



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

**(11) PI 0409933-8 B1**



**(22) Data de Depósito:** 27/04/2004

**(45) Data da Concessão:** 25/08/2015  
**(RPI 2329)**

---

**(54) Título:** POLÍMERO QUE CONTÉM FLUOR

**(51) Int.Cl.:** C09K3/00; C09K3/18; C08F220/10; D06M15/277; A47G27/02

**(30) Prioridade Unionista:** 02/05/2003 JP 2003-126992, 10/02/2004 JP 2004-033669

**(73) Titular(es):** Daikin Industries Ltd

**(72) Inventor(es):** Ikuo Yamamoto, Tetsuya Masutani

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"POLÍMERO QUE CONTÉM FLÚOR"**.

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um polímero e a um tratamento, que conferem excelente resistência à água, resistência ao óleo e resistência à sujeira a um têxtil, alvenaria, um filtro eletrostático, uma máscara protetora contra pó e uma parte de célula de combustível.

Técnica Anterior

Até agora, um polímero de acrilato contendo flúor tem sido usado como componente ativo e um agente repelente de água e óleo. Grupos fluoralquila de cadeia lateral em monômeros de acrilato que contêm flúor, usados na prática, usualmente têm pelo menos 8 átomos de carbono. Existe um defeito pelo fato de que o monômero de acrilato que contém flúor é excessivamente hidrofóbico, uma vez que o comprimento da cadeia de fluoralquila é longo. A hidrofobicidade excessiva tem causado diversos problemas na preparação e nas propriedades do polímero de acrilato que contém flúor.

Quando uma polimerização de emulsão é usada para a preparação do polímero de acrilato que contém flúor, existem os problemas de que os emulsificantes devem ser usados em grande quantidade e os tipos dos emulsificantes são limitados e pelo fato de que um solvente auxiliar deve ser usado, devido a pouca solubilidade com outros monômeros isentos de flúor. Quando uma polimerização de solução é usada para a preparação do polímero de acrilato que contém flúor, havia o problema de que o monômero de acrilato que contém flúor tem baixa solubilidade em um solvente de polimerização, de modo que não pode ser obtida uma solução de monômero suficiente.

Quanto às propriedades do polímero de acrilato que contém flúor, existe o problema de que não pode ser conferida ao substrato suficiente resistência à água. Esse problema parece ser causado pela excessiva hidrofobicidade dada pelo grupo fluoralquila longo.

Diversos resultados de pesquisas atuais indicam que em vista do tratamento prático de fibras com o agente de tratamento de superfície

(particularmente, o agente repelente de água e óleo), a propriedade de superfície importante não é um ângulo de contato estático, mas é um ângulo de contato dinâmico, particularmente, um ângulo de contato de reversão. Isto é, o ângulo de contato de água de avanço não depende do número de carbonos da cadeia lateral de fluoralquila, mas o ângulo de contato de água de reversão, no caso de carbonos de, no máximo, 7, é notavelmente mais baixo do que no caso de números de carbonos de pelo menos 8. Em correspondência a isso, uma análise por raios X mostra que a cadeia lateral se cristaliza quando o número de carbonos da cadeia lateral é de pelo menos 7.

5

10 É sabido que a resistência à água prática tem relação com a cristalização da cadeia lateral e que a motilidade das moléculas do agente de tratamento de superfície é um fator importante para a revelação das ações práticas (por exemplo, MAEKAWA Takashige, FINE CHEMICAL, Vol. 23, No. 6, página 12 (1994)). Conseqüentemente, acredita-se que o polímero de acrilato com baixo

15

20 número de carbonos do grupo fluoralquila na cadeia lateral, que é de, no máximo 7 (particularmente, no máximo 6), tem baixa cristalinidade, de modo que o polímero não pode satisfazer às ações práticas (particularmente, resistência à água).

Os documentos JP-A-63-90588, JP-A-63-99285 e JP-A-01-315471 descrevem que um polímero de acrilato que contém flúor, no qual a posição alfa está substituída com flúor, cloro ou similar, tem boas propriedades, tal como boa aderência a um substrato, alta resistência de um filme e boa resistência à água e óleo. Essas publicações descrevem que o grupo fluoralquila usado nos Exemplos tem pelo menos 8 átomos de carbono e não sugere o uso de monômero de acrilato com o grupo fluoralquila que tem, no máximo, 6 átomos de carbono.

25

Resultados de estudos recentes (Relatório EPA "PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)) e similar explicam que um PFOA (ácido perfluorooctanóico) duvidosamente tem um risco potencial de carga ambiental. EPA (Environmental Protection Agency [Agência de Prote-

30

ção do Meio Ambiente] dos Estados Unidos) anunciou em 14 de abril de 2003 que a EPA intensifica a investigação científica sobre PFOA.

Por outro lado, o Registro Federal (FR, Vol. 68, No. 73/16 de abril de 2003 [FRL-2303-81]) (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), EPA Environmental News para publicação na segunda-feira, abril de 2003, "EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>), e EPA OPPT FACT SHEET, 14 de abril de 2003, (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/proafacts.pdf>), anunciou que um "telômero" possivelmente poderia metabolizar-se ou decompor-se para PFOA. Também foi anunciado que o "telômero" é usado em uma grande quantidade de produtos comerciais, inclusive espumas de combate às chamas, produtos de higiene e produtos de limpeza, bem como revestimentos resistentes a sujeira, manchas e gordura em tapetes, têxteis, papel e couro.

#### 15 Descrição da Invenção

(Problemas Técnicos a serem Solucionados pela Invenção)

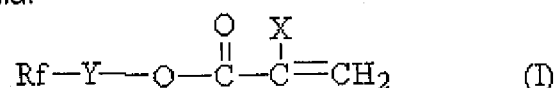
Um objeto da presente invenção é pôr à disposição um polímero de acrilato que contém flúor, com excelente resistência à água, resistência a óleo, resistência à sujeira e resistência à aderência de manchas, mesmo quando a cadeia lateral é um grupo fluoralkila curto, com, no máximo, 6 átomos de carbono.

Outro objeto da presente invenção é pôr à disposição um composto substituto, com a estrutura de arcabouço química, que é diferente do "telômero" acima mencionado.

#### 25 (Medidas para Solucionar Problemas)

A presente invenção põe à disposição um agente de tratamento de superfície, que compreende um polímero que contém flúor, compreendendo:

(A) unidades de repetição derivadas de um monômero que contém flúor da fórmula:



no qual

X é um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo, um átomo de iodo, um grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (no qual  $\text{X}^1$  e  $\text{X}^2$  são um átomo de hidrogênio, um átomo de flúor ou um átomo de cloro), um grupo ciano, um grupo fluoralquila linear ou ramificado, com 1 a 20 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, ou um grupo fenila substituído ou não-substituído,

Y é um grupo alifático, com 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático, com 6 a 10 átomos de carbono,

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  (no qual  $\text{R}^1$  é um grupo alquila, com 1 a 4 átomos de carbono) ou

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  (no qual  $\text{Y}^1$  é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila),

$\text{Rf}$  é um grupo fluoralquila linear ou ramificado, com 1 a 6 átomos de carbono,

(B) unidades de repetição derivadas de um monômero livre de um átomo de flúor, e

(C) opcionalmente, unidades de repetição derivadas de um monômero reticulável.

#### Modalidades Preferidas para Realizar a Invenção

O polímero que contém flúor, que constitui o agente de tratamento de superfície da presente invenção, é um copolímero que compreende

(a) o monômero que contém flúor da fórmula (I), no qual uma posição alfa está substituída por um grupo X,

(b) o monômero livre de um átomo de flúor, e opcionalmente presente,

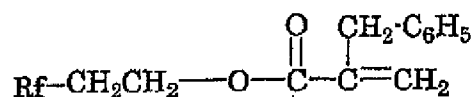
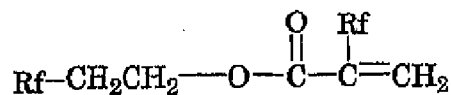
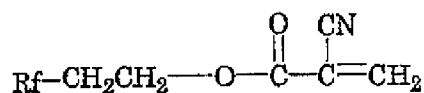
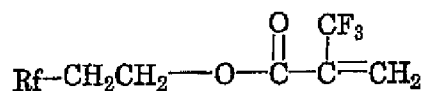
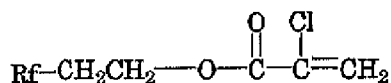
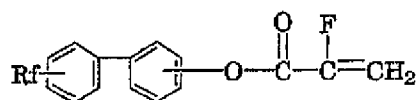
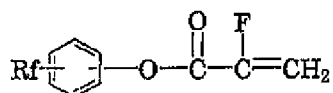
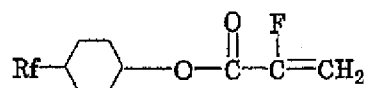
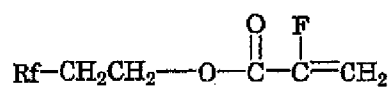
(c) o monômero reticulável.

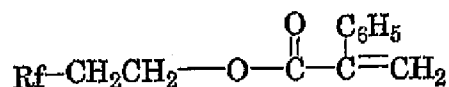
As unidades de repetição (A) são derivadas de (a) o monômero que contém flúor da fórmula (I). Na fórmula (I), o grupo  $\text{Rf}$  é preferivelmente, um grupo perfluoralquila. O número de carbonos do grupo  $\text{Rf}$  é de 1 a 6, por exemplo, de 1 a 4.

Y é, preferivelmente, um grupo alifático, com 1 a 10 átomos de

carbono, um grupo aromático ou cicloalifático, com 6 a 10 átomos de carbono, um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  ( $\text{R}^1$  é um grupo alquila com 1 a 4 átomos de carbono) ou um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  ( $\text{Y}^1$  é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila). O grupo alifático é, preferivelmente, um grupo alqueno (particularmente, o número de carbonos é de 1 a 4, por exemplo, 1 ou 2). O grupo aromático e o grupo cicloalifático podem estar substituídos ou não-substituídos.

Exemplos de monômero (a) que contém flúor são os seguintes:





nas quais Rf é um grupo fluoralquila linear ou ramificado, com 1 a 6 átomos de carbono.

As unidades de repetição (B) são derivadas de (b) o monômero livre de um átomo de flúor. O monômero (b) é, preferivelmente, um monômero livre de flúor, com uma dupla ligação de carbono-carbono. O monômero (b) é, preferivelmente, um monômero de vinila, que está livre de flúor. O monômero (b) livre do átomo de flúor é, em geral, um composto com uma dupla ligação de carbono-carbono. Exemplos preferidos do monômero (b) livre de átomos de flúor incluem, por exemplo, etileno, acetato de vinila, haleto de vinilideno, acrilonitrila, estireno, polietilenoglicol (met)acrilato, polipropilenoglicol (met)acrilato, metóxipolietilenoglicol (met)acrilato, metóxi polipropilenoglicol (met)acrilato, vinil alquil éter e isopreno. O monômero (b) livre de átomos de flúor não está limitado a esses exemplos.

O monômero (b) livre de átomos de flúor pode ser um éster de (met)acrilato com um grupo alquila. O número de átomos de carbono do grupo alquila pode ser de 1 a 30, por exemplo, de 6 a 30, por exemplo, de 10 a 30. Por exemplo, o monômero (b) livre de átomos de flúor pode ser acrilatos da fórmula geral:



no qual  $A^1$  é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila, e  $A^2$  é um grupo alquila, representado por  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 1$  a 30).

As unidades de repetição (C) são derivadas do monômero reticulável (c). O monômero reticulável (c) pode ser um monômero livre de flúor, com pelo menos dois grupos reativos e/ou duplas ligações de carbono-carbono. O monômero reticulável (c) pode ser um composto com pelo menos duas duplas ligações de carbono-carbono, ou um composto com pelo menos uma dupla ligação de carbono-carbono e pelo menos um grupo reativo. Exemplos do grupo reativo incluem um grupo hidroxila, um grupo epóxi, um grupo clorometila, um grupo isocianato bloqueado, um grupo amina e um

grupo carboxila.

Exemplos do monômero reticulável (c) incluem diacetonaacrilamida, (met)acrilamida, N-metilolacrilamida, (met) acrilato de hidroximetila, (met) acrilato de hidroxietila, (met) acrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropila, (met) acrilato de N,N-dimetilaminoetila, (met) acrilato de N,N-dietilaminoetila, butadieno, cloropreno e (met) acrilato de glicidila, aos quais o monômero reticulável não está limitado.

A copolimerização com o monômero (b) e/ou o monômero (c) pode opcionalmente aperfeiçoar diversas propriedades, tal como resistência à água e óleo e resistência à sujeira; durabilidade de limpeza e durabilidade de lavagem das referidas resistência e estabilidade; solubilidade no solvente; dureza; e toque.

No polímero que contém flúor a quantidade do monômero (b) livre de átomos de flúor pode ser de 0,1 a 100 partes em peso, por exemplo, de 0,1 a 50 partes em peso, e a quantidade do monômero reticulável (c) pode ser de, no máximo, 50 partes em peso, por exemplo, no máximo, 20 partes em peso, particularmente, de 0,1 a 15 partes em peso, com base em 100 partes em peso do monômero que contém flúor (a).

O polímero que contém flúor pode ser produzido tal como se segue.

Em uma polimerização de solução, pode ser usado um método para dissolver o(s) monômero(s) em um solvente orgânico, na presença de um iniciador de polimerização, substituindo a atmosfera por nitrogênio e agitando a mistura com aquecimento, à temperatura dentro da faixa de 30°C a 120°C por 1 hora a 10 horas. Exemplos do iniciador de polimerização incluem azobisisobutironitrila, peróxido de benzoíla, peróxido de di-terc-butila, peróxido de laurila, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butila e peroxidicarbonato de diisopropila. O iniciador de polimerização pode ser usado na quantidade dentro da faixa de 0,01 a 20 partes em peso, por exemplo, de 0,01 a 10 partes em peso, com base em 100 partes em peso do total dos monômeros.

O solvente orgânico é inerte em relação ao(s) monômero(s) e dissolve o(s) monômero(s), e exemplos do mesmo incluem acetona, clorofórmio, HCHC225, álcool isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metilacetona, metilisobutilcetona, acetato de etila, acetato de butila, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoreto e triclorotrifluoreto. O solvente orgânico pode ser usado na quantidade dentro da faixa de 50 a 2.000 partes em peso, por exemplo, de 50 a 1.000 partes em peso, com base em 100 partes em peso do total dos monômeros.

Em uma polimerização de emulsão, pode ser usado um método de emulsificar monômeros em água, na presença de um iniciador de polimerização e um agente de emulsificação, substituindo atmosfera por nitrogênio e polimerizando com agitação, por exemplo, à temperatura de 50°C a 80°C, por 1 hora a 10 horas. Como iniciador de polimerização podem ser usados, por exemplo, iniciadores solúveis em água (por exemplo, peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, perbenzoato de t-butila, hidroperóxido de 1-hidroxíciclohexila, peróxido de 3-carboxipropionila, peróxido de acetila, dicloridrato de azobisisobutilamida, azobisisobutironitrila, peróxido de sódio, persulfato de potássio e persulfato de amônio) e iniciadores solúveis em óleo (por exemplo, azobisisobutironitrila, peróxido de benzoíla, peróxido de di-*tert*-butila, peróxido de laurila, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de *t*-butila, e peróxido de carbonato de diisopropila). O iniciador de polimerização pode ser usado na quantidade dentro da faixa de 0,01 a 10 partes em peso, com base em 100 partes em peso dos monômeros.

A fim de obter uma dispersão de polímero em água, que seja superior em estabilidade de armazenamento, é desejável que os monômeros sejam atomizados em água, usando um dispositivo de emulsificação capaz de aplicar uma forte energia de estilhaçamento (por exemplo, um homogeneizador de alta pressão e um homogeneizador ultra-sônico) e depois polimerizar, usando o iniciador de polimerização solúvel em óleo. Como agente de emulsificação, podem ser usados diversos agentes de emulsificação, tal

como um agente de emulsificação aniônico, um agente de emulsificação catiônico e um agente de emulsificação não-iônico, na quantidade dentro da faixa de 0,5 a 20 partes em peso, com base em 100 partes em peso dos monômeros. Quando os monômeros não estão completamente compatibilizados, um agente de compatibilização (por exemplo, um solvente orgânico solúvel em água e um monômero de baixo peso molecular), capaz de compatibilizar suficientemente os mesmos, é preferivelmente adicionado a esses monômeros. Pela adição do agente de compatibilização, a emulsificabilidade e a polimerizabilidade podem ser aperfeiçoadas.

Exemplos do solvente orgânico solúvel em água incluem acetona, metil etil cetona, acetato de etila, propilenoglicol, dipropilenoglicol monometiléter, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol e etanol. O solvente orgânico solúvel em água pode ser usado na quantidade dentro da faixa de 1 a 50 partes em peso, por exemplo, de 10 a 40 partes em peso, com base em 100 partes em peso de água. Exemplos do monômero de baixo peso molecular incluem metacrilato de metila, metacrilato de glicidila e metacrilato de 2,2,2-trifluoretila. O monômero de baixo peso molecular pode ser usado na quantidade dentro da faixa de 1 a 50 partes em peso, por exemplo, de 10 a 40 partes em peso, com base em 100 partes em peso do total dos monômeros.

O agente de tratamento de superfície da presente invenção está, preferivelmente, na forma de uma solução, uma emulsão ou um aerossol. O agente de tratamento de superfície compreende, em geral, o polímero que contém flúor e um meio (particularmente, um meio líquido, por exemplo, um solvente orgânico e/ou água). A concentração do polímero que contém flúor no agente de tratamento de superfície pode ser, por exemplo, de 0,01 a 50% em peso.

O agente de tratamento de superfície pode ser aplicado a um substrato a ser tratado por um procedimento conhecido. Usualmente, o agente de tratamento de superfície é diluído ou dispersado com um solvente orgânico ou água, é aderido às superfícies do substrato por um procedimento bem-conhecido, tal como um revestimento de imersão, um revestimento de pulverização e um revestimento de espuma, e é secado. Caso necessá-

rio, o agente de tratamento de superfície é aplicado junto com um agente de reticulação apropriado, seguido de secagem. Também é possível adicionar outros agentes de tratamento de superfície (por exemplo, um agente repelente de água e um agente repelente de óleo), ou agentes à prova de traças, amaciantes, agentes antimicrobianos, agentes retardadores de chamas, agentes antiestáticos, agentes fixadores de pintura, agentes à prova de amassamento etc. ao agente de tratamento de superfície da presente invenção. Para o revestimento de imersão, a concentração do composto que contém flúor no líquido de tratamento, posto em contato com o substrato, pode ser de 0,05 a 10% em peso, com base no líquido de tratamento. Para o revestimento de pulverização, a concentração do composto que contém flúor no líquido de tratamento pode ser de 0,1 a 5% em peso, com base no líquido de tratamento. Pode ser usado um bloqueador de manchas. Quando o bloqueador de manchas é usado, é preferível usar um emulsificante aniônico ou um tensoativo não-iônico.

O substrato a ser tratado com o agente de tratamento de superfície (por exemplo, um repelente de água e óleo) da presente invenção inclui um têxtil, alvenaria, um filtro (por exemplo, um filtro eletrostático), uma máscara protetora contra pó, uma parte de uma célula de combustível (por exemplo, um eletrodo de difusão gasosa e um suporte de difusão gasosa), vidro, papel, madeira, couro, pêlo, asbesto, tijolo, cimento, metal e óxido, cerâmica, plástico, uma superfície revestida e um reboco. O têxtil pode ser, particularmente, um tapete. O têxtil tem diversos exemplos. Exemplos de têxtil incluem fibras naturais de origem animal ou vegetal, tal como algodão, cânhamo, lã e seda; fibras sintéticas, tal como poliamida, poliéster, álcool polivinílico, poliacrilonitrila, cloreto de polivinila e polipropileno; fibras semi-sintéticas, tal como raiom e acetato; fibras inorgânicas, tal como fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de asbesto; e uma mistura dessas fibras. O agente de tratamento da presente invenção é excelente em resistência em um detergente líquido e escovação (mecânica), pode ser usado apropriadamente para tapetes feitos de náilon ou polipropileno.

O têxtil pode ser em qualquer forma, tal como uma fibra, um te-

cido e similar. Quando o tapete é tratado com o agente de tratamento de superfície da presente invenção, o tapete pode ser formado depois do tratamento das fibras ou fios com o agente de tratamento de superfície, ou o tapete formado pode ser tratado com o agente de tratamento de superfície.

## 5 Exemplos

Os exemplos a seguir ilustram adicionalmente a presente invenção em detalhes, mas não devem ser interpretados como limitando o alcance da mesma.

### Teste de resistência à água de chuveiro

- 10 A resistência à água de chuveiro foi expressa por No. de resistência a água (tal como mostrada na Tabela 1, descrita abaixo), realiza de acordo com JIS-L-1092.

Tabela 1

Resistência à água N°	Estado
5	Sem umidade ou aderência na superfície
4	Ligeira umidade ou aderência na superfície
3	Umidade parcial na superfície
2	Umidade em toda a superfície
1	Umidade no lado anterior e posterior de todas as superfícies

### Teste de resistência à água

- 15 Um tecido tratado é armazenado em um termo-higrostató, com uma temperatura de 21°C e uma umidade de 65% por pelo menos 4 horas. Um líquido de teste (isopropilálcool (IPA), água e uma mistura dos mesmos, tal como mostrado na Tabela 2), que também foi armazenado a 21°C, é usado. O teste é realizado em uma sala com ar condicionado, com um temperatura de 21°C e uma umidade de 65%. Uma gota do líquido de teste, em  
 20 uma quantidade de 0,05 ml, é suavemente pingada por uma micropipeta sobre o tecido. Se a gota permanecer sobre o tecido após uma permanência por 30 segundos, o líquido de teste é aprovado no teste. A resistência a água é expressa por um ponto correspondente a um conteúdo máximo (% em  
 25 volume) de isopropilálcool (IPA) no líquido de teste que é aprovado no teste.

A resistência a água é avaliada como doze níveis, que são, Insuficiente, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, na ordem de um nível deficiente a um nível excelente.

**Tabela 2 Líquido de teste de resistência a água**

Ponto	(% em volume)	
	Isopropilálcool	Água
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
Insuficiente	Inferior a 0/água 100	Isopropilálcool

#### 5 Teste de resistência a óleo

Um tecido tratado é armazenado em um termo-higrostatato, com uma temperatura de 21°C e uma umidade de 65% por pelo menos 4 horas. Um líquido de teste (mostrado na Tabela 3), que também foi armazenado a 21°C, é usado. O teste é realizado em uma sala com ar condicionado, com um temperatura de 21°C e uma umidade de 65%. Uma gota do líquido de teste, em uma quantidade de 0,05 ml, é suavemente pingada por uma micropipeta sobre o tecido. Se a gota permanecer sobre o tecido após uma permanência por 30 segundos, o líquido de teste é aprovado no teste. A resistência a óleo é expressa por um ponto máximo do líquido de teste que é aprovado no teste. A resistência a óleo é avaliada como nove níveis, que são, isuficiente, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, na ordem de um nível deficiente a um nível excelente.

Tabela 3 Líquido de teste de resistência a óleo

Ponto	Líquido de teste	Tensão superficial (dyne/cm, 25°C)
8	n-heptano	20,0
7	n-octano	21,8
6	n-decano	23,5
5	n-dodecano	25,0
4	n-tetradecano	26,7
3	n-hexadecano	27,3
2	mistura líquida de n-hexadecano 35/nujol 65	29,6
1	Nujol	31,2
Insuficiente	inferior a 1	-

#### Teste de estabilidade de armazenamento

Líquidos de teste (3% em massa em acetato de etila) são preparados de polímeros obtidos nos Exemplos Preparativos e Exemplos Preparativos Comparativos. Depois que o líquido foi deixado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente (25°C), é observada a evolução da sedimentação do líquido de tratamento.

- Bom : Nenhuma sedimentação  
 Regular : Ligeira sedimentação  
 10 Deficiente : Muita sedimentação

Os monômeros foram preparados tal como se segue:

#### Exemplo Preparativo 1

##### Síntese do monômero 9F-Alc/ $\alpha$ F

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados ácido 2-fluoracrílico (19 g, 0,21 mol) e trietilamina (22,94 g, 0,23 mol). A atmosfera foi lavada com nitrogênio por 30 minutos, com agitação. Depois que a temperatura interna do frasco foi reduzida para 5°C com gelo, foi adicionado, em gotas, 2-(perfluorbutil)etanol (9F-Alc) (54,52 g, 0,21 mol) por 4,5 horas, de modo que uma máxima da temperatura interna sob nitrogênio foi de 15°C. Depois de completada a adição em gotas, o resfriamento com gelo prosseguiu por 30 minutos, de modo que a reação exotérmica cessou e a temperatura interna passou a ser de 5°C. Depois que a temperatura interna

foi aumentada para a temperatura ambiente, nenhum aumento da temperatura interna foi confirmado e a reação foi amadurecida por uma hora. O líquido de reação foi filtrado e mantido em repouso por uma noite. O líquido de reação foi neutralizado com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  de 10% aquosa e lavada três vezes, para dar um líquido marrom escuro (54,00 g). Rendimento, 77,82%). O produto foi identificado por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

### Exemplo Preparativo 2

#### Síntese do monômero 9F-Alc/ $\alpha$ Cl

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados ácido 2-cloroacrílico (20 g, 0,19 mol), 2-(perfluorbutil)etanol (9F-Alc) (59,49 g, 0,23 mol), ácido p-tolueno sulfônico (1,06 g, 0,0056 mol), t-butila catecol (0,16 g, 0,001 mol) e ciclohexano (90 g, 1,07 mol). O frasco foi aquecido, de modo que a temperatura interna fosse de 80°C. A reação de condensação de desidratação foi realizada usando um método de Dean-Stark. A reação foi realizada por 16 hora. Depois de completada a reação, uma pequena quantidade de sedimentações de cor marrom no líquido de reação foi removida por filtração, a lavagem com água foi realizada três vezes. Depois, o solvente e excesso de 9F-Alc foram removidos por um evaporador, para dar um líquido marrom escuro (46,86 g). (Rendimento: 70,79%). O produto foi identificado por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

Os polímeros foram preparados tal como se segue:

### Exemplo Preparativo 3

#### Síntese do homopolímero 9F-Alc/ $\alpha$ F

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados o monômero sintetizado no Exemplo Preparativo 1 (monômero 9F-Alc/ $\alpha$ F) (15 g, 0,047 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (121,45 g). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV 1,61 g (0,0092 mol) em tricloroetano (7,86 g) e a reação foi realizada por 6 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos de monômero foi

confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação amarela. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um sólido em escamas de cor creme (10,59 g). (Rendimento do polímero: 70,60%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### Exemplo Preparativo 4

##### Homopolímero 9F-Alc/ $\alpha$ C1

10 Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, o monômero sintetizado no Exemplo Preparativo 2 (monômero 9F-Alc/ $\alpha$ C1) (10 g, 0,028 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industriéis, Ltd. (80,95 g) foram carregados. Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV 1,08 g (0,062 mol) em tricloroetano (5,24 g) e a reação foi realizada por 6 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos de monômero foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto de pó branco (8,17 g). (Rendimento do polímero: 81,77%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### 25 Exemplo Preparativo 5

##### Copolímero 9F-Alc/ $\alpha$ F StA

30 Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, o monômero sintetizado no Exemplo Preparativo 1 (monômero 9F-Alc/ $\alpha$ F) (7,00 g, 0,021 mol), acrilato de estearila (3,00 g, 0,0093 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industriéis, Ltd. (56,47 g) foram carregados. Depois de a solução ter sido borbulhada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatu-

ra interna foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,043 mol) em tricloroetano (3,67 g) e a reação foi realizada por 6 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos do monômero 9F-Alc/ $\alpha$ F e do monômero de acrilato de estearila foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação de cor creme. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto elástico de cor creme (7,12 g). (Rendimento do polímero: 71,2%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN. A composição dos monômeros no polímero era quase a mesma como a dos monômeros carregados.

#### Exemplo Preparativo 6

##### Copolímero 9F-Alc/ $\alpha$ C1 StA

Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, o monômero sintetizado no Exemplo Preparativo 2 (monômero 9F-Alc/ $\alpha$ C1) (7,00 g, 0,020 mol), acrilato de estearila (3,00 g, 0,0093 ml) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industriels, Ltd. (56,47 g, 0,19 mol) foram carregados. Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,043 mol) em tricloroetano (3,67 g) e a reação foi realizada por 6 horas. Depois, foi adicionada, adicionalmente, uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,043 mol) em tricloroetano (3,67 g) e a reação foi realizada por 6 horas.

A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos do monômero 9F-Alc/ $\alpha$ C1 e do monômero de acrilato de estearila foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto de pó branco (7,86 g). (Rendimento do polímero: 78,6%). O polí-

mero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN. A composição dos monômeros no polímero era quase a mesma como a dos monômeros carregados.

#### Exemplo Preparativo Comparativo 1

##### 5 Homopolímero 9F-Alc/AA

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados acrilato de 2-(perfluorbutil)etil (9F-Alc/AA) (R-1420, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation) (15 g, 0,047 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (121,45 g). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (1,61 g, 0,0092 mol) em tricloroetano (7,86 g) e a reação foi realizada por 5 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos de monômero foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação semelhante xarope, de amido branco. Um líquido sobrenadante foi removido por decantação e um solvente foi removido da precipitação por um evaporador, para dar um composto líquido, transparente, altamente viscoso (9,36 g). (Rendimento do polímero: 62,40%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### Exemplo Preparativo Comparativo 2

##### 25 Homopolímero 17F-Alc/AA

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados acrilato de 2-(perfluorbutil)etila (17F-Alc/AA) (R-1820, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation) (15 g, 0,03 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (121,45 g, 0,40 mol). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (1,61 g, 0,0092 mol) em tricloroetano (7,86 g) e a reação foi reali-

zada por 5 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos de monômero foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação  
5 branca. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto em pó, branco (12,55 g). (Rendimento do polímero: 83,33%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### Exemplo Preparativo Comparativo 3

##### 10 Copolímero 9F-Alc/AA Sta

Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, foram carregados acrilato de 2-(perfluorbutil)etila (9F-Alc/AA) (R-1420, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation) (7,00 g, 0,022 mol), acrilato de estearila (3,00 g, 0,0093 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (56,47 g, 0,19 mol). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,0043 mol) em tricloroetano (3,67 g) e a reação foi realizada por 6 horas. Depois, foi ad-  
15 dicionada, adicionalmente, uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,0043 mol) em tricloroetano (3,67 g) e a reação foi realizada por 6 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos do monômero 9F-Alc/AA e do monômero de acrilato de estearila foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a  
25 reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. Um líquido sobrenadante foi removido por decantação e um solvente foi removido da precipitação por um evaporador, para dar um composto líquido, opaco, altamente viscoso (7,06 g). (Rendimento do polímero: 70,60%). O polímero foi identificado por uma análise  
30 elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN. A composição dos monômeros no polímero era quase igual à dos monômeros carregados.

#### Exemplo Preparativo Comparativo 4

### Copolímero 17F-Alc/AA Sta

Em um frasco de quatro gargalos de 200 ml, foram carregados acrilato de 2-(perfluorbutil)etila (17F-Alc/AA) (R-1820, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation) (21,00 g, 0,041 mol), acrilato de estearila (9,00 g, 0,028 mol) e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (170,00 g, 0,56 mol). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (2,25 g, 0,013 mol) em tricloroetano (11,00 g) e a reação foi realizada por 5 horas. Depois, foi adicionada, adicionalmente, uma solução de PERBUTYL PV (0,75 g, 0,0043 mol) em tricloroetano (3,67 g, 0,027 mol) e a reação foi realizada por 5 horas. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos do monômero 17F-Alc/AA e do monômero de acrilato de estearila foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. A precipitação branca foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto em pó, branco (27,07 g). (Rendimento do polímero: 90,23%). O polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4), <sup>1</sup>H-RMN, <sup>19</sup>F-RMN e <sup>13</sup>C-RMN. A composição dos monômeros no polímero era quase igual à dos monômeros carregados.

### Exemplo Preparativo Comparativo 5

#### Síntese do monômero 17F-Alc/αCl

Em um frasco de quatro gargalos, protegido contra a luz, de 500 ml, foram carregados acrilato de 2-(perfluorocetil)etila (17F-Alc/AA) (R-1820, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation) (251 g, 484 mmoles), trietilamina (1,47 g, 14,5 mmoles), t-butilcatecol (0,1 g). Cloro foi soprado no frasco, a uma temperatura entre temperatura ambiente e 50°C, por 17 horas, para dar um composto de dicloro (285 g).

De acordo com uma análise por cromatografia de gás, a conversão era de 100% e a seletividade do composto de dicloro era de 97% (Área

de G.C). A estrutura do composto objeto foi confirmada por  $^1\text{H-RMN}$ .

Depois, foram carregados (640 g) e t-butilcatecol (0,1 g) em um frasco de Erlenmeyer de 2 L e trietilamina foi adicionada (58,7 g, 581 mmol), enquanto era feito o resfriamento com gelo. Quanto o calor exotérmico foi atenuado, o composto de dicloro (285 g, 484 mmol, pureza de G.C.: 97%) foi adicionado gradualmente, durante resfriamento com gelo. Depois de ter sido adicionada toda a quantidade do composto de dicloro, o composto de dicloro foi reagido à temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos. O desaparecimento do composto de dicloro foi confirmado por uma cromatografia de gás.

A mistura foi lavada com água, para eliminar um sal de cloridrato de trietilamina e evaporada para eliminar clorofórmio, dando um sólido marrom (224 g; rendimento: 84%). O produto foi identificado por  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{19}\text{F-RMN}$  e  $^{13}\text{C-RMN}$ .

#### 15 Exemplo Preparativo Comparativo 6

##### Homolímero 17F-Alc/ $\alpha$ Cl

Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, foram carregados o monômero 17F-Alc/ $\alpha$ Cl (15 g, 0,027 mol), sintetizado no Exemplo Preparativo Comparativo 5 e tetracloroexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (121,4 g). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (1,61 g, 0,0067 mol) em tricloroetano (5 g) e a reação foi realizada por 4 horas. Depois, foi adicionada, adicionalmente, uma solução de PERBUTYL PV (0,32 g, 0,0013 mol) em tricloroetano (2 g) e a reação foi realizada por 1 hora. A reação foi monitorada por uma cromatografia de gás e o desaparecimento de picos do monômero foi confirmado e considerado como o término da reação. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. A precipitação branca foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto em pó, branco (12,4 g). (Rendimento do polímero: 83%). O

polímero foi identificado por uma análise elementar (Tabela 4),  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### Exemplo Preparativo Comparativo 7

##### Copolímero 17F-Alc/ $\alpha$ Cl Sta

5                    Em um frasco de quatro gargalos de 100 ml, foram carregados o monômero 17F-Alc/14 g, 0,025 mol, sintetizado no Exemplo Preparativo Comparativo 5, estearil acrilato (6,00 g, 0,019 mol) e tetraclorohexafluorbutano (S-316, produzido por Daikin Industries Ltd.) (113,3 g, 0,373 mol). Depois de a solução ter sido soprada com nitrogênio por 30 minutos, uma fase gasosa foi substituída com nitrogênio por 30 minutos. Depois que a temperatura interna do frasco foi aumentada para 60°C, foi adicionada uma solução de PERBUTYL PV (1,5 g, 0,0062 mol) em tricloroetano (5 g) e a reação foi realizada por 4 horas. Depois, foi adicionada, adicionalmente, uma solução de PERBUTYL PV (0,3 g, 0,0012 mol) em tricloroetano (3 g) e a reação foi realizada por 6 horas. Depois de completada a reação, metanol foi adicionado a uma solução contendo um polímero, para precipitar uma precipitação branca. A precipitação foi filtrada sob uma pressão reduzida e secada em um secador a vácuo, para dar um composto em pó, branco (17,2 g), (Rendimento do polímero: 86%). O polímero foi identificado por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN. A composição dos monômeros no polímero era quase igual à dos monômeros carregados.

##### Exemplo 1

25                    O polímero (6 g) obtido no Exemplo Preparativo 3 foi dissolvido em HCFC225 (600 g). Depois, três tecidos de teste de náilon (510 mm x 205 mm) foram imersos nessa solução de teste (150 g) por aproximadamente 5 minutos e o solvente foi removido por desidratador centrífugo (500 rpm, 20 segundos). O mesmo procedimento foi realizado para três tecidos de teste de PET (510 mm x 205 mm), três tecidos de teste mistos de PET/algodão (510 mm x 205 mm) e três tecidos de teste de algodão (510 mm x 205 mm).  
30                    Depois, cada tecido de teste foi secado a 28°C por uma noite.

                      Depois, cada um dos tecidos dos tecidos de teste de náilon, tecidos de teste de PET, tecidos de teste mistos de PET/algodão e tecidos de

teste de algodão foi tratado por um esticador de grampos a 80°C, por 3 minutos, e cada tecido foi cortado em metades (255 m x 205 mm). Uma metade foi usada para um teste de resistência a água de chuveiro, e a outra metade foi usada para um teste de resistência a água e um teste de resistência a óleo.

Depois, cada um dos tecidos dos tecidos de teste de náilon, tecidos de teste de PET, tecidos de teste mistos de PET/algodão e tecidos de teste de algodão foi tratado por um esticador de grampos a 150°C, por 3 minutos, e cada tecido foi cortado em metades (255 m x 205 mm). Uma metade foi usada para um teste de resistência a água de chuveiro, e a outra metade foi usada para um teste de resistência a água e um teste de resistência a óleo.

Os tecidos de teste de náilon, tecidos de teste de PET, tecidos de teste mistos de PET/algodão e tecidos de teste de algodão restantes não foram submetidos ao tratamento térmico e foram cortados em metades. Uma metade foi usada para um teste de resistência a água de chuveiro, e a outra metade foi usada para um teste de resistência a água e um teste de resistência a óleo. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 5.

A estabilidade de armazenamento de uma solução com concentração de 3% em peso do polímero em etilacetato, armazenado a 25°C por 24 horas, também foi medida. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

### Exemplo 2

O polímero obtido no Exemplo Preparativo 4 foi tratado tal como no Exemplo 1, e, depois, submetido ao teste de resistência à água de chuveiro, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a óleo. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 5.

Também foi medida a estabilidade de armazenamento. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

### Exemplo 3

O polímero obtido no Exemplo Preparativo 5 foi tratado tal como no Exemplo 1, e, depois, submetido ao teste de resistência à água de chuveiro, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a óleo. Os re-

sultados dos testes são mostrados na Tabela 5.

Também foi medida a estabilidade de armazenamento. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### Exemplo 4

5 O polímero obtido no Exemplo Preparativo 6 foi tratado tal como no Exemplo 1, e, depois, submetido ao teste de resistência à água de chuveiro, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a óleo. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 5.

10 Também foi medida a estabilidade de armazenamento. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### Exemplo 5

15 O monômero 9F-Alc/ $\alpha$ F, sintetizado no Exemplo Preparativo 1 foi dissolvido em cada um de isopropil álcool, tolueno, n-heptano, essência mineral, metil metacrilato, etil metacrilato e glicidil metacrilato, para dar uma solução com uma concentração de 3% em massa e a solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente (25°C) por 24 horas. A evolução da sedimentação foi observada. Os critérios da avaliação foram os mesmos como os do teste de estabilidade de armazenamento. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

20 O monômero 9F-Alc/ $\alpha$ Cl, sintetizado no Exemplo Preparativo 2, 2-(perfluorbutil) etil acrilato (9F-Alc/AA) (R-1420, produzido por Daikin Chemicals Sales Corporation), usado no Exemplo Preparativo Comparativo 1, o monômero de perfluoracrilato,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  (uma mistura dos compostos, na qual  $n = 3, 4, 5, 6$  e  $7$ , em quantidades de 25 50% em massa, 25% em massa, 12% em massa, 6% em massa e 3% em massa)] (17F-Alc/AA) também foram submetidos ao teste de solubilidade da mesma maneira.

Os resultados são mostrados na Tabela 7.

#### Exemplo Comparativo 1

30 O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 1 foi tratado tal como no Exemplo 1 e depois submetido ao teste de resistência à água de chuveiro, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a

óleo. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 5.

Também foi medida a estabilidade de armazenamento da solução de teste. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### Exemplo Comparativo 2

5 O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 2 foi submetido ao teste de estabilidade de armazenamento da solução de teste. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### Exemplo Comparativo 3

10 O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 3 foi tratado tal como no Exemplo 1 e depois submetido ao teste de resistência à água de chuva, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a óleo. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 5.

Também foi medida a estabilidade de armazenamento da solução de teste. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### 15 Exemplo Comparativo 4

O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 4 foi submetido ao teste de estabilidade de armazenamento da solução de teste. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

#### Exemplo Comparativo 5

20 O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 6 (6 g) foi dissolvido em HCFC 225 (600 g). Depois, três tecidos de teste de náilon (510 mm x 205 mm) foram imersos nessa solução de teste (150 g) por aproximadamente 5 minutos e o solvente foi removido por desidratador centrífugo (500 rpm, 20 segundos). Depois, cada tecido de teste foi secado a 28°C  
25 por uma noite.

Depois, cada um dos tecidos foi tratado por um esticador de grampos a 150°C, por 3 minutos, e cada tecido foi cortado em metades (255 m x 205 mm). Uma metade foi usada para um teste de resistência a água de chuva, e a outra metade foi usada para um teste de resistência a água e  
30 um teste de resistência a óleo.

Os resultados do teste são mostrados na Tabela 8.

#### Exemplo Comparativo 6

O polímero obtido no Exemplo Preparativo Comparativo 7 foi tratado tal como no Exemplo Comparativo 5 e depois submetido ao teste de resistência à água de chuveiro, ao teste de resistência à água e ao teste de resistência a óleo. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 8.

Tabela 4

Análise elemen- tar		Exemplo preparativo 3	Exemplo preparativo 4	Exemplo preparativo 5	Exemplo preparativo 6	Comparativo Exemplo preparativo 1	Comparativo Exemplo preparativo 2	Comparativo Exemplo preparativo 3	Comparativo Exemplo preparativo 4
F	Encontrado (%)	55,01	47,32	37,72	31,95	49,74	57,80	35,97	42,12
	Calculado (%)	56,55	48,51	39,58	33,96	53,77	62,37	37,64	43,65
C	Encontrado (%)	31,33	31,17	45,42	46,39	33,67	30,28	42,85	44,05
	Calculado (%)	32,14	30,64	45,83	44,78	33,96	30,12	47,11	44,41
H	Encontrado (%)	1,89	2,09	4,96	4,57	2,21	1,58	4,45	4,21
	Calculado (%)	1,79	1,70	4,95	4,90	2,20	1,35	5,24	4,65
N	Encontrado (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Calculado (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	Encontrado (%)	0,00	10,69	0,00	6,67	0,00	0,00	0,00	0,00
	Calculado (%)	0,00	10,07	0,00	7,05	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 5

Tecido de teste	Temperatura de tratamento	Exemplo 1			Exemplo 2		
		Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo	Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo
Náilon	RT	70	3	2	80	5	6
	80.	50	3	2	80	5	6
	150.	70	7	6	90	9	7
PET	RT	50	3	1	70	6	6
	80.	50	4	2	80	6	6
	150.	70	6	3	100	7	6
PET/ algodão	RT	50	5	1	50	7	3
	80.	50	7	1	70	8	4
	150.	70	7	1	80	9	4
algodão	RT	50	9	4	50	7	3
	80.	50	9	4	50	7	4
	150.	50	9	5	50	8	5
Tecido de teste	Temperatura de tratamento	Exemplo 3			Exemplo 4		
		Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo	Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo
Náilon	RT	70	8	6	90	8	6
	80.	80	9	6	100	10	6
	150.	80	9	6	100	10	6
PET	RT	70	6	3	80	8	4
	80.	70	6	4	90	8	5
	150.	80	6	4	100	9	6
PET/ algodão	RT	50	8	4	70	6	4
	80.	70	9	4	80	6	6
	150.	70	9	5	100	6	6
algodão	RT	50	9	4	50	6	4
	80.	50	9	4	50	6	6
	150.	50	9	4	90	6	6
Tecido de teste	Temperatura de tratamento	Exemplo Comparativo 1			Exemplo Comparativo 3		
		Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo	Resistência a água de chuveiro	Resistência à água	Resistência a óleo
Náilon	RT	50	2	0	70	5	2
	80.	50	3	0	70	5	2
	150.	50	3	0	70	5	2
PET	RT	3	5	50	5	3	3
	80.	70	3	5	50	5	3
	150.	70	3	5	50	5	3
PET/ algodão	RT	0	2	2	0	3	2
	80.	0	2	2	0	3	2
	150.	0	3	3	50	5	2
algodão	RT	0	0	3	0	2	2
	80.	0	0	3	0	2	2
	150.	0	Falha	4	0	6	2

Tabela 6

Estabilidade de armazenamento	
Exemplo 1	Boa
Exemplo 2	Boa
Exemplo 3	Boa
Exemplo 4	Boa
Exemplo Comparativo 1	Boa
Exemplo Comparativo 2	Deficiente
Exemplo Comparativo 3	Boa
Exemplo Comparativo 4	Deficiente

Tabela 7

Isopropil álcool	Boa	Boa	Boa	Deficiente
Tolueno	Boa	Boa	Boa	Deficiente
n-Heptano	Boa	Boa	Boa	Regular
Essência mineral	Boa	Boa	Boa	Deficiente
Metil metacrilato	Boa	Boa	Boa	Regular
Etil metacrilato	Boa	Boa	Boa	Regular
Glicidil metacrilato (Blemmer G)	Boa	Boa	Boa	Deficiente

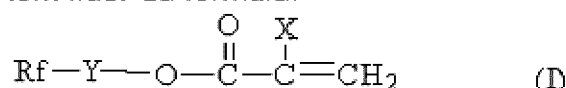
Tabela 8

Nome	17FCA			17FCIA/StA			9FCIA			9FCIA/StA		
	Exemplo Comparativo 5			Exemplo Comparativo 6			Exemplo 2			Exemplo 4		
Avaliação de Propriedades	Resistên- cia a água de chuveiro	Resis- tência à água	Resis- tência a óleo	Resistên- cia a água de chuveiro	Resistên- cia à água	Resistên- cia a óleo	Resistên- cia a água de chuveiro	Resistên- cia à água	Resistên- cia a óleo	Resistên- cia a água de chuveiro	Resistên- cia à água	Resistên- cia a óleo
Algodão	70	8	5	50	6	5	100	8	5	90	6	6
Temp. de tratamento	150°C											

## REIVINDICAÇÕES

1. Polímero que contém flúor, caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) unidades de repetição derivadas de um monômero que contém flúor da fórmula:



na qual X é um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo, um átomo de iodo, um grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (no qual cada um de  $\text{X}^1$  e  $\text{X}^2$  é um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor), um grupo ciano, um grupo fluoralkila linear ou ramificado, com 1 a 6 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, ou um grupo fenila substituído ou não-substituído,

Y é um grupo alifático, com 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático, com 6 a 10 átomos de carbono,

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  (no qual  $\text{R}^1$  é um grupo alkila, com 1 a 4 átomos de carbono) ou

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  (no qual  $\text{Y}^1$  é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila), e

Rf é um grupo fluoralkila linear ou ramificado, com 1 a 4 átomos de carbono,

(B) unidades de repetição derivadas de um monômero livre de um átomo de flúor, e

(C) opcionalmente presentes, unidades de repetição derivadas de um monômero reticulável.

2. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo Rf nas unidades de repetição (A) tem 1 a 4 átomos de carbono.

3. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo Rf nas unidades de repetição (A) é um grupo perfluoralkila.

4. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero livre de átomos de flúor, que

constitui as unidades de repetição (B), é acrilato da fórmula geral:



no qual A<sup>1</sup> é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila, e A<sup>2</sup> é um grupo hidrocarboneto, com 1 a 30 átomos de carbono (particularmente, um grupo alquila, representado por C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n é 1 a 30).

5

5. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero reticulável, que constitui as unidades de repetição (C), é um monômero livre de flúor, com pelo menos dois grupos reativos e/ou duplas ligações de carbono-carbono.

10

6. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero que contém flúor, a quantidade do monômero livre de átomos de flúor é de 0,1 a 50 partes em peso, e a quantidade do monômero reticulável é de, no máximo, 20 partes em peso, com base em 100 partes em peso do monômero que contém flúor.

15

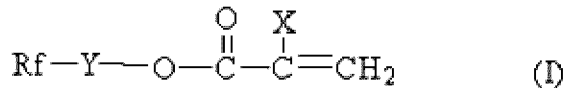
7. Polímero que contém flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo R<sub>f</sub> é um grupo perfluoralquila.

## RESUMO

Patente de Invenção: "POLÍMERO QUE CONTÉM FLÚOR".

A presente invenção refere-se a polímero que contém flúor, que compreende:

- 5 (A) unidades de repetição derivadas de um monômero que contém flúor da fórmula:



- na qual X é um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo, um átomo de iodo, um grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (no qual cada um de  $\text{X}^1$  e  $\text{X}^2$  é um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor), um grupo ciano, um grupo fluoralkila linear ou ramificado, com 1 a 6 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, ou um grupo fenila substituído ou não-substituído,

- Y é um grupo alifático, com 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático, com 6 a 10 átomos de carbono,

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  (no qual  $\text{R}^1$  é um grupo alkila, com 1 a 4 átomos de carbono) ou

um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  (no qual  $\text{Y}^1$  é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila), e

- 20 Rf é um grupo fluoralkila linear ou ramificado, com 1 a 4 átomos de carbono,

(B) unidades de repetição derivadas de um monômero livre de um átomo de flúor, e

- (C) opcionalmente presentes, unidades de repetição derivadas de um monômero reticulável.