500 ml, 71,9 g da solução de oligômero $(AOD)_{12}$ conforme preparada acima, 8,5 g de MDI (peso molecular 250), 69,6 g de acetato de etila e 0,05 g de MPPO (catalisador de PCD) foram misturados e reagidos de um dia para o outro em temperatura de refluxo. Um espectro FTIR mostrou que todo o NCO desapareceu e reagiu formando uretano e policarbodiimida (PCD). Isso resultou em uma solução de policarbodiimida a 40% de sólidos.

[0208] Uma solução de 150 grama da policarbodiimida preparada acima foi, então, dispersa em água por mistura a 60°C com uma fase aquosa, que consiste em 154 g de água desionizada (DI), 1,6 g de Etoquad C-12, 3,6 g de Tergitol TMN-6 e 1,8 g, de Tergitol 15-S-30. Essa pré-mistura foi, então, tratada ultrassonicamente com um "Sonificador Branson"' durante 6 minutos no ajuste máximo. Então, o acetato de etila foi removido por destilação a vácuo para resultar em uma dispersão estável, isenta de solvente, que foi diluída para 30% de sólidos com água DI. Esse material é chamado de AOD_{12}-$(MDI\text{-}PCD)_5$-AOD_{12}, que é uma policarbodiimida que tem a seguinte estrutura:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N=C=N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \quad \text{(Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, cada um. O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 5; e Q^2 e Q^3, cada, representam $–(CH_2)_a–S–U$ (fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 12 monômeros de acrilato que tem um grupo alquila de 18 átomos de carbono.

EXEMPLO 2. PREPARAÇÃO DE $(SI\text{-}HOEA)_{12}$-$(MDI\text{-}PCD)_5$-$(SI\text{-}HOEA)_{12}$

[0209] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 500 ml, 71,1 g da solução de oligômero $(SI\text{-}HOEA)_{12}$ conforme preparada acima, 6,7 g de MDI (pm 250), 72,2 g de acetato de etila e 0,05 g de MPPO (catalisador de PCD) foram misturados e reagidos de um dia para o outro em temperatura de refluxo. Um espectro FTIR mostrou que todo o NCO desapareceu e reagiu formando uretano e policarbodiimida (PCD). Isso resultou em uma solução de policarbodiimida a 40% de sólidos.

[0210] Uma solução de 150 grama da policarbodiimida preparada acima foi, então, emulsificada exatamente como no exemplo 1 para resultar em 30% de sólidos em água DI. Esse material é chamado $(SI\text{-}HOEA)_{12}$-$(MDI\text{-}PCD)_5$-$(SI\text{-}HOEA)_{12}$, que é uma policarbodiimida que tem a seguinte estrutura:

Q^2-$(X^5$-C(O)NH-$(A^1$-(N=C=N))$_r$-$(Z^2)_q$-A^2-NHC(O)-$X^6)_p$-Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 5; e

[0211] Q^2 e Q^3, cada um, representam $-(CH_2)_a$ -S-U (Fórmula XI),

em que a = 2 e U é um oligômero de 12 monômeros de acrilato. Os monômeros de acrilato são representados por R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula II), em que R^3 é um grupo hidrocarboneto que tem 18 átomos de carbono, L^1 é um grupo alquileno com 2 átomos de carbono e R^2 é H.

EXEMPLO 3. PREPARAÇÃO DE $(SI\text{-}HOEA)_{12}$-$(MDI\text{-}PCD)_{10}$-$(SI\text{-}HOEA)_{12}$

[0212] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 500 ml, 64 g da solução de oligômero $(SI\text{-}HOEA)_{12}$ conforme preparada acima, 12 g de MDI (pm 250), 74 g de acetato de etila e 0,05 g de MPPO (catalisador de PCD) foram misturados e reagidos de um dia para o outro em temperatura de refluxo. Um espectro FTIR mostrou que todo o NCO desapareceu e reagiu formando uretano e policarbodiimida (PCD). Isso resultou em uma solução de policarbodiimida a 40% de sólidos.

[0213] Uma solução de 150 grama da policarbodiimida preparada acima foi, então, emulsificada exatamente como no exemplo 1 para resultar em 30% de sólidos em água DI. O material é chamado $(SI\text{-}HOEA)_{12}$-$(MDI\text{-}PCD)_{10}$-$(SI\text{-}HOEA)_{12}$, que é uma policarbodiimida que tem a seguinte estrutura:

Q^2-(X^5 - C(O)NH - (A^1 - (N=C=N))^r - $(Z^2)_q$-A^2 - NHC (O)- $X^6)_p$ - Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 10; e Q^2 e Q^3, cada um, representam –$(CH_2)_a$–S–U (fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 12 monômeros de acrilato. Os monômeros de acrilato são representados por R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula II), em que R^3 é um grupo hidrocarboneto que tem 18 átomos de carbono, L^1 é um grupo alquileno com 2 átomos de carbono e R^2 é H.

EXEMPLO 4. PREPARAÇÃO DE AOD_{15}/SA/PAPI/PCD (0,1/0,2/1/0,7)

[0214] Em um frasco de reação de fundo redondo, de 3 bocas, de 500 ml, 60,4 g da solução de oligômero $(AOD)_{15}$ conforme preparada acima, 4,8 g de SA, 11,9 g de PAPI, 72,9 g de acetato de etila e 0,05 g de MPPO (catalisador de PCD) foram misturados e reagidos de um dia para o outro em temperatura de refluxo. Um espectro FTIR mostrou que todo o NCO desapareceu e reagiu formando uretano e policarbodiimida (PCD). Isso resultou em uma solução de policarbodiimida a 40% de sólidos.

[0215] Uma solução de 150 grama da policarbodiimida preparada acima foi, então, emulsificada exatamente como no exemplo 1 para resultar em 30% de sólidos em água DI. O material é conhecido como AOD_{15}/SA/PAPI/PCD (0,1/0,2/1/0,7). Esse composto de policarbodiimida é derivado a partir de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação incluindo um oligômero compreendendo pelo menos um grupo isocianato, PAPI e SA. O oligômero contendo isocianato é o produto de reação de PAPI e um álcool oligomérico ($(AOD)_{15}$), em que este é preparado por reação de mercaptoetanol tendo, em média, 15 unidades de repetição de um monômero de (met)acrilato de tendo a seguinte fórmula: R^1 -OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula I), em que R^1 é um grupo hidrocarboneto de 18 carbonos e R^2 é H.

EXEMPLO 5.

[0216] Policarbodiimida preparada conforme a patente U.S. n° 8.440.779 como "PCD-5" pela reação do oligômero $(AOD)_4$ e álcool isoestearílico seguida por carbodiimidização e emulsificação. A PCD tem a seguinte estrutura:

Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1 - (N=C=N))^r - $(Z^2)_q$-A^2-NHC(O)-X^6)$_p$-Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 3;

Q^2 é representado por/representa $–(CH_2)_a–S–U$ (fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 4 monômeros de acrilato que tem um grupo alquila de 18 átomos de carbono; e

Q^3 é um grupo hidrocarboneto com 18 átomos de carbono, mais especificamente, um resíduo de álcool isoestearílico.

EXEMPLO 6. PREPARAÇÃO DE MDI/(AOI-SA)$_{12}$ (4:1)

[0217] Em um frasco de três bocas, de 250 ml, equipado com um agitador, manta de aquecimento, caixa térmica e termômetro foram colocados 54 g (0,2 mol) de SA, 28,2 g (0,2 mol) de AOI, 35 g de acetato de etila e 1 gota de DBTDL. A mistura de reação foi reagida durante 5 horas a 85°C sob atmosfera de nitrogênio. Uma verificação de infravermelho mostrou que todo o isocianato foi reagido.

[0218] Esse monômero é um exemplo de fórmula III, R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2, em que R^4 é estearila, X^1= O, L^2 = etila e R^2 = H.

[0219] A mistura foi resfriada para 60°C e 1,3 g de 2-mercaptoetanol (0,017 mol), 0,2 g de VAZO-67 foram adicionados. A mistura foi desgaseificada 3 vezes com o uso de um aspirador a vácuo e nitrogênio e, então, aquecida até cerca de 70°C. Uma exotermia vigorosa disparou até 88°C. A reação foi continuada por 3 horas a 85°C sob nitrogênio. Depois, 0,05 g de VAZO-67 foi adicionado e a reação continuou por 16 horas. Uma solução límpida do oligômero funcionalizado por hidroxila foi obtida. A mistura de reação foi diluída com o uso de 20 g de acetato de etila e resfriada até 30°C sob nitrogênio. Então, 17 g (0,068 mol) de MDI e 0,1 g de catalisador de MPPO foram adicionados. A mistura foi aquecida a 90°C por 16 horas e resultou em uma solução ligeiramente turva. Uma análise de infravermelho indicou que todos os grupos isocianatos foram reagidos e que grupos carbodiimidas foram

formados. A PCD tem a seguinte estrutura:

Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1 - (N=C=N))^r-(Z^2)$_q$-A^2-NHC(O)-X^6)$_p$-Q^3 (Fórmula IX)

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 7;

[0220] Q^2 e Q^3, cada um, representam -(CH_2)$_a$-S-U (Fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 12 monômeros de acrilato. Os monômeros de acrilato são representados por R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula III), em que R^4 é um grupo hidrocarboneto que tem 18 átomos de carbono, L^2 é um grupo alquileno com 2 átomos de carbono e R^2 é H.

[0221] A mistura de reação acima foi, então, emulsificada da seguinte forma: 200 g da mistura de reação a 50% de sólidos em acetato de etila foram adicionados a um frasco de 1.000 ml de três bocas, equipado com um agitador, manta de aquecimento, termômetro e caixa térmica. A mistura foi aquecida até 70°C e misturada até que fosse obtida uma solução límpida. Em um béquer de 1.000 ml foram colocados 3 g de Tergitol 15-S-30, 6 g de Tergitol TMN-6, 3,7 g de Armocare VGH-70 e 400 g de água DI. Essa mistura também foi aquecida até cerca de 70°C e, então, adicionada, sob agitação vigorosa, à solução orgânica acima mencionada no frasco de três bocas, de 1.000 ml. Uma pré-emulsão foi obtida a 70°C. Essa pré-emulsão foi passada 3 vezes através de um homogeneizador Manton-Gaulin de 2 etapas pré-aquecido, sob pressão de 30 MPa (300 bar). O solvente foi removido a uma temperatura de cerca de 45°C a 50°C e sob vácuo de cerca de 3 a 4 kPa (20 a 30 mm de Hg). Isso formou uma dispersão estável de cerca de 20% de sólidos em água. O tamanho de partícula foi 120 a 180 nm.

EXEMPLO 7. PREPARAÇÃO DE MDI/(ACRILATO DE UNILIN 350)$_{10}$ (4:1)

[0222] Síntese de acrilato de Unilin 350: Em um frasco de três bocas, de 1.000 ml, equipado com um agitador, manta de aquecimento, Coletor do tipo Dean Stark, caixa térmica e termômetro foram colocados 434 g (1 mol) de álcool Unilin 350, 72 g (1 mol) de ácido acrílico, 200 g de tolueno, 0,02 g de MEHQ e 2,5 g de ácido metanossulfônico. A mistura de reação foi aquecida até o refluxo e a água foi continuamente capturada no coletor. Após 8 horas de reação, 17,5 g de água foram coletados. A mistura foi resfriada até 90°C e uma solução de 1,6 g de Na_2CO_3 em 10 g de água foi adicionada por gotejamento ao longo de 15 minutos. Uma reação de neutralização vigorosa ocorreu. A mistura de reação foi lavada 3 vezes com o uso de 200 g de água a 80°C. A camada orgânica foi coletada e o tolueno removido sob pressão reduzida de 5 kpa (40 mm Hg). Esse monômero é um composto de fórmula I, R^1-$OC(O)C(R^2)=CH_2$, em que R^1 é um resíduo de Unilin (C24-C28).

[0223] Síntese de álcool oligomérico de (Acrilato de Unilin 350)$_{10}$: Em um frasco de três bocas, de 250 ml, equipado com um agitador, caixa térmica, termômetro e manta de aquecimento foram colocados 97,6 g (0,2 mol) do "Acrilato de UNILIN 350" preparado acima, 1,6 g (0,02 mol) de 2-mercaptoetanol, 50 g de tolueno e 0,15 g do iniciador VAZO-67. A mistura foi desgaseificada 3 vezes com o uso de vácuo e pressão de nitrogênio e, então, aquecida até 75°C sob nitrogênio. A mistura foi submetida exotermia a cerca de 102°C e a reação foi continuada durante cerca de 3 horas a 85°C. Então, 0,05 g de VAZO-67 foi adicionado e a reação foi continuada durante 16 horas a 85°C. Uma solução límpida de um oligômero funcionalizado em tolueno foi obtida.

[0224] Síntese de MDI/(Acrilato de Unilin 350)$_{10}$ (4:1): Em um frasco de três bocas, de 500 ml, equipado com um agitador, caixa térmica, termômetro e manta de aquecimento foi colocada a solução de tolueno do "álcool oligomérico (Acrilato de UNILIN 350)$_{10}$" preparada acima. Todo o tolueno foi

removido com vácuo de aspirador em 80°C. Então, 80 g de MIBK, 20 g (0,08 mol) de MDI e 0,1 g de catalisador de MPPO foram adicionados. A mistura foi aquecida até 90°C sob nitrogênio durante 16 horas e uma solução ligeiramente turva foi obtida. Uma análise de infravermelho indicou que todos os grupos isocianatos foram reagidos e que grupos carbodiimidas foram formados.

[0225] Uma amostra de 200 gramas de uma solução a 50% de sólidos, preparada acima, foi colocada em um frasco de três gargalos, de 1.000 ml, equipado com um agitador, manta de aquecimento, termômetro e caixa térmica. A mistura foi aquecida até 80°C e misturada até que fosse obtida uma solução límpida. Em um béquer de 1.000 ml foram colocados 3 g de Tergitol 15-S-30, 6 g de Tergitol TMN-6, 3,7 g de Armocare VGH-70 e 400 g de água DI. Esta mistura também foi aquecida até cerca de 80°C e, então, adicionada, sob agitação vigorosa, à solução orgânica acima mencionada no frasco de três bocas, de 1.000 ml. Uma pré-emulsão foi obtida em cerca de 80°C. Essa pré-emulsão foi passada 3 vezes através de um homogeneizador Manton-gaulin pré-aquecido de 2 etapas a uma pressão de 30 MPa (300 bar) e 80°C. O solvente foi removido a uma temperatura 50°C e vácuo de 3 a 4 kPa, (20 a 30 mm Hg). Isso formou uma dispersão estável de cerca de 20% de sólidos em água. O tamanho de partícula foi 120 a 180 nm. A policarbodiimida (isto é, PCD) tem a seguinte estrutura:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1 - (N=C=N))^r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \quad \text{(Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 7; e

Q^2 e Q^3, cada, representam $–(CH_2)_a–S–U$ (fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 10 monômeros de acrilato que tem um grupo alquila de cerca de 30 átomos de carbono.

EXEMPLO 8. PREPARAÇÃO DE MDI/(AOI-UNILIN 350)$_{10}$ (4:1)

[0226] Síntese de acrilato de Acrilato de AOI-Unilin 350: Em um frasco de três bocas de 250 ml equipado com um agitador, caixa térmica, termômetro e manta de aquecimento foram colocados 86,8 g (0,2 mol) de álcool de UNILIN 350, 28,2 g (0,2 mol) de AOI, 40 g de acetato de etila e 1 gota de catalisador DBTDL. A reação foi aquecida até 80°C durante 5 horas sob atmosfera de nitrogênio. Uma análise de IR indicou que todos os grupos isocianatos foram reagidos. Foi obtida uma solução límpida a 80°C.

[0227] Esse monômero é um exemplo de fórmula III, R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2, em que R^4 é um resíduo de Unilin (C24-C28), X^1 = O, L^2 = etila, R^2 = H.

[0228] Síntese de álcool oligomérico de (AOI-Unilin 350)$_{10}$: Em um frasco de três bocas de 500 ml equipado com um agitador, caixa térmica, termômetro e manta de aquecimento foram colocados 115 g (0,2 mol) do "Acrilato de AOI-UNILIN 350" preparado acima, 1,6 g (0,02 mol) de 2-mercaptoetanol, 50 g de acetato de etila e 0,2 g de iniciador VAZO-67. A mistura foi desgaseificada 3 vezes com o uso de vácuo e pressão de nitrogênio e, então, aquecida até 75°C sob nitrogênio. A mistura foi submetida exotermia a cerca de 96°C e a reação foi continuada durante cerca de 3 horas a 85°C. Então, 0,05 g de VAZO-67 foi adicionado e a reação foi continuada durante 16 horas a 85°C. Uma solução límpida do oligômero funcionalizado em acetato de etila foi obtida.

[0229] Síntese de MDI/(AOI-Unilin 350) $_{10}$ (4:1): Em um frasco de três bocas de 500 ml equipado com um agitador, caixa térmica, termômetro e manta de aquecimento foi colocada a solução de acetato de etila do "álcool oligomérico AOI-UNILIN 350-10" preparada acima. Todo o acetato de etila foi

removido com o uso de vácuo de aspirador em 80°C. Então, 80 g de MIBK, 20 g (0,08 mol) de MDI e 0,1 g de catalisador de MPPO foram adicionados. A mistura foi aquecida até 90°C sob nitrogênio durante 16 horas e uma solução ligeiramente turva foi obtida. Uma análise de infravermelho indicou que todos os grupos isocianatos foram reagidos e que grupos carbodiimidas que foram formados.

[0230] Uma amostra de 200 gramas de uma solução a 50% de sólidos, preparada acima, foi colocada em um frasco de três gargalos, de 1.000 ml, equipado com um agitador, manta de aquecimento, termômetro e caixa térmica. A mistura foi aquecida até 80°C e misturada até que fosse obtida uma solução límpida. Em um béquer de 1.000 mL foram colocados 3 g de Tergitol 15-S-30, 6 g de Tergitol TMN-6, 3,7 g de Armocare VGH-70 e 400 g de água DI. Esta mistura também foi aquecida até cerca de 80°C e, então, adicionada, sob agitação vigorosa, à solução orgânica acima mencionada no frasco de três bocas, de 1.000 ml. Uma pré-emulsão foi obtida em 80°C. Essa pré-emulsão foi passada 3 vezes através de um homogeneizador Manton-gaulin de 2 etapas preaquecido a uma pressão de 30 MPa (300 bar) e 80°C. O solvente foi removido a uma temperatura de 50°C e vácuo de 3 a 4 kPa (20 a 30 mm Hg). Isso formou uma dispersão estável de cerca de 20% de sólidos em água. A policarbodiimida (PCD) tem a seguinte estrutura:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1 - (N{=}C{=}N))^r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \quad \text{(Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, cada um, O;

A^1 e A^2, cada um, representam o resíduo de um composto di-isocianato orgânico (MDI);

q é 0;

p é 1;

r é 7; e

Q^2 e Q^3, cada um, representam $-(CH_2)_a$-S-U (Fórmula XI), em que a = 2 e U é um oligômero de 10 monômeros de acrilato. Os monômeros de

acrilato são representados por RR^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2 (Fórmula III), em que R^4 é um grupo hidrocarboneto tendo cerca de 30 átomos de carbono, L^2 é um grupo alquileno com 2 átomos de carbono e R^2 é H.

EXEMPLO COMPARATIVO A

[0231] Policarbodiimida preparada conforme a Patente U.S. N° 8.440.779 como "PCD-2" pela reação oligômero $(iBMA)^8$ e álcool isoestearílico seguida por carbodiimidização e emulsificação. O iBMA é metacrilato de isobutila, que é um acrilato de hidrocarboneto de cadeia curta.

EXEMPLO COMPARATIVO B (EC B)

[0232] Este é um repelente fluoroquímico preparado de acordo com o exemplo 1 da publicação internacional WO2013/162704.

EXEMPLOS COMPARATIVOS C A E

[0233] Exemplos comparativos C e D (EC C e EC D) são produtos comerciais isentos de flúor para acabamentos de repelente de água de alta durabilidade disponíveis sob as designações comerciais "PHOBOL RSH" e "PHOBOTEX RHW" respectivamente junto à Huntsman Textile Effects, Cingapura. O "PHOBOL RSH" foi analisado por RMN de ^1H e foi constatado que e RMN de 13C não contém funcionalidade de carbodiimida, mas contém principalmente materiais do tipo cera (cerca de 75%) de $CH_3(CH_2)_n$-CH_3, em que a média de n = aproximadamente 25 e quantidades menores de silicone, poliestireno e funcionalidade de carboximida.

[0234] O exemplo comparativo E (EC E) é um produto comercial isento de flúor para acabamentos de repelentes de água de alta durabilidade, disponível sob a designação comercial "FREEPEL 1225" junto à Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH.

TESTE DE CLASSIFICAÇÃO DE ASPERSÃO À BASE DE POLICARBODIIMIDA - EXEMPLOS 1 A 8 E EXEMPLOS COMPARATIVOS A ATÉ E

[0235] Aplicações das dispersões ao tecido na Tabela 1 foram

feitas de acordo com "procedimento para tratamento através do processo de "espremeção"". Antes de aplicação ao material têxtil, as dispersões de polímero foram diluídas com água DI a 0,6% de sólidos. Vide a tabela 1 para o WPU. Após a aplicação, os tecidos foram secos e curados a 150°C por 2 minutos e condicionados de um dia para o outro à temperatura ambiente antes do teste. As classificações de valor de aspersão foram determinadas de acordo com o método de teste de "classificações de aspersão (SR)".

TABELA 1: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE POLICARBODIIMIDAS

Exemplo	Microfibra de PES (WPU de 100%) inicial	Microfibra de PA (WPU de 93%) inicial	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
1	95	100	90	100	90	100
2	100	100	100	100	100	100
3	100	100	90	100	90	100
4	100	100	95	100	90	100
5	80	90	NT	NT	NT	NT
6	100	100	80	90	80	80
7	80	90	80	90	80	90
8	100	100	90	80	90	80
EC A	50	70	NT	NT	NT	NT
EC B	100	100	80	50	80	50
EC C	100	100	70	0	0	0
EC D	100	100	0	0	0	0
EC E	100	100	50	0	0	0

NT = não testado; "XLD" significa X ciclos de lavagem e de secagem

MISTURAS DE POLICARBODIIMIDAS E CERAS

[0236] Foram preparados banhos de tratamento contendo uma quantidade definida das mistura de cera/policarbodiimida. Os tratamentos foram

aplicados aos substratos de teste por espremeção (ver "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção"") para fornecer uma concentração conforme indicado nos exemplos (com base no peso de tecido e indicado como SST (sólidos sobre tecido)). As amostras foram secadas e curadas (150 a 170°C por 1 a 5 minutos). Após a secagem e a cura por calor, os substratos foram testados quanto às suas propriedades de repelência de acordo com a "Classificação de aspersão (SR)".

EXEMPLOS COMPARATIVOS

[0237] O exemplo comparativo F (EC F) foi somente cera de parafina 1 (1 e 0,5% de SST) com resultados de classificação de aspersão mostrados na tabela 2. O EC C foi um produto comercial isento de flúor para acabamento de repelente de água alta durabilidade disponível sob a designação comercial "PHOBOL RSH" junto à Huntsman Textile Effects, Cingapura.

EXEMPLOS 9 E 9A. MISTURAS DE PCD E CERA DE PARAFINA 1

[0238] A cera parafina 1 (268,8 g) foi dissolvida em 403,2 g de acetato de etila a 65°C (solução A) em um frasco de fundo redondo, de três bocas, de 2 l. Uma amostra de 10,75 g de Armorcare VGH-70, 13,44 g de Brij S2, 13,44 g de Brij S20 foram dissolvidos em 731,2 g de água DI (solução B) em um béquer de vidro de 1 l a 65°C. As soluções A e B foram misturadas e agitadas por 15 minutos (min) a 65°C. A mistura das soluções A e B foi, então, homogeneizada com passando-se através de um homogeneizador (Microfluidics Corp, HC8000) a 65°C duas vezes. O acetato de etila foi removido por destilação a vácuo a 40°C. Propilenoglicol (74,25 g) foi, então, adicionado como um protetor contra congelamento. O teor de sólido da emulsão de cera obtida foi de 25%.

[0239] Para produzir uma razão de 7:3 de SST de parafina para PCD, 82,4 g do exemplo 5 foram adicionados a 200 g da emulsão de cera de parafina 1 acima, à temperatura ambiente para produzir uma emulsão de mistura com um teor de sólido de 25,2%. Para se obter o % de SST indicado na Tabela 3,

uma fração dessa mistura foi, então, adicionada a 150 ml de água DI e usada para imersão e tratamento de tecidos de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção"". Outras razões foram testadas variando-se as razões de massa de cera e de PCD, conforme indicado na tabela 2 como EX9.

[0240] Um processo de pré-mistura alternativo também foi usado (EX9A). Para uma razão de SST de 7:3 de parafina para PCD, 5,98 g de emulsão de cede de parafina 1 e 2,49 g de emulsão de PCD do Exemplo 5 (PCD do EX5) não foram pré-misturados primeiro, mas foram, cada um, adicionados separadamente a 150 g de água e, então, bem misturados antes da imersão e tratamento de tecido de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção"". Outras razões foram testadas variando-se as razões de massa de cera e PCD, conforme indicado na tabela 2. Conforme observado na tabela 2, esse processo de mistura alternativo forneceu resultados ligeiramente diferentes (EX9 *versus* EX9A).

TABELA 2: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE MISTURA DE POLICARBODIIMIDA COM CERA PARAFINA 1

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 73%) inicial	NTD (WPU de 66%) inicial	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
EC F Parafina 1 apenas	1 (0,5)	0 (0)	50 (50)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Apenas PCD do Exemplo 5	1	85	100	85	90	80	75
EC C	1 (0,5)	100 (90)	100 (100)	80 (50)	70 (60)	60 (50)	60 (50)
EX9 3:7	1 (0,5)	80 (80)	90 (80)	80 (80)	85 (80)	80 (75)	75 (50)

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 73%) inicial	NTD (WPU de 66%) inicial	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
parafina 1: PCD							
EX9 4:6 parafina 1: PCD	1 (0,5)	100 (80)	100 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (75)	70 (50)
EX9 5:5 parafina 1: PCD	1 (0,5)	100 (80)	100 (80)	100 (80)	90 (75)	80 (75)	75 (50)
EX9 7:3 parafina 1: PCD	1 (0,5)	85 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (50)	80 (70)	50 (50)
EX9A 7:3 parafina 1: PCD	1	100	100	100	90	80	50
EX9A 6:4 parafina 1: PCD	1	85	85	80	70	80	50
EX9A 5:5 parafina 1: PCD	1	85	90	80	80	80	60
EX9A 4:6 parafina 1: PCD	1	85	90	85	85	80	70

EXEMPLOS 10 E 10A. MISTURAS DE PCD E CERA DE PARAFINA 2

[0241] A emulsão de PCD do exemplo 5 (34,88 g) foi adicionada a 42 g de emulsão de parafina 2 à temperatura ambiente para produzir uma emulsão misturada com um teor de sólido de 39%. A razão de massa de parafina para PCD foi de 7:3. Para obter-se o 1% de SST indicado na tabela 3, uma fração dessa mistura foi, então, adicionada a 150 ml de água DI e usada para imersão e tratamento de tecidos de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção" (EX10)".

[0242] Um processo de pré-mistura alternativo também foi usado

(EX10A). Para uma razão de SST de 7:3 de parafina para PCD, 2,88 g de emulsão de cera de parafina 2 e 2,47 g de emulsão de PCD do exemplo 5 não foram primeiro pré-misturados, mas foram, cada um, adicionados separadamente a 150 g de água e, então, bem misturados antes da imersão e tratamento de tecidos de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção"". Uma razão de 6:4 também foi testada variando-se as razões de massa de cera e PCD como indicado na tabela 3. Conforme observado na tabela 3, esse processo de mistura alternativo forneceu resultados ligeiramente diferentes (EX10 *versus* EX10A).

TABELA 3: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE MISTURA DE POLICARBODIIMIDA COM CERA DE PARAFINA 2

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 73%) inicial	NTD (WPU de 66%) inicial	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
EC G Parafina 2 apenas	1	90	80	50	50	50	0
Apenas PCD do Exemplo 5	1	85	100	85	90	80	75
EX10 7:3 parafina 2: PCD	1	80	90	80	75	75	50
EX10A 7:3 parafina 2: PCD	1	100	100	90	80	80	60
EX10A 6:4 parafina 2: PCD	1	90	100	85	85	75	60

EXEMPLO 11. MISTURA DE PCD E CERCA DE PARAFINA (COEMULSION DE SOLVENTE)

[0243] A cera parafina 1 (40 g) foi dissolvida em 60 g de MIBK a 70°C. Uma amostra de 42,86 g de PCD (produzida como na patente U.S. n° 8.440.779 "PCD 5", mas deixada não emulsificada em MIBK (40% de sólido)) foi

adicionada e misturada a 70°C. Brij S2 (2,86 g), 2,86 g de Brij S20, 2,29 g de Armorcare VGH-70, 171,42 g de água foram adicionados e cuidadosamente misturados a 70°C. A mistura foi homogeneizada por duas vezes a 70°C e o solvente foi evaporado sob vácuo a 40°C. Propileno glicol (17,2 g) foi adicionado à emulsão obtida como protetor contra congelamento. A emulsão final teve um teor de sólido de 23%. A aplicação aos tecidos foi igual à do Exemplo 9.

TABELA 4: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE MISTURA DE PCD COM CERAS DE PARAFINA (COEMULSÕES DE SOLVENTE)

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 70%) inicial	NTD (WPU de 66%) inicial	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
EC L Apenas cera de parafina 1	1	50	50	0	0	0	0
Apenas PCD do Exemplo 5	1	85	100	85	90	80	75
EX11 7:3 parafina 1: PCD	1	100	90	90	70	70	50

EXEMPLO 12. MISTURA DE PCD NÃO OLIGOMÉRICA ("DIÁLCOOL") COM CERA DE PARAFINA

[0244] Este exemplo é uma mistura de cera de parafina 1 e PCD da patente U.S. n° 5.817.249, identificada na mesma como "HCD-1" que foi produzida a partir de "Prisorene 3515" (álcool isoestearílico ramificado com metila disponível comercialmente junto à Unichema Chemie, Gouda, Holanda) e MDI. A única alteração foi a embalagem de emulsificante foi aquela do exemplo 1 da presente aplicação.

TABELA 5: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE MISTURA DE PCD NÃO OLIGOMÉRICA COM CERA DE PARAFINA

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 70%) inicial 140°C	NTD (WPU de 66%) inicial 140°C	PPP 5LD 140°C	NTD 5LD 140°C	PPP 20LD 140°C	NTD 20LD 140°C
EC F Parafina 1 apenas	1	0	50	0	0	0	0
PCD apenas HCD-1	1	70	75	60	50	50	50
EX12 7:3 parafina 1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	0
EX12 5:5 parafina 1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	50

EXEMPLOS COMPARATIVOS. PCD MISTURADA COM CERAS DE NÃO PARAFINA

[0245] Cera montana (30 g) foi dissolvida em 45 g de acetato de etila a 75°C (solução A) em um frasco de fundo redondo de três bocas, de 2 l. Tergitol TMN-6 (1,8 g) e 1,5 g de Tergitol 15-S-30 foram dissolvidos em 120 g de água (solução B) em um béquer de vidro de 1 l a 65°C. As soluções A e B foram misturadas e agitadas por 15 minutos (min) a 65°C. A mistura das soluções A e B foi, então, submetida a ultrassom com um sonificador "Branson sonifier 450" por 4 min a 90% do ciclo de serviço. O acetato de etila foi removido por destilação a vácuo a 40°C. O teor de sólidos da emulsão obtida foi de 22%.

[0246] A emulsão de PCD do EX5 (11,21 g) foi adicionada à temperatura ambiente a 30,91 g da emulsão cera produzida acima para produzir uma emulsão misturada com um teor de sólidos de 23%. Para obter-se o 1% de SST indicado na tabela 3, uma fração dessa mistura foi, então, adicionada a 150 ml de água DI e usada para imersão e tratamento de tecidos de acordo com

o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção" (EC I)".

[0247] A emulsão e cera de PE (2,39 g) e 2,49 g de emulsão de PCD do EX5 não foram primeiro pré-misturados, mas foram, cada um, adicionados separadamente em 150 g de água e, então, bem misturados antes da imersão e tratamento de tecidos de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção" (EC K)".

[0248] Emulsão de cera de carnaúba (3,70 g) e 2,49 g de emulsão de PCD do EX5 não foram primeiro pré-misturados, mas foram, cada um, adicionados separadamente a 150 g de água e, então, bem misturados antes da imersão e tratamento de tecidos de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção" (EC M)".

[0249] A cera de abelha (26,88 g) foi dissolvida em 40,32 g de acetato de etila a 65°C (solução A) em um frasco de fundo redondo, de três bocas, de 1 l. Etoquad C-12 (0,72 g), 1,61 g de Tergitol TMN-6 e 0,81 g de Tergitol 15-S-30 foram dissolvidos em 73,12 g de água DI (solução B) em um béquer de vidro de 1 l a 65°C. As soluções A e B foram misturadas e agitadas durante 15 min a 65°C. A mistura das soluções A e B foi, então, homogeneizada com passando-se através de um homogeneizador (Microfluidics Corp, HC8000) a 65°C duas vezes. O acetato de etila foi removido por destilação a vácuo a 40°C. Propileno glicol (7,53 g) foi, então, adicionado como protetor contra congelamento. O teor de sólidos da emulsão obtida foi de 26,4%. A emulsão de PCD do EX5 (4,39 g) foi adicionada a 10 g da emulsão de cera de abelha produzida acima, à temperatura ambiente para produzir uma emulsão misturada com um teor de sólidos de 26,2%. A razão de massa de sólido de cera de abelha e PCD do EX5 foi de 7:3. Para se obter o 1% de SST indicado na tabela 6, uma fração dessa mistura foi, então, adicionada a 150 ml de água DI e usada para imersão e tratamento de tecido de acordo com o "Procedimento de tratamento através do processo de "espremeção"" (EC O).

[0250] Resultados de aspersão para todas as ceras de não parafina na tabela 6. Todas as misturas com PCD usaram a PCD do exemplo 5.

TABELA 6: CLASSIFICAÇÕES DE ASPERSÃO DE PCD MISTURADA COM CERAS DE NÃO PARAFINA

Exemplo	% de SST	PPP (WPU de 73%) inicial	NTD (WPU de 66%) inicial	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
Apenas PCD do Exemplo 5	1	85	100	85	90	80	75
Apenas cera montana do EC H	1	0	0	0	0	0	0
EC I 7:3 Montana: PCD	1	70	70	50	50	0	0
Apenas cera de PE do EC J	1	0	0	0	0	0	0
EC K 7:3 Cera de PE: PCD	1	70	75	60	60	50	50
Apenas cera de carnaúba do EC L	1	0	0	0	0	0	0
EC M 7:3 Cera de carnaúba: PCD	1	80	85	80	85	70	50
EC N Apenas Cera de abelha	1	0	50	0	0	0	0
EC O 5:5 Cera de abelha: PCD	1	80	75	75	60	70	50

[0251] A descrição completa das patentes, documentos de patente e

publicações citados na presente revelação estão aqui incorporados, em sua totalidade, a título de referência, como se cada um estivesse individualmente incorporado. Várias modificações e alterações desta revelação se tornarão aparentes aos versados nessas técnicas sem que se divirja do escopo e do espírito da revelação. Deve-se compreender que esta revelação não se destina a ser indevidamente limitada pelas modalidades e exemplos ilustrativos aqui apresentados, e que esses exemplos e modalidades são apresentados apenas a título de exemplo, sendo que o escopo da revelação é destinado a ser limitado apenas pelas reivindicações aqui apresentadas da seguinte forma:

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA TRATAR UM SUBSTRATO FIBROSO, caracterizado por compreender a aplicação de uma composição para tratamento isenta de flúor, em uma quantidade suficiente para tornar o substrato fibroso repelente à água, em que a composição para tratamento compreende:

pelo menos um composto de policarbodiimida derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo oligômero compreender pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição de ao menos um monômero de (met)acrilato, em que o monômero de (met)acrilato tem a seguinte fórmula:

$$R^1\text{-}OC(O)C(R^2)=CH_2 \text{ (Fórmula I)}$$

em que:

R^1 compreende um grupo hidrocarboneto que tem 16 átomos de carbono; e

R^2 é H ou CH_3.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela policarbodiimida ser preparada adicionalmente a partir de uma mistura de reação que inclui pelo menos um composto bifuncional reativo a isocianato que tem a seguinte fórmula:

$$H\text{-}X^3\text{-}(CH_2)_m\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_n\text{-}X^4\text{-}H \text{ (Fórmula VIII)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente S, -NH ou $-N(R^{10})$, ou O, em que R^{10} é um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12;

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender a aplicação de uma composição isenta de flúor que compreende pelo menos um composto policarbodiimida da fórmula:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N{=}C{=}N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \text{ (Fórmula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, independentemente, S, -NH ou -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico obtido pela remoção dos grupos isocianatos do mesmo;

q = 0 ou 1;

p é um número inteiro de 1 a 10;

r é um número inteiro de 1 a 20;

Z^2 é um grupo divalente da fórmula:

$$X^3\text{-}(CH_2)_m\text{-}(Z^1)_o\text{-}(CH_2)_n\text{-}X^4 \text{ (Fórmula X)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH ou -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12;

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado dentre:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e

uma combinação dos mesmos;

Q^2 e Q^3 são, independentemente, selecionados dentre:

um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono; e

um grupo tendo a fórmula:

$$-(CH_2)_a\text{-}S\text{-}U \quad \text{(Fórmula XI)}$$

em que:

a é um número inteiro de 1 a 10;

S é enxofre; e

U é selecionado dentre:

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato, cada unidade de repetição compreendendo, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono;

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo uretano, cada unidade de repetição compreendendo, independentemente, um grupo alquila com ao menos 16 átomos de carbono;

um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo ureia, cada unidade de repetição compreendendo, independentemente, um grupo alquila que tem pelo menos 16 átomos de carbono; e

uma combinação dos mesmos;

com a condição de que Q^2 e Q^3 não podem ser, ambos, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela composição de tratamento compreender adicionalmente pelo menos uma cera de parafina.

6. COMPOSIÇÃO ISENTA DE FLÚOR, caracterizada por compreender:

pelo menos uma cera de parafina; e

pelo menos um composto de policarbodiimida;

em que o pelo menos um composto de policarbodiimida tem pelo menos dois grupos hidrocarbonetos, cada um tendo pelo menos 16 átomos de carbono; ou

em que o pelo menos um composto de policarbodiimida é derivado de uma reação de carbodiimidização de uma mistura de reação de carbodiimidização compreendendo pelo menos um oligômero, em que o oligômero compreende pelo menos um grupo terminal isocianato e pelo menos duas unidades de repetição, em que cada uma das pelo menos duas unidades de repetição compreende pelo menos um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 16 átomos de carbono.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo composto de policarbodiimida possuir a fórmula a seguir:

$$Q^2\text{-}(X^5\text{-}C(O)NH\text{-}(A^1\text{-}(N=C=N))_r\text{-}(Z^2)_q\text{-}A^2\text{-}NHC(O)\text{-}X^6)_p\text{-}Q^3 \quad \text{(Formula IX)}$$

em que:

X^5 e X^6 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

A^1 e A^2 são, independentemente, o resíduo de um composto de di-isocianato orgânico obtido pela remoção de grupos isocianatos do mesmo;

q=0 ou 1;

p é um número inteiro de 1 a 10;

r é um número inteiro de 1 a 20;

Z^2 é um grupo divalente da fórmula:

$$-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4- \text{ (Fórmula X)}$$

em que:

X^3 e X^4 são, independentemente, S, -NH, -N(R^{11}) ou O, em que R^{11} é um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 20 átomos de carbono;

m e n são, independentemente, números inteiros de 1 a 12;

o é 0 ou 1; e

Z^1 é selecionado a partir de:

um grupo alquileno de cadeia reta ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono;

um grupo polidimetilsiloxano divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de dimetilsiloxano;

um grupo óxido de alquileno divalente compreendendo de 2 a 100 unidades de repetição de óxido de alquileno; e uma combinação dos mesmos;

Q^2 e Q^3 são, independentemente, selecionados dentre:

um grupo hidrocarboneto tendo ao menos 2 átomos de carbono; e

um grupo tendo a fórmula:

$$-(CH_2)_a-S-U \text{ (Fórmula XI)}$$

em que:

a é um número inteiro de 1 a 10;

S é enxofre; e

U é selecionado dentre:

um oligômero que compreende 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato, em que cada unidade de repetição compreende,

independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono;

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo uretano, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo ao menos 16 átomos de carbono;

um oligômero que compreende de 2 a 20 unidades de repetição de monômeros de (met)acrilato contendo ureia, em que cada unidade de repetição compreende, independentemente, um grupo alquila tendo pelo menos 16 átomos de carbono; e uma combinação dos mesmos;

com a condição de que Q^2 e Q^3 não podem ser, ambos, um grupo hidrocarboneto tendo pelo menos 2 átomos de carbono.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pela cera de parafina ter um ponto de fusão de 40°C a 70°C.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pela cera de parafina estar presente na composição de tratamento em uma quantidade de a 30% em peso, a 70% em peso, e a policarbodiimida está presente em uma quantidade de a 30% em peso, a 70% em peso.

10. SUBSTRATO FIBROSO, caracterizado por ser tratado pelo método, conforme definido na reivindicação 1.