



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0608792-2 B1



(22) Data do Depósito: 08/05/2006

(45) Data de Concessão: 02/05/2017

(54) Título: POLÍMERO CONTENDO FLÚOR, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO, AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UM SUBSTRATO E PRODUTO TÊXTIL

(51) Int.Cl.: C08F 283/12; C08G 77/28; D06M 15/19; D06M 15/643

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2005 US 60/679,150, 25/08/2005 US 60/711,335

(73) Titular(es): DAIKIN INDUSTRIES LTD. DOW CORNING CORPORATION

(72) Inventor(es): SHINICHI MINAMI; TETSUYA MASUTANI; PETER C. HUPFIELD; AVRIL E. SURGENOR; IKUO YAMAMOTO

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "POLÍMERO CONTENDO FLÚOR, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO, AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UM SUBSTRATO E PRODUTO TÊXTIL".

Referência Cruzada a Pedidos de Patente Correlatados

[001] Este pedido de patente apresenta prioridades de Pedido de patente dos Estados Unidos N^{os} 60/679.150 e 60/711.335, cujas descrições são incorporadas neste relatório como referência.

Campo Técnico

[002] A presente invenção se refere a um produto fluorossilicone de reação de um organopolissiloxano mercapto funcional e um monômero contendo flúor, e a métodos de preparação do fluorossilicone. Os produtos fluorossilicone são adequados para aplicação a substratos tais como produtos têxteis, particularmente panos, para conferir propriedades repelentes a óleo (oleofobicidade) ao produto têxtil.

[003] O produto fluorossilicone de reação (isto é, um polímero contendo flúor e silício) é útil para um agente de tratamento de superfície que confere excelentes repelência à água, repelência a óleo, resistência a sujeira, e sensação para um substrato tal como um produto têxtil.

Antecedente da Técnica

[004] Polímeros de fluorocarbono são extensivamente usados na indústria têxtil para conferir oleofobicidade/repelência a óleo para um pano. Por exemplo, US-A-5247008 descreve agentes de acabamento para produtos têxteis, couro, papel e substratos minerais que são dispersões aquosas de um copolímero de um acrilato ou metacrilato de perfluoroalquila, um acrilato ou metacrilato de alquila e um acrilato ou metacrilato de aminoalquila.

[005] US-A-5068295 descreve um repelente à água e a óleo que compreende um copolímero de um acrilato ou metacrilato de perflu-

roalquila, um poliorganossiloxano que contém um grupo vinila e um monômero de vinila contendo um grupo isocianato ou isocianato bloqueado.

[006] US-A-6582620 e US-A-5883185 descrevem uma composição de tratamento para produtos têxteis para torná-los repelentes à água e a óleo obtida por meio de co-hidrólise e condensação de (A) um alcoxissilano que transporta alquila fluorada, (B) um alcoxissilano que transporta amino, e (C) um poliorganossiloxano que transporta alcoxissilila.

[007] US-A-5536304 descreve aplicação de uma mistura de um polidimetilsiloxano de término anidrido succínico e um poli(metacrilato de fluoroalquila) para algodão fornecer um pano com repelência a óleo.

[008] US-A-6472019 descreve tratamento de um produto têxtil com um agente repelente à água e a óleo, o qual compreende um polímero contendo flúor e um composto de ácido graxo sulfatado e WO 2004/069935 e WO 2004/069955 descrevem um polímero contendo flúor transferido como uma dispersão aquosa para tratamento de produto têxtil.

[009] Uma das desvantagens principais de acabamentos tópicos preparados com polímeros de fluorocarbono é que eles proporcionam uma sensação áspera à superfície do pano. Há uma necessidade de agentes de tratamento de produto têxtil que conferem oleofobicidade e repelência a óleo a panos sem conferir uma sensação áspera à superfície do pano, e preferencialmente enquanto ao mesmo tempo conferir uma melhoria na sensação comparada com pano não-tratado.

[010] Até agora, a fim de fornecer tanto repelência à água quanto a óleo e suavidade para um substrato tal como um produto têxtil, usou-se amplamente uma composição repelente à água e a óleo que compreende um grupo perfluoroalquila fornecendo repelência à água e a

óleo e um composto de silicone fornecendo suavidade. Por favor ver, por exemplo, JP-A-58-42682, JP-A-60-190408, JP-A-63-075082, JP-A-09-143877 e USP 4070152.

[011] Há, por exemplo, um método de utilizar um copolímero de um monômero de acrilato contendo flúor e um monômero de acrilato de silicone para o mesmo propósito (por exemplo, JP-A-02-214791 e JP-A-03-231986). Esse método, contudo, apresenta o problema que a repelência à água e a óleo é diminuída.

[012] A propósito, o polímero de fluoroacrilato usado como o agente de tratamento de superfície convencional necessita pelo menos de 8 átomos de carbono no grupo fluoroalquila a fim de fornecer repelência à água e a óleo suficiente. Uma vez que esse polímero de fluoroacrilato apresenta alta hidrofobicidade, no caso de polimerização em emulsão, há necessidade de que a quantidade do emulsificante usado seja grande, o problema é que o tipo do emulsificante é limitado, e a necessidade de que um solvente auxiliar deve ser usado devido a pobre compatibilidade com um outro monômero livre de flúor. No caso de uma polimerização em solução, há o problema de que a solubilidade para um solvente de polimerização seja diminuída em relação à mesma razão.

[013] Resultados de estudo recente (*EPA Report "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 o tal estudo clarifica-se que um PFOA (ácido perfluorooctanoico) duvidosamente apresenta um risco potencial de carga ambiental. EPA (*Environmental Protection Agency of USA*), anunciou em 14 de abril de 2003 que o EPA intensifica a investigação científica.

[014] Por outro lado, Registro Federal (RF Vol. 68, Nº 73/16 de abril de 2003 [FRL-2303-8])

(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), *EPA Environmental News* para liberação segunda-feira, abril, 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/pfoafacts.pdf>) anunciou que um "telômero" fluorado poderá metabolizar ou decompõer-se a PFOA. Anunciou-se também que o telômero é usado em um amplo número de produtos comerciais, incluindo espumas para combate a incêndio, produtos de cuidados e produtos de limpeza, bem como revestimento resistente a sujeira, mancha e graxa em carpetes, produtos têxteis, papéis e couro.

[015] Vários resultados de pesquisa recente indicam que na expectativa do tratamento prático de fibras com o agente de tratamento de superfície (particularmente o agente repelente à água e a óleo), a importante propriedade de superfície não é um ângulo de contato estático, mas é um ângulo de contato dinâmico, particularmente um ângulo de contato reverso. Isto é, o ângulo de contato de avanço de água não é dependente do número de carbono da cadeia lateral fluoroalquila, mas o ângulo de contato reverso de água no caso de número de carbono de no máximo 7 é notavelmente menor que no caso de número de carbono de pelo menos 8. Em correspondência a isso, uma análise por raios X mostra que a cadeia lateral cristaliza-se quando o número de carbonos de cadeia lateral é pelo menos 7. Sabe-se que a repelência real a água tem relação com a cristalização da cadeia lateral e que mobilidade das moléculas do agente de tratamento de superfície é um fator importante para expressão dos desempenhos reais (por exemplo, MAEKAWA takashige, *FINE CHEMICAL*, Vol. 23, Nº 6, página 12 (1994)). Conseqüentemente, acredita-se que o polímero de acrilato que apresenta baixo número de carbonos de grupo fluoroalquila na

cadeia lateral que é no máximo 7 (particularmente no máximo 6) apresenta baixa cristalinidade de modo que o polímero não possa satisfazer os desempenhos reais (particularmente repelência à água).

[016] Até agora, sabe-se que o polímero de acrilato contendo flúor que apresenta uma posição alfa substituída com flúor, cloro ou similares apresenta boa adesão a um substrato, forma uma película que apresenta uma grande resistência, e confere boa repelência à água e a óleo (JP-A-63-90588, JP-A-63-99285 e JP-A-01-315471). Essas publicações também mostram que o número de carbonos do grupo fluoroalquila usado nos exemplos de trabalho é pelo menos 8, e essas publicações não consideram o uso do monômero de acrilato que apresenta grupo fluoroalquila tendo no máximo 6 átomos de carbono.

[017] Propõe-se usar o polímero de acrilato contendo flúor que apresenta o grupo fluoroalquila tendo no máximo 4 átomos de carbono e em que a posição alfa é substituída com flúor, cloro ou similares (por exemplo, WO2004-096939). Uma vez que a película polimérica, contudo, seja forte, a sensação do produto têxtil tratado é problematicamente deteriorado.

[018] Propõe-se um método de adicionar um polímero de silicone ou copolimerizar um monômero contendo silício para o grupo fluoroalquil alquila que apresenta no máximo 4 átomos de carbono para fornecer tanto boa repelência à água e a óleo e sensação (por exemplo, WO2004-108855).

[019] O aumento do teor de polímero de silicone, contudo, problematicamente diminui a repelência à água e a óleo.

Problemas a serem Resolvidos pela Invenção

[020] Um objetivo da presente invenção é proporcionar um agente repelente à água e a óleo que compreende um polímero de acrilato contendo flúor que confere excelente repelência à água e a óleo e resistência a sujeira para um substrato, quando o substrato é tratado

com o agente repelente à água e a óleo.

Sumário da Invenção

[021] Os presentes inventores descobriram que o objetivo acima mencionado pode ser obtido por um polímero que é formado de um monômero que compreende um monômero contendo flúor e que é polimerizado na presença de um organopolissiloxano mercapto funcional.

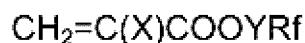
[022] A presente invenção proporciona um polímero contendo flúor que compreende unidades de repetição derivadas de um monômero que compreende um monômero contendo flúor, em que o polímero contendo flúor apresenta uma metade de silicone possuída por um organopolissiloxano mercapto funcional.

[023] A presente invenção também proporciona um método de produzir um polímero contendo flúor que compreende unidades de repetição derivadas de um monômero que compreende um monômero contendo flúor, em que o método compreende polimerização do monômero na presença de um organopolissiloxano mercapto funcional para fornecer o polímero contendo flúor.

[024] Esta invenção proporciona um polímero contendo flúor que compreende unidades de repetição derivadas de:

(A) um monômero que compreende;

(a) um monômero contendo flúor de fórmula:



em que X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio,

Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente, e

Rf é um grupo fluoroalquila que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, e

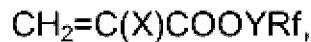
(B) um organopolissiloxano mercapto funcional.

[025] A presente invenção também proporciona um método de produzir um polímero contendo flúor que compreende

polimerizar:

(A) um monômero que compreende;

(a) um monômero contendo flúor de fórmula:



em que X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio,

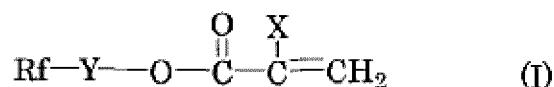
Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente, e

Rf é um grupo fluoroalquila que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, na presença de;

(B) um organopolissiloxano mercapto funcional.

[026] O polímero contendo flúor (isto é, um produto de fluorossilicone) da presente invenção é útil para proporcionar propriedades repelentes a óleo a uma variedade de superfícies. Quando tratando produtos têxteis, o fluorossilicone da presente invenção poderá também proporcionar um manuseio ou sensação mais suave que tratamentos repelentes a óleo à base de fluorocarbono convencional.

[027] O monômero contendo flúor (a) é preferencialmente um composto de fórmula:



em que X é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, um átomo de halogênio (tais como átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de iodo), um grupo CFX^1X^2 (em que X^1 e X^2 é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio (tais como, um átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo ou átomo de iodo)), um grupo ciano, um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, ou um grupo fenila substituído ou não-substituído.

[028] Y é uma ligação direta, um grupo alifático que apresenta 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático que apresenta 6 a 10 átomos de carbono, um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$ (em que R^1 é um grupo alquila que apresenta 1 a 4 átomos de carbono) ou grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2^-$ (em que Y^1 é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila), Rf é um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono.

Efeitos da Invenção

[029] De acordo com a presente invenção, quando se trata um substrato, o agente repelente à água e a óleo que compreende o polímero de acrilato contendo flúor pode conferir a repelência à água e a óleo e resistência a sujeira excelente para o substrato. Quando o substrato é um produto têxtil, o produto têxtil tratado apresenta boa sensação.

Modo para Realização da Invenção

[030] Na presente invenção, o monômero (A) que forma o polímero contendo flúor compreende:

- (a) um monômero contendo flúor,
- (b) opcionalmente presente, um monômero livre de flúor diferente de um monômero reticulável e
- (c) opcionalmente presente, um monômero reticulável.

[031] O polímero contendo flúor poderá ser um homopolímero formado de um monômero ou um copolímero formado de pelo menos dois monômeros.

[032] O homopolímero apresenta as unidades de repetição derivadas do monômero contendo flúor (a). O copolímero poderá apresentar as unidades de repetição derivadas de pelo menos dois monômeros contendo flúor (a), ou poderá apresentar, além das unidades de repetição derivadas do monômero contendo flúor (a), as unidades de repetição derivadas do monômero sem flúor (b) e, opcionalmente o

monômero reticulável (c).

[033] O polímero contendo flúor pode ser preparado por meio de polimerização do monômero (A) na presença do organopolissiloxano mercapto funcional (B).

[034] O polímero contendo flúor constituindo o agente de tratamento de superfície da presente invenção compreende:

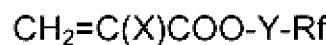
(a) o monômero contendo flúor, e

optionalmente (b) o monômero livre de flúor diferente do monômero reticulável, e optionalmente (c) o monômero reticulável.

(A) Monômero

(a) Monômero contendo flúor

[035] O Componente (a) da presente invenção é um monômero contendo flúor de fórmula:

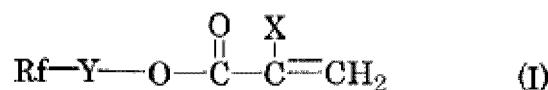


em que Rf é um grupo fluoroalquila que apresenta 1 a 21 átomos de carbono,

X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio, e

Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente. Y poderá ser, por exemplo, um grupo alquíleno linear ou ramificado que apresenta 1 a 20 átomos de carbono, por exemplo, um grupo de fórmula $-(\text{CH}_2)_x-$ onde x é 1 a 10, um grupo de fórmula $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2-$ ou de fórmula $-\text{CON}(\text{R}^1)\text{R}^2-$, onde R¹ é um grupo alquila que apresenta 1 a 10 átomos de carbono e R² é um grupo alquíleno linear ou ramificado que apresenta 1 a 10 átomos de carbono, ou um grupo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-$, onde R³ representa um átomo de hidrogênio ou um grupo acila que apresenta 1 a 10 átomos de carbono tal como formila ou acetila, ou um grupo de fórmula $-\text{Ar}-\text{CH}_2-$, onde Ar é um grupo arieno optionalmente apresentando um substituinte. X poderá ser, por exemplo, H, Me (grupo metila), Cl, Br, I, F, CN, CF₃.

[036] O monômero contendo flúor (a) é preferencialmente um composto de fórmula:



em que X é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, um átomo de halogênio (tais como átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de iodo), um grupo CFX^1X^2 (em que X^1 e X^2 é um átomo de hidrogênio, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo ou átomo de iodo), um grupo ciano, um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, ou um grupo fenila substituído ou não-substituído,

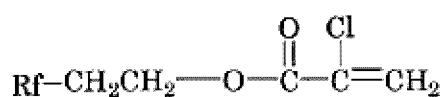
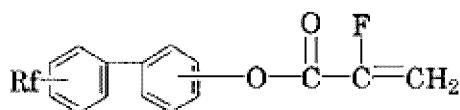
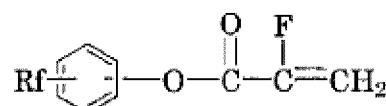
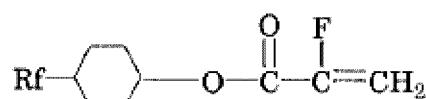
[037] Y é uma ligação direta, um grupo alifático que apresenta 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático que apresenta 6 a 10 átomos de carbono, um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2$ (em que R^1 é um grupo alquila que apresenta 1 a 4 átomos de carbono) ou grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$ (em que Y^1 é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila), Rf é um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono.

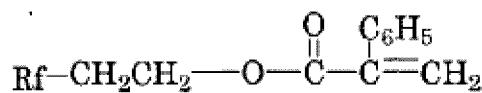
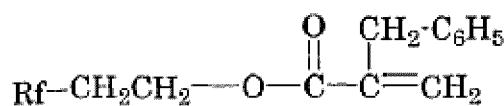
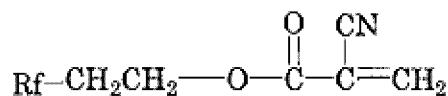
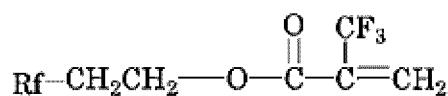
[038] A posição alfa do monômero contendo flúor poderá ser substituída com um átomo de halogênio ou similar. Consequentemente, na fórmula (I), X poderá ser um grupo alquila linear ou ramificado que apresenta de 2 a 21 átomos de carbono, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de iodo, um grupo CFX^1X^2 (em que X^1 e X^2 é um átomo de hidrogênio, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo ou um átomo de iodo), um grupo ciano, um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído ou um grupo fenila substituído ou não-substituído.

[039] Na fórmula (I), o grupo Rf é preferencialmente um grupo perfluoroalquila. O número de carbono do grupo Rf é de 1 a 21, por exemplo, de 1 a 6, particularmente de 1 a 5, especialmente de 1 a 4.

[040] Y é preferencialmente um grupo alifático que apresenta 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou grupo cicloalifático que apresenta de 6 a 10 átomos de carbono, um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$ (R^1 é um grupo alquila que apresenta 1 a 4 átomos de carbono) ou um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2^-$ (Y^1 é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila). O grupo alifático é preferencialmente um grupo alquíleno (particularmente o número de carbono é de 1 a 4, por exemplo, 1 ou 2). O grupo aromático e o grupo cicloalifático poderão ser substituídos ou não-substituídos.

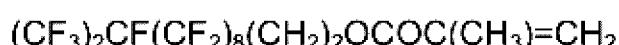
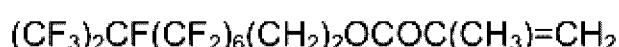
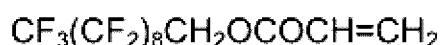
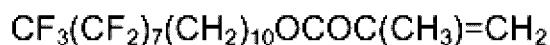
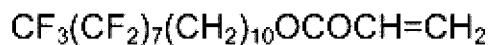
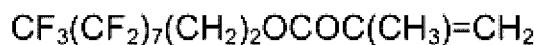
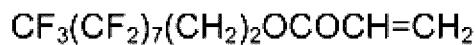
[041] Os exemplos do monômero contendo flúor (a) são como seguem:





em que Rf é um grupo fluoroalquila linear ou ramificado que apresenta, por exemplo, 1 a 6 átomos de carbono.

[042] Outros exemplos representativos não-limitativos do monômero contendo flúor (a) incluem os seguintes:



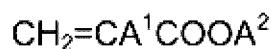
$(CF_3)_2CF(CF_2)_{10}(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOCH=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2OCOCH=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OH)CH_2OCOCH=CH_2$
 $C_8F_{17}-O-Ph-CH_2OCOCH=CH_2$ (onde Ph representa 1,4-fenileno)
 $C_5F_{11}-O-Ph-CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $C_8F_{17}-O-Ph-COOCH_2CH(OH)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $(CF_3)_2CFOCOC(CH_3)=CH_2$
 $(CF_3)_2CF(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(F)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(Cl)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(Br)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(I)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(CF_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(CN)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(C_6H_5)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(F)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(Cl)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(Br)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(I)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CF_3)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CN)=CH_2$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(C_6H_5)=CH_2$

(b) Monômero livre de flúor

[043] O polímero contendo flúor poderá apresentar as unidades

de repetição derivadas do monômero livre de flúor (b). O monômero livre de flúor (b) é diferente do monômero reticulável (c). O monômero (b) é preferencialmente um monômero livre de flúor que apresenta uma ligação dupla carbono-carbono. O monômero (b) é preferencialmente um monômero de vinila que é livre de flúor. O monômero livre de flúor (b) é geralmente um composto que apresenta uma ligação dupla carbono-carbono. Exemplos preferíveis do monômero livre de flúor (b) incluem, por exemplo, etileno, acetato de vinila, haleto de vinila tais como cloreto de vinila, haleto de vinilideno tais como cloreto de vinilideno, acrilonitrila, estireno, (met)acrilato de polietilenoglicol, (met)acrilato de polipropilenoglicol, (met)acrilato de metoxipolietilenoglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenoglicol, éter vinil alquílico e isopreno. O monômero livre de flúor (b) não se limita a esses exemplos. O monômero livre de flúor (b) poderá conter haleto de vinila e/ou haleto de vinilideno.

[044] O monômero livre de flúor (b) poderá ser um éster (met)acrilato que apresenta um grupo alquílico. O número de átomos de carbono do grupo alquila poderá ser de 1 a 30, por exemplo, de 6 a 30, por exemplo, de 10 a 30. Por exemplo, monômero livre de flúor (b) poderá ser acrilato de fórmula geral:



em que A¹ é um átomo de hidrogênio, um grupo metila, ou um átomo de halogênio (por exemplo, um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo) diferente de um átomo de flúor, e A² é um grupo alquila representado por C_nH_{2n+1} (n = 1 a 30).

(c) Monômero reticulável

[045] O polímero contendo flúor poderá conter as unidades de repetição derivadas do monômero reticulável (c). O monômero reticulável (c) poderá ser um monômero vinílico livre de flúor que apresenta pelo menos dois grupos reativos e/ou átomos carbono-carbono. O mo-

número reticulável (c) poderá ser um composto que apresenta pelo menos duas ligações duplas carbono-carbono, ou um composto que apresenta pelo menos uma ligação dupla 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 amino e um grupo carboxila.

[046] Exemplos do monômero reticulável (c) incluem diacetona-crilamida, (met)acrilamida, N-metilolacrilamida, (met)acrilato de hidroximetila, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila, (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 se limita.

[047] A copolimerização com o monômero (b) e/ou o monômero (c) pode opcionalmente aperfeiçoar várias propriedades tais como repelência à água e resistência a sujeira; durabilidade de limpeza e durabilidade de lavagem dessa repelência e resistência; solubilidade em solvente; dureza; e sensação.

[048] No polímero contendo flúor, a quantidade do monômero livre de flúor (b) poderá 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) poderá ser 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 contendo flúor (a).

[049] O monômero (A) pode ser polimerizado na presença do organopolissiloxano mercapto (B). Exemplos de um comonômero olefinicamente insaturado incluído no monômero (A) incluem acrilato de alquila ou ésteres metacrilatos que apresentam de 1 a 30 átomos de carbono no grupo alquila tais como acrilato de butila, acrilato de etila, acrilato de metila, metacrilato de metila ou metacrilato de butila. O acrilato ou metacrilato de alquila pode ser usado para ajustar a temperatu-

ra de transição vítreo (Tv) do produto polimérico resultante da reação do monômero contendo flúor (A) e o organopolissiloxano aminomercapto (B); por exemplo, um acrilato que apresenta um grupo alquila de cadeia longa de 4-20, particularmente 8-20 átomos de carbono tais como acrilato ou metacrilato de estearila, acrilato de octila, acrilato de 2-etilexila ou acrilato ou metacrilato de dodecila pode ser usado para formar um polímero mais mole de Tv menor. Copolímeros com um monômero de acrilato ou metacrilato de alquila poderão aperfeiçoar várias propriedades tais como repelência à água e a óleo e liberalidade de sujeira, durabilidade de limpeza, durabilidade de lavagem e resistência à abrasão de tal repelência e liberalidade, solubilidade em solvente, dureza e sensação (manuseio). Outros comonômeros de acrilato ou metacrilato que podem ser usados incluem acrilato ou metacrilato de polietileno glicol, acrilato ou metacrilato de polipropileno glicol, acrilato ou metacrilato de metoxipolietileno glicol e acrilato ou metacrilato de metoxipolipropileno glicol. Outros comonômeros olefinicamente insaturados que podem ser usados incluem cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, estireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, etileno, um éter vinilalquílico, isopreno ou um éster vinílico tais como acetato de vinila ou propionato de vinila. Pode-se usar o comonômero olefinicamente insaturado que contém um grupo funcional que, embora não reativo com grupos amina, possa ser reativo com outros grupos funcionais para fornecer propriedades tais como substantividade elevada em produtos têxteis e outros substratos. Exemplos desses grupos funcionais são hidroxilas, amino e amida, e exemplos de comonômeros olefinicamente insaturados que os contêm são acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, metacrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxietila, acrilato ou metacrilato 3-cloro-2-hidroxipropila, acrilato ou metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e acrilato ou metacrilato de dietilaminoetila.

(B) O Organopolissiloxano Mercapto Funcional

[050] O Componente (B) da presente invenção é um organopolissiloxano mercapto funcional, isto é, um organopolissiloxano que apresenta um grupo orgânico mercapto funcional presente na molécula. Conforme usado neste relatório, um "grupo orgânico mercapto funcional" é qualquer grupo orgânico que contém um átomo de enxofre.

[051] Organopolissiloxanos são bem-conhecidos no estado da técnica e são freqüentemente designados pela fórmula geral $R_nSiO_{(4-n)2}$, onde os organopolissiloxanos poderão compreender qualquer número de unidades silóxi "M" (monofuncional) ($R_3SiO_{0,5}$), unidades silóxi "D" (difuncional) (R_2SiO), unidades silóxi "T" (trifuncional) ($RSiO_{1,5}$), ou unidades silóxi "Q" (SiO_2) em que R é independentemente um grupo orgânico monovalente. Essas unidades silóxi podem ser combinadas de várias maneiras para formar estruturas cíclicas, lineares ou ramificadas. As propriedades químicas e físicas das estruturas poliméricas resultantes podem variar. Por exemplo, organopolissiloxanos podem ser fluidos voláteis ou de baixa viscosidade, fluidos de alta viscosidade/gomas, elastômeros ou borrachas e, resinas. R é independentemente um grupo orgânico monovalente, alternativamente R é um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 30 átomos de carbonos, alternativamente R é um grupo alquila contendo 1 a 30 átomos de carbonos, ou alternativamente R é metila.

[052] Os organopolissiloxanos úteis como componente (B) na presente invenção caracterizam-se por apresentar pelo menos um dos grupos R na fórmula $R_nSiO_{(4-n)2}$ ser um grupo mercapto, ou alternativamente pelo menos um dos grupos R ser um grupo mercapto e um dos grupo R ser um grupo organofuncional, ou alternativamente um dos grupos R ser um grupo organofuncional também contendo um grupo mercapto. O grupo organofuncional e grupo mercapto funcional poderão estar presentes em qualquer unidade silóxi que apresenta um

substituinte R, isto é, eles poderão estar presentes em qualquer unidade M, D ou T. Tipicamente, os grupos organofuncionais e grupos mercapto estão presentes como um substituinte R em uma unidade silóxi D.

[053] Conforme usado neste relatório, "grupo organofuncional" significa um grupo orgânico contendo qualquer número de átomos de carbono, mas o grupo contém pelo menos um átomo diferente de carbono e hidrogênio. Exemplos representativos desses grupos organofuncionais incluem, aminas, amidas, sulfonamidas, quaternários, éteres, epóxi, fenóis, ésteres, carboxilas, cetonas, grupo alquilas e arilas substituídas com halogênio, para mencionar alguns. Alternativamente, o grupo organofuncional é um grupo orgânico amino funcional.

[054] Quando o grupo organofuncional é um grupo orgânico amino funcional, o grupo orgânico amino funcional é designado nas fórmulas neste relatório como R^N e é ilustrado por grupos que apresentam a fórmula: $-R^1NHR^2$, $-R^1NR_2^2$, ou $-R^1NHR^1NHR^2$, em que cada R^1 é independentemente um grupo hidrocarboneto divalente que apresenta pelo menos 2 átomos de carbono, e R^2 é hidrogênio ou um grupo alquila. Cada R^1 é tipicamente um grupo alquíleno que apresenta de 2 a 20 átomos de carbono. R^1 é ilustrado por grupos tais como: $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CHCH_3-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, e $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$. Os grupos alquila R^2 são como ilustrados acima para R. Quando R^2 é um grupo alquila, ele é tipicamente metila.

[055] Alguns exemplos de grupos hidrocarboneto amino funcional adequados são:

$-CH_2CH_2NH_2$,

$-CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CHCH_3NH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$,

-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂,
 -CH₂CH₂NHCH₃, -CH₂CH₂CH₂NHCH₃, -CH₂(CH₃)CHCH₂NHCH₃,
 -CH₂CH₂NHCH₃, -CH₂CH₂CH₂NHCH₃, -CH₂(CH₃)CHCH₂NHCH₃,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂NHCH₃, -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,
 -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,
 CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂,
 -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₃, -CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃, e
 -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂CH₃. Tipicamente, o grupo amino
 funcional é
 -CH₂CH₂CH₂NH₂.

[056] O grupo orgânico mercapto funcional é designado nas fórmulas neste relatório como R^S e é ilustrado por grupos que apresentam a fórmula:

-R¹SR², em que cada R¹ e R² é como definido acima. O grupo mercapto funcional é ilustrado pelas seguintes fórmulas;

CH₂CH₂CH₂SH, -CH₂CHCH₃SH, -CH₂CH₂CH₂CH₂SH,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH, -CH₂CH₂SCH₃. Tipicamente, o grupo mercapto funcional é -CH₂CH₂CH₂SH.

[057] Em uma modalidade preferível, o organopolissiloxano mercapto funcional (designado B') comprehende unidades silóxi que apresentam a fórmula média:



em que; a é 0-4000, alternativamente 0 a 1000, alternativamente 0 a 400,

b é 1-1000, alternativamente 1 a 100, alternativamente 1 a 50,

c é 1-1000, alternativamente 1 a 100, alternativamente 1 a 50;

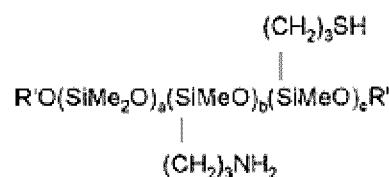
R é independentemente um grupo orgânico monovalente, alternativamente R é um hidrocarboneto que contém 1-30 átomos de carbono, alternativamente R é um grupo alquila monovalente que contém 1-12 átomos de carbono, ou alternativamente R é um grupo metila;

R^N é um grupo orgânico amino funcional monovalente conforme definido acima,

R^S é um grupo orgânico mercapto funcional monovalente conforme definido acima.

[058] Organopolissiloxano (B') poderá ser terminado com um átomo de hidrogênio (resultando em um grupo silanol na unidade terminal silóxi do terpolímero), ou com um grupo alquila contendo 1 – 30 átomos de carbono (resultando em um grupo alcóxi na unidade terminal silóxi do terpolímero). Quando se usa um grupo alquila, o grupo alquila pode ser um grupo alquila linear ou ramificado, contendo 1 – 30 carbonos, alternativamente o grupo alquila pode ser um grupo alquila de cadeia longa de 4-20, alternativamente 8-20 átomos de carbono tal como estearila. Alternativamente, o organopolissiloxano pode ser terminado com um grupo trimetilsilila.

[059] O organopolissiloxano (B') dessa modalidade preferível pode ser representado pela seguinte fórmula média, por exemplo;



em que;

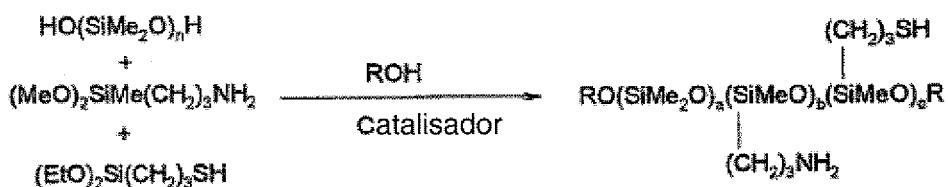
a é 0-4000, alternativamente 0 a 1000, alternativamente 0 a 400,

b é 1-1000, alternativamente 1 a 100, alternativamente 1 a 50,

c é 1-1000, alternativamente 1 a 100, alternativamente 1 a 50;

e R' é H, um grupo alquila que apresenta 1 a 40 átomos de carbono, ou Me_3Si .

[060] Os terpolímeros organopolissiloxano amino-mercaptopo funcional dessa modalidade preferível (B') podem ser preparados por qualquer técnica conhecida no estado da técnica para preparação de terpolímeros organopolissiloxano contendo grupos amino e/ou mercapto funcional. Tipicamente, os organopolissiloxanos (B') são preparados através de uma reação de polimerização de condensação de um monômero alcóxissilano amino funcional, um silano mercapto funcional, e organopolissiloxano que apresenta terminação alcóxi ou silanol conforme ilustrada pelo seguinte esquema de reação geral.



[061] Organopolissiloxanos de condensação são bem-conhecidos no estado da técnica e são tipicamente catalisados pela adição de uma base forte, tal como um hidróxido de metal alcalino ou um composto de estanho. Alternativamente, pode-se usar co-polimerização dos ciclossiloxanos funcionalizados.

[062] O polímero contendo flúor poderá apresentar um peso molecular ponderal médio de 2.000 a 5.000.000, particularmente de 3.000 a 5.000.000, especialmente de 10.000 a 1.000.000.

[063] O peso molecular ponderal médio (em termos de poliestireno) do polímero contendo flúor pode ser determinado por CPG (Cromatografia de Permeação em Gel).

[064] O polímero contendo flúor pode ser produzido por qualquer método de polimerização. O método de polimerização inclui, por

exemplo, polimerização em solução e polimerização em emulsão.

[065] Na polimerização em solução, pode-se usar um método de dissolução do(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, por exemplo, na 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 poderá 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 dos monômeros.

[066] O solvente orgânico é inerte ao monômero e dissolve o monômero, e exemplos deste inclui acetona, clorofórmio, HCHC225, álcool isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, cicloexano, benzeno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetraidrofurano, 1,4-dioxano, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de butila, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoretano e triclorotrifluoretano. O solvente orgânico poderá 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 de total dos monômeros.

[067] Na polimerização em emulsão, pode-se usar um método de emulsificação de monômeros em água na presença de um iniciador de polimerização e um agente de emulsificação, substituindo a atmosfera por nitrogênio, e polimerização com agitação, por exemplo, na temperatura dentro da faixa de 50°C a 80°C por 1 hora a 10 horas. Como o iniciador de polimerização, por exemplo, iniciadores solúveis em água (por exemplo, peróxido de benzoíla, peróxido de lauroíla, perbenzoato

de t-butila, hidroperóxido de 1-hidroxicicloexila, peróxido de 3-carboxipropionila, peróxido de acetila, dicloridrato de azobisisobutilamidina, 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-terc-butila, peróxido de laurila, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butila e peroxidicarbonato de diisopropila) são usados. O iniciador de polimerização poderá ser usado na quantidade dentro da faixa de 0,01 a 10 partes em peso com base em 100 partes em peso dos monômeros.

[068] A fim de obter uma dispersão polimérica em água, a qual é superior na estabilidade de armazenagem, é desejável que os monômeros sejam atomizados em água usando um dispositivo de emulsificação capaz de aplicar uma forte energia de fragmentação (por exemplo, um homogeneizador de alta pressão e um homogeneizador ultrassônico) e em seguida polimerizado com uso do iniciador de polimerização solúvel em água. Como o agente de emulsificação, vários agentes de emulsificação tal como um agente de emulsificação aniónico, um agente de emulsificação catiônico e um agente de emulsificação não-iônico podem ser usados 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 são completamente compatibilizados, um agente de compatibilização capaz de suficientemente compatibilizá-los (por exemplo, um solvente orgânico solúvel em água e um monômero de baixo peso molecular) é preferencialmente adicionado a esses monômeros. Através da adição do agente de compatibilização, a emulsificabilidade e polimerizabilidade podem ser aperfeiçoadas.

[069] Exemplos do solvente orgânico solúvel em água incluem acetona, metil etil cetona, acetato de etila, propileno glicol, éter dipropilenico glicol monometílico, dipropileno glicol, tripropileno glicol e etanol. O solvente orgânico solúvel em água poderá 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 são metacrilato de metila, metacrilato de glicidila, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetila. O monômero de baixo peso molecular poderá 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 total de monômeros.

[070] O produto de reação de fluorossilicone do monômero contendo flúor (A) e o organopolissiloxano mercapto (B) poderá ser preparado por qualquer processo de reação conhecido no estado da técnica para efetuar polimerização desses monômeros. Preferencialmente, o fluorossilicone poderá ser preparado de acordo com o processo da presente invenção que compreende;

I) reagir

(A) um monômero que compreende um monômero contendo flúor de fórmula:



X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio,

Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente que apresenta 1 a 20 átomos de carbono, e

Rf é um grupo fluoroalquila que apresenta 1 a 21 átomos de carbono, na presença de

(B) um organopolissiloxano mercapto funcional, através de uma reação de polimerização, preferencialmente uma reação de polimerização através de radicais livres.

[071] Os componentes (A) e (B) no processo são os mesmos conforme descritos acima.

[072] O processo poderá ser também conduzido na presença de um solvente orgânico polar. O solvente orgânico polar pode ser um ou

mais álcool, cetona ou solventes de éster selecionados de butanol, t-butanol, isopropanol, butoxietanol, metil isobutil cetona, metil etil cetona, acetato de butila ou acetato de etila e/ou um hidrocarboneto aromático tal como xileno, tolueno ou trimetilbenzeno, ou uma combinação de um ou mais destes.

[073] O iniciador para a reação de polimerização através de radicais livres pode ser qualquer composto conhecido no estado da técnica para iniciação de reações através de radicais livres, tais como peróxidos orgânicos ou azocompostos. Exemplos não-limitativos representativos são; azocompostos tal como azobisisobutironitrila ou azobisisovaleronitrila (AIVN), peróxidos tal como peróxido de benzoíla. A temperatura de polimerização tipicamente varia de 50-120°C.

[074] Alternativamente, o produto de reação polimérica pode ser obtido usando a técnica de polimerização em emulsão, onde todos os componentes são polimerizados na presença de água, tensoativos e iniciador de polimerização.

[075] O produto de reação fluorossilicone pode conter várias razões do monômero contendo flúor (A) e do organopolissiloxano mercapto (B), conforme controlado pela quantidade de cada componentes (A) e (B). O fluorossilicone poderá conter 5 a 99,9% em peso, preferencialmente 10 a 95% em peso do monômero (A), e 0,1 a 95% em peso, preferencialmente 5 a 90% em peso do organopolissiloxano mercapto (B) com a condição de que soma da % em peso de (A) e (B) iguale a 100%. Um produto fluorossilicone que apresenta uma alta proporção de organopolissiloxano mercapto poderá proporcionar maior substancialidade a substratos fibrosos ou suavidade de manuseio do material tratado. Um produto polimérico que apresenta uma alta proporção de monômero contendo flúor poderá proporcionar hidrofobicidade e oleofobicidade máximas.

[076] O produto de reação fluorossilicone é geralmente obtido

como uma solução. Ele pode ser isolado através de evaporação do solvente. Para aplicação como um repelente a óleo, o produto de reação fluorossilicone é geralmente exigido em forma líquida e a solução obtida por meio de reação pode freqüentemente ser diluída para uma solução adequada para aplicação a produtos têxteis. Alternativamente, o produto de reação fluorossilicone pode ser dissolvido em um solvente diferente para aplicação a produtos têxteis, por exemplo, em um solvente orgânico polar de ponto de ebulação maior. O produto de reação fluorossilicone pode alternativamente ser emulsificado através de mistura com água e um agente de emulsificação, tal como um tensoativo catiônico e/ou um tensoativo não-iônico ou aniônico. O produto de reação fluorossilicone pode ser isolado antes de emulsificação ou a solução do produto de polimerização pode ser emulsificada, opcionalmente com remoção de solvente. Se o produto polimérico é obtido por meio de polimerização em emulsão, a emulsão é geralmente usada, diluída conforme exigida, sem isolamento do produto polimérico.

[077] A solução ou emulsão de produto de reação fluorossilicone pode ser aplicada a substratos fibrosos tais como produtos têxteis através de qualquer dos métodos conhecidos para tratamento de produtos têxteis com líquidos. A concentração do produto de reação fluorossilicone na solução aplicada ao produto têxtil pode, por exemplo, ser de 0,5 a 20% em peso, alternativamente de 1 a 5%. Quando o produto têxtil é um pano, o pano pode ser imerso na solução ou pode ser almofadado ou pulverizado com a solução. O produto têxtil tratado é secado e é preferencialmente aquecido, por exemplo, sob 100-200°C, para desenvolver a repelência a óleo.

[078] Alternativamente, o produto de reação fluorossilicone pode ser aplicado a um produto têxtil através de um processo de limpeza, tal como em uma aplicação de lavanderia ou processo de limpeza a seco.

[079] O produto têxtil que é tratado é tipicamente um pano, inclu-

indo, panos tecidos, feito em malha e não-tecido, panos em forma de vestuário e tapete, mas poderá também ser uma fibra ou fio ou produto têxtil intermediário tal como uma fibra solta ou fios de algodão emaranhados. O material têxtil pode ser uma fibra natural tal como algodão ou lã, uma fibra artificial tal como raiom de viscose ou liocel ou uma fibra sintética tais como poliéster, poliamida ou fibra acrílica, ou pode ser uma mistura de fibras tal como uma mistura de fibras naturais e sintéticas. O produto polimérico da invenção é particularmente eficaz em tornar fibras celulósicas, tal como algodão ou raiom oleofóbico e repelentes a óleo. O processo da invenção geralmente também torna o produto têxtil hidrofóbico e repelente à água. Tratamento do pano com o produto polimérico da invenção proporciona repelência a óleo para panos enquanto ao mesmo tempo proporcionando uma melhoria na sensação comparada com pano não-tratado e também proporcionando uma melhoria na sensação comparada com pano tratado com agentes de tratamento de produto têxtil de fluoropolímero conhecidos.

[080] O substrato fibroso pode alternativamente ser couro. O produto polimérico pode ser aplicado a couro a partir de solução aquosa ou emulsão sob vários estágios de processamento de couro, por exemplo, durante processamento a úmido final de couro ou durante acabamento do couro, para tornar o couro hidrofóbico e oleofóbico.

[081] O substrato fibroso pode alternativamente ser papel. O produto polimérico pode ser aplicado a papel pré-formado ou sob vários estágios de fabricação de papel, por exemplo, durante secagem do papel.

[082] O agente de tratamento de superfície da presente invenção é preferencialmente na forma de uma solução, uma emulsão ou um aerossol. O agente de tratamento de superfície geralmente compreende o polímero contendo flúor e um meio (particularmente um meio líquido, por exemplo, um solvente orgânico e/ou água). A concentração

do polímero contendo flúor no agente de tratamento de superfície poderá ser, por exemplo, de 0,1 a 50% em peso.

[083] O agente de tratamento de superfície pode ser aplicado a um substrato a ser tratado por um procedimento conhecido. A aplicação do agente de tratamento de superfície pode ser conduzida por meio de imersão, pulverização e revestimento. Usualmente, o agente de tratamento de superfície é diluído com um solvente orgânico ou água, adere-se a superfícies do substrato através de um procedimento bem-conhecido tal como um revestimento por imersão, revestimento por pulverização e um revestimento por espuma, e é secado. Se necessário, o tratamento líquido é aplicado juntamente com um agente de reticulação adequado, seguido por cura. É também possível adicionar agentes antitraça, amaciantes, agentes antimicrobianos, retardadores de chama, agentes antiestáticos, agentes fixadores de tintas, agentes antidobras, etc. ao agente de tratamento de superfície. A concentração do composto contendo flúor no líquido de tratamento contado com o substrato poderá ser de 0,01 a 10% em peso (particularmente para revestimento por imersão), por exemplo, de 0,05 a 10% em peso (particularmente para revestimento por pulverização), com base no líquido de tratamento.

[084] O substrato a ser tratado com o agente de tratamento de superfície (por exemplo, um agente repelente à água e a óleo) da presente invenção é preferencialmente um produto têxtil. O produto têxtil inclui vários exemplos. Exemplos do produto têxtil incluem fibras naturais de origem animal ou vegetal tais como algodão, cânhamo, lã e seda; fibras sintéticas tais como poliamida, poliéster, álcool polivinílico, poliacrilonitrila, cloreto de polivinila e polipropileno; fibras semi-sintéticas tais como raiom e acetato; fibras inorgânicas tais como fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de amianto; e uma mistura dessas fibras.

[085] O produto têxtil poderá ser em qualquer forma tal como uma fibra, um fio e um tecido.

[086] O termo "tratamento" significa que o agente de tratamento é aplicado ao substrato por meio de imersão, pulverização, revestimento ou similares. O polímero contendo flúor que é um componente ativo do agente de tratamento pode penetrar o interior do substrato ou pode aderir-se na superfície do substrato através do tratamento.

Exemplos

[087] Os Exemplos Preparativos e Exemplos seguintes adicionais ilustram a presente invenção em detalhes, mas não são interpretados para limitar o escopo da invenção. Todas as partes e percentagens nos exemplos são sobre uma base em peso e todas as medições foram obtidas a cerca de 23°C, a não ser que indicado ao contrário.

1. Teste de repelência à água de chuveiro (JIS-L-1092)

[088] Teste de repelência à água de chuveiro foi conduzido de acordo com JIS-L-1092. A repelência à água de chuveiro foi expressa por Nº de repelência à água (conforme mostrado na Tabela 1 abaixo descrita).

[089] Um funil de vidro que apresenta um volume de pelo menos 250 ml e um bico de pulverização que pode pulverizar 250 ml de água por 20-30 segundos são usados. Uma chama de peça de teste é uma chama de metal que apresenta um diâmetro de 15 cm. Três folhas de uma peça de teste que apresenta um tamanho de cerca de 20 cm x 20 cm são preparadas e a folha é montada em uma peça de teste que retém a chama de modo que a folha não tenha ruga. O centro da pulverização foi localizado no centro da folha. Água a temperatura ambiente (250 mL) é carregada para o funil de vidro e pulverizada na folha de peça de teste (para tempo de 25-30 segundos). A chama de retenção é removida de um suporte, uma extremidade da chama de reten-

ção é captada de modo que uma superfície frontal seja lado inferior e a outra extremidade seja ligeiramente atingida com uma substância rígida. A chama de retenção é adicionalmente girada a 180° e o mesmo procedimento é repetido para gotejar gotículas de água de excesso. A peça de teste úmida é comparada com um padrão de comparação úmida para graduar-se a 0, 50, 70, 80, 90 e 100 pontos a fim de pobre repelência à água a excelente repelência à água. Os resultados são obtidos de uma média das medições.

Tabela 1

| | Repelência à água Estado |
|-----|---|
| Nº | |
| 100 | Nenhuma umidade ou adesão de gotículas de água sobre a superfície |
| 90 | Nenhuma umidade mas adesão de gotículas pequenas de água sobre a superfície |
| 80 | Umidade tal como gotículas pequenas de água separadas sobre a superfície. |
| 70 | Umidade na metade de superfície e umidade pequena separada que penetra o tecido |
| 50 | Umidade na superfície total |
| 0 | Umidade sobre superfícies dianteiras e traseiras totais |

2. Teste de repelência à água (De acordo com Método de Teste AA-TCC 118-1992).

[090] Um pano tratado é armazenado em um termoigróstato que apresenta uma temperatura de 21°C e uma umidade de 65% por pelo menos 4 horas. Usa-se um líquido de teste (álcool isopropílico (IPA), água, e uma mistura deste, conforme mostrada na Tabela 2) que foi também armazenado sob 21°C. O teste é conduzido em uma sala de ar condicionado que apresenta uma temperatura de 21°C e uma umi-

dade de 65%. Cinco gotículas do líquido de teste em que uma gotícula apresenta uma quantidade de 50 μ L são brandamente gotejadas por uma micropipeta no tecido. Se 4 ou 5 gotículas permanecem no tecido após repouso de 30 segundos, o líquido de teste aprova o teste. A repelência à água é expressa por um ponto que corresponde a um teor máximo de álcool isopropílico (% em volume) no líquido de teste que aprova o teste. A repelência à água é avaliada como doze níveis que são falhas de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 a fim de um nível inferior para um nível excelente.

Tabela 2 Líquido de teste de repelência à água

| Ponto | (% em volume) | |
|-------|---|------|
| | Álcool isopropílico | 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 |
| Falha | Inferior a álcool isopropílico 0/água 100 | |

3. Teste de repelência a óleo (De acordo com Método de Teste AA-TCC 118-1992).

[091] Um pano tratado é armazenado em um termoigróstato que apresenta uma temperatura de 21°C e uma umidade de 65% por pelo menos 4 horas. Usa-se um líquido de teste (mostrado na Tabela 3) que foi também armazenado a 21°C. O teste é conduzi do em uma sala

de ar condicionado que apresenta uma temperatura de 21°C e uma umidade de 65%. Cinco gotículas do líquido de teste em que uma gotícula apresenta uma quantidade de 50 µL são brandamente gotejadas por meio de uma micropipeta no tecido. Se 4 ou 5 gotículas permanecem no tecido após repouso de 30 segundos, o líquido de teste aprova o teste. A repelência a óleo é expressa por um ponto máximo do líquido de teste que aprova o teste. A repelência a óleo é avaliada como nove níveis que são falhas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 a fim de um nível inferior para um nível excelente.

Tabela 3 Líquido de teste de repelência a óleo

| Ponto | Líquido de teste | Tensão de superfície (dina/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/ <i>nujol</i> 65 | 29,6 |
| 1 | <i>Nujol</i> | 31,2 |
| Falha | Inferior a 1 | - |

4. Sensação

[092] A sensação de um pano PET tratado é determinada por toque manual de acordo com os critérios seguintes.

Muito boa: Notavelmente mais macio do que pano não tratado

Boa: Alguma maciez como ou mais macio que pano não tratado

Pobre: Mais áspero que pano não tratado

5. Estabilidade de líquido de tratamento

[093] Observa-se a presença ou ausência de sedimentação de

um líquido de tratamento preparado para tratamento.

Boa: Ausência de sedimentação

Pobre: Presença de sedimentação

Síntese de siloxanos amino-mercaptopropano funcional

Siloxano 1

[094] Para um balão de fundo redondo de três gargalos ajustado com um condensador, agitador aéreo e termopares foram carregados um polidimetilsiloxano de término silanol (708 g, Mn ~ 900), mercaptopropilmetildimetoxissilano (37 g), aminopropilmetildietoxissilano (22 g), hidróxido de bário (0,5 g) e ortofosfato de sódio (0,2 g). A mistura reacional foi aquecida a 75°C e mantida nessa temperatura por três horas após o que os voláteis foram removidos sob pressão reduzida 20 kPa (200 mbar) a 85°C por noventa minutos. Ao produto bruto foi em seguida adicionado trimetiletoxissilano (50 g), e a reação mantida em 85°C por três horas adicionais seguida por remoção de volátil adicional sob 70°C/ pressão de 5 kPa (50 mbar) por trinta minutos.

Siloxano 2

[095] Para um balão de fundo redondo de três gargalos ajustado com um condensador, agitador aéreo e termopares foram carregados um polidimetilsiloxano de término silanol (323 g, Mn ~ 900 e 380 g Mn ~ 300), mercaptopropilmetildimetoxissilano (230 g), aminopropilmetildietoxissilano (27 g), trimetiletoxissilano (42 g), hidróxido de bário (0,62 g) e ortofosfato de sódio (0,25 g). A mistura reacional foi aquecida a 75°C e mantida nessa temperatura por três horas após o que remoção volátil foi realizada a 75°C e uma pressão reduzida de 20 kPa (200 mbars) por quatro horas.

Siloxano 3

[096] Para um balão de fundo redondo de três gargalos ajustado com um condensador, agitador aéreo e termopares foram carregados um polidimetilsiloxano de término silanol (743 g, Mn ~ 300), mercapto-

propilmetildietoxissilano (230 g), aminopropilmetildietoxissilano (27 g), trimetiletoxissilano (39 g), hidróxido de bário (0,62 g) e ortofosfato de sódio (0,25 g). A mistura reacional foi aquecida a 75°C e mantida nessa temperatura por três horas após o que remoção volátil foi realizada a 75°C e uma pressão reduzida de 20 kPa (200 mbar) por quatro horas.

[097] As propriedades físicas e estruturais dos aminomercaptosiloxanos são descritas na tabela abaixo:

| Batelada | Mn | Viscosidade (cts) | % de N (p/p) |
|------------|-------|-------------------|--------------|
| Siloxano 1 | 11219 | 477 | 0,21 |
| Siloxano 2 | 4396 | 74 | 0,26 |
| Siloxano 3 | 4502 | 69 | 0,26 |

-continuação-

| Batelada | % de SH (p/p) | % de Grupos Finais SiMe ₃ | % de Grupos Fi- nais OR ou SiOH |
|------------|------------------|---|------------------------------------|
| Siloxano 1 | 0,80 | 51 | 49 |
| Siloxano 2 | 4,10 | 9 | 91 |
| Siloxano 3 | 4,49 | 35 | 65 |

Exemplo Preparativo 1

[098] Para um frasco de 300 cc, CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCCI=CH₂ (n = 1,0) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), Siloxano 2 (2,5 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquíleno (ou polioxialquílico) (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultrassônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do frasco foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um políme-

ro.

Exemplo Preparativo 2

[099] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), Siloxano 2 (1,5 g), metil isobutil cetona (1,3 g), metanol (1,3 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquíleno (0,7 g), monolaurato de polioxietíleno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do frasco foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo 3

[0100] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), Siloxano 1 (6,2 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquíleno (0,7 g), monolaurato de polioxietíleno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do frasco foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo 4

[0101] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila

(0,67 g), Siloxano 3 (30,4 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g), éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

[0102] Éter polioxialquilenoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo 5

[0103] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), Siloxano 2 (15,2 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

[0104] Éter polioxialquilenoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo 6

[0105] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), Siloxano (38 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

[0106] Éter polioxialquenoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 1

[0107] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), n-dodecilmercaptano (0,04 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialqueno (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do balão foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo Comparativo 2

[0108] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por *Chisso Corp.*) (1,51 g) água pura (66, 1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquileno (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do balão foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo Comparativo 3

[0109] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por *Chisso Corp.*) (0,25 g) água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquileno (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do balão foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo Comparativo 4

[0110] Um óleo de silicone modificado com amino (SF8417 fabricado por *Dow Corning Toray Silicone CO, Ltd*) (0,23 g) foi adicionado à dispersão aquosa (15 g) preparada no Exemplo Preparativo Compa-

rativo 1 e agitado por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 5

[0111] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), mercaptossiloxano ($M_n \sim 11,000$ e $\sim 0,84\%$ de SH p/p *Dow Corning Corp.*) (5,31 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquíleno (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do frasco foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo Comparativo 6

[0112] Para um frasco de 300 cc, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2$ ($n = 1,0$) (R-1420 fabricado por *Daikin Chemicals Sales Co. Ltd.*) (33 g), acrilato de estearila (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,53 g), siloxano 2 (2,5 g), água pura (66,1 g), tripropileno glicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter polioxialquíleno (0,7 g), monolaurato de polioxietileno sorbitano (2,8 g) e cloreto de esteariltrimetilamônio (2,1 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera do frasco foi substituída com nitrogênio, e em seguida dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 3 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

Exemplo Preparativo Comparativo 7

[0113] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g),

N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação, n-dodecil mercaptano (0,69 g) foi adicionado. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero. Éter polioxialquienoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 8

[0114] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por Chisso Corp.) (30,5 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

[0115] Éter polioxialquienoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer

uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 9

[0116] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por *Chisso Corp.*) (0,64 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero.

[0117] Éter polioxialquilenalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 10

[0118] Um óleo de silicone modificado com amino (SF8417 fabricado por *Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd.*) (0,3 g) foi adicionado à dispersão aquosa (20 g) preparada no Exemplo Preparativo Comparativo 7 e agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 11

[0119] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), mercaptossiloxano ($M_n \sim 11.000$ e $\sim 0,84\%$ p/p de *SH Dow Corning Corp.*) (32,5 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g),

ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero. Éter polioxialquenoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo Preparativo Comparativo 12

[0120] Para uma autoclave de 1 L, $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2$ ($n = 1,0$) (R-1420) fabricado por *Daikin Chemicals Sales Co., Ltd.* (87,2 g), acrilato de estearila (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (0,67 g), água pura (236 g), tripropileno glicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloreto de dialquildimetilamônio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) e éter polioxietileno oleílico (2,1 g) e éter polioxietileno-polioxipropileno cetílico (6,4 g) foram carregados e emulsificados por onda ultra-sônica a 60°C por 15 minutos com agitação. A atmosfera da autoclave foi substituída com nitrogênio, e em seguida cloreto de vinila (33 g) foi injetado. Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) foi adicionado e a reação foi conduzida a 60°C por 5 horas para fornecer uma dispersão aquosa de um polímero. Éter polioxialquenoalquílico (14 g) foi adicionado a essa dispersão aquosa e a mistura foi agitada por uma hora para fornecer uma dispersão aquosa.

Exemplo 1

[0121] O líquido aquoso (cada um de 1 g, 2 g e 4 g) preparado por meio do Exemplo Preparativo 1 foi diluído com água pura para prepa-

rar uma solução de teste (200 g). Uma camada de um pano de náilon de teste (510 mm x 205 mm) foi imersa nessa solução de teste, foi passada através de uma calandra e tratada em um esticador de panos (rama) com prendedores (*pin tenter*) a 160°C por 2 minutos. Em seguida o tecido de teste foi cortado para fornecer duas metades (cada uma apresenta um tamanho de 255 mm x 205 mm). Uma metade foi usada para o teste de repelência à água do chuveiro e a outra foi usada para o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo. Repetiu-se o mesmo procedimento conforme a maneira acima, para uma camada de um pano de teste PET (510 mm x 205 mm), uma camada de pano de teste mistura de PET/algodão (510 mm x 205 mm) e uma camada de pano de algodão de teste (510 mm x 205 mm).

[0122] Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Exemplo 2

[0123] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 2 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Exemplo 3

[0124] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 3 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Exemplo 4

[0125] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 4 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela

4.

Exemplo 5

[0126] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 5 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Exemplo 6

[0127] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 6 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Exemplo Comparativo 1

[0128] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 1 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 2

[0129] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 2 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 3

[0130] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 3 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mos-

trados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 4

[0131] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 4 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 5

[0132] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 5 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 6

[0133] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 6 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 7

[0134] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 7 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 8

[0135] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 8 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mos-

trados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 9

[0136] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 9 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 10

[0137] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo Comparativo 10 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 11

[0138] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 11 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Comparativo 12

[0139] O polímero preparado por meio de Exemplo Preparativo 12 foi processado como no Exemplo 1 e em seguida o teste de repelência à água de chuveiro, o teste de repelência à água e o teste de repelência a óleo foram conduzidos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4

| | | Exemplo 1 | | | Exemplo 2 | | | Exemplo 3 | | |
|------------------------------------|----------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | 2 | 1 | 100 | 2 | 1 | 100 | 2 | 0 |
| | 1% p/p | 90 | 4 | 2 | 90 | 3 | 2 | 90 | 3 | 2 |
| | 2% p/p | 90 | 4 | 3 | 90 | 4 | 3 | 90 | 3 | 3 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 100 | 2 | 1 | 90 | 1 | 0 | 90 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 3 | 2 | 100 | 3 | 2 | 100 | 2 | 1 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 3 | 100 | 3 | 3 | 100 | 2 | 2 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 80 | 1 | 0 | 70 | 1 | 0 | 80 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 80 | 2 | 1 | 80 | 2 | 1 | 80 | 2 | 1 |
| Sensação | | Muito boa | | | Muito boa | | | Muito boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Boa | | | Boa | | | Boa | | |

Tabela 4 -continuação-

| | | Exemplo 4 | | | Exemplo 5 | | | Exemplo 6 | | |
|------------------------------------|----------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 2 | 0 | 100 | 2 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 0 | 100 | 3 | 1 | 100 | 3 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 2 | 0 | 100 | falha | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 3 | 2 | 100 | 3 | 2 | 100 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 4 | 5 | 100 | 4 | 4 | 100 | 2 | 0 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 100 | 2 | 1 | 100 | 2 | 2 | 80 | falha | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 3 | 2 | 100 | 3 | 3 | 100 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 4 | 100 | 3 | 4 | 100 | 1 | 0 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 80 | 1 | 0 | 80 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2% p/p | 80 | 2 | 1 | 90 | 2 | 2 | 80 | 1 | 0 |
| Sensação | | Muito boa | | | Muito boa | | | Muito boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Boa | | | Boa | | | Boa | | |

Tabela 5

| | | Exemplo Comparativo 1 | | | Exemplo Comparativo 2 | | | Exemplo Comparativo 3 | | |
|------------------------------------|----------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 50 | Falha | 0 | 100 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 1 | 0 | 50 | Falha | 0 | 100 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 1 | 0 | 50 | Falha | 0 | 100 | 1 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 90 | 2 | 1 |
| | 1% p/p | 90 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 90 | 4 | 2 |
| | 2% p/p | 90 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 90 | 4 | 3 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 90 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 2 | 1 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 3 | 2 |
| | 2% p/p | 100 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 3 | 3 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 80 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 80 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 80 | 2 | 1 | 0 | 2 | 0 | 80 | 2 | 1 |
| Sensação | | Boa | | | Muito boa | | | Boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Boa | | | Boa | | | Boa | | |

Tabela 5 -continuação-

| | | Exemplo Comparativo 4 | | | Exemplo Comparativo 5 | | | Exemplo Comparativo 6 | | |
|------------------------------------|----------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 90 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 50 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 50 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 2 | 0 | 50 | 1 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 90 | 2 | 0 | 0 | Falha | 0 |
| | 1% p/p | 80 | 2 | 1 | 90 | 2 | 0 | 0 | Falha | 0 |
| | 2% p/p | 80 | 3 | 3 | 90 | 3 | 0 | 0 | Falha | 0 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 90 | 2 | 0 | 80 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 1 | 100 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 3 | 100 | 2 | 0 | 0 | Falha | 0 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 80 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2% p/p | 80 | 2 | 1 | 70 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sensação | | Muito boa | | | Boa | | | Boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Pobre | | | Boa | | | Boa | | |

Tabela 5 -continuação-

| | | Exemplo Comparativo 7 | | | Exemplo Comparativo 8 | | | Exemplo Comparativo 9 | | |
|------------------------------------|----------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 2 | 0 | 100 | 2 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 2 | 0 | 100 | 3 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 0 | 100 | 3 | 0 | 100 | 4 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | Falha | 0 | 80 | | 0 | 80 | 3 | 2 |
| | 1% p/p | 100 | 1 | 2 | 80 | 2 | 0 | 80 | 4 | 3 |
| | 2% p/p | 100 | 2 | 4 | 90 | 4 | 0 | 70 | 4 | 4 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 80 | 1 | 0 | 80 | 1 | 0 | 100 | 3 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 2 | 80 | 2 | 0 | 100 | 3 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 4 | 90 | 3 | 1 | 100 | 3 | 1 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 0 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 70 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 80 | Falha | 0 | 80 | 2 | 0 | 80 | 2 | 1 |
| Sensação | | Pobre | | | Muito boa | | | Boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Boa | | | Boa | | | Boa | | |

Tabela 5 -continuação-

| | | Exemplo Comparativo 10 | | | Exemplo Comparativo 11 | | | Exemplo Comparativo 12 | | |
|------------------------------------|----------|------------------------|---------|------|------------------------|---------|------|------------------------|---------|------|
| Avaliação de desempenho | | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo | Teste de pulverização | H2O/IPA | Óleo |
| Náilon | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 100 | 1 | 0 | 80 | 2 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 1 | 0 | 80 | 2 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 2 | 0 | 100 | 1 | 0 | 80 | 2 | 0 |
| PET | 0,5% p/p | 100 | 1 | 0 | 80 | Falha | 0 | 70 | Falha | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 2 | 2 | 100 | Falha | 0 | 70 | Falha | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 4 | 4 | 90 | 1 | 0 | 70 | Falha | 0 |
| PET/Algodão | 0,5% p/p | 80 | 2 | 0 | 80 | 1 | 0 | 50 | 1 | 0 |
| | 1% p/p | 100 | 3 | 2 | 80 | 1 | 0 | 50 | 1 | 0 |
| | 2% p/p | 100 | 3 | 4 | 80 | 1 | 0 | 50 | 2 | 0 |
| Algodão | 0,5% p/p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1% p/p | 0 | 0 | 0 | 70 | Falha | 0 | 50 | Falha | 0 |
| | 2% p/p | 70 | Falha | 0 | 70 | 1 | 0 | 50 | Falha | 0 |
| Sensação | | Muito boa | | | Boa | | | Boa | | |
| Estabilidade de Tratamento Líquido | | Boa | | | Boa | | | Boa | | |

[0140] Nos Exemplos seguintes, foram usados os seguintes métodos de teste.

Métodos de Teste

[0141] A repelência a óleo dos panos tratados foi avaliada usando método de teste AATCC 118-1997. A repelência à água dos panos tratados foi avaliada usando o método de teste por pulverização, AATCC 22-1996.

[0142] Repelência à água foi também medida pelo teste de IPA/água, em que várias soluções de água/isopropanol apresentando razões em volume compreendidas de 100/0 a 0/100 conforme apresentadas na tabela abaixo.

| Solução H ₂ O/IPA (vol./vol.) | Índice de repelência à água |
|--|-----------------------------|
| 100/0 | 0 |
| 90/10 | 1 |
| 80/20 | 2 |
| 70/30 | 3 |
| 60/40 | 4 |
| 50/50 | 5 |
| 40/60 | 6 |
| 30/70 | 7 |
| 20/80 | 8 |
| 10/90 | 9 |
| 0/100 | 10 |

[0143] Quatro gotas com um diâmetro de aproximadamente 3 mm da solução de isopropanol/água são depositadas em uma amostra de tecido tratado. O comportamento das quatro gotas é observado por um tempo de 30 segundos. Se três das quatro gotas mostram nenhuma absorção ou escurecimento do tecido em seguida uma move-se para a solução seguinte com um teor maior de isopropanol. O índice/classificação de repelência à água se refere à última solução de

teste que não absorveu ou escureceu a superfície do pano. O manuseio dos panos de algodão tratados foi avaliado em uma escala de 1 a 10, onde 1 = áspero 10 = muito macio.

Exemplo Preparativo 7

[0144] Polidimetilsiloxanos terminados em silanol, $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{40}\text{H}]$ (95,6 g) e $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{12}\text{H}]$ (32,5 g) foram carregados para um recipiente de reação seguido por aminopropilmetil dimetoxissilano (4,8 g) e mercaptopropilmetil dietoxissilano (4,4 g). À mistura reacional foi em seguida adicionado hidróxido de bário (0,72 g) e ortofosfato de sódio (0,23 g). O recipiente de reação foi em seguida aquecido a 80°C e mantido nessa temperatura por três horas após o que a mistura reacional foi colocada sob pressão reduzida 20 kPa (200 mbar) por várias horas após o que um álcool C13 linear alifático (10,5 g) foi adicionado e a reação mantida a 80°C e pressão atmosférica por duas horas adicionais para produzir um terpolímero siloxano de viscosidade 1.050 Cp (mPa.s). O polímero foi em seguida filtrado para remover o catalisador e armazenado sob nitrogênio.

Exemplo Preparativo 8

[0145] Polidimetilsiloxanos terminados em silanol, $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{40}\text{H}]$ (95,8 g) e $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{12}\text{H}]$ (32,9 g) foram carregados para um recipiente de reação seguido por aminopropilmetil dimetoxissilano (4,2 g) e mercaptopropilmetil dietoxissilano (4,8 g). À mistura reacional foi em seguida adicionado hidróxido de bário (0,68 g) e ortofosfato de sódio (0,23 g). O recipiente de reação foi em seguida aquecido a 80°C e mantido nessa temperatura por três horas após o que a mistura reacional foi colocada sob pressão reduzida 20 kPa (200 mbar) por várias horas após o que um álcool C13 linear alifático (10,9 g) foi adicionado e a reação mantida a 80°C e pressão atmosférica por duas horas adicionais para produzir um terpolímero siloxano de viscosidade 2.160 Cp (mPa.s). O polímero foi em seguida filtrado para remover o catalisador

e armazenado sob nitrogênio.

Exemplo Preparativo 9

[0146] Polidimetilsiloxanos terminados em silanol, $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{40}\text{H}]$ (94,3 g) e $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{12}\text{H}]$ (31,5 g) foram carregados para um recipiente de reação seguido por aminopropilmetil dimetoxissilano (4,9 g) e mercaptopropilmetil dietoxissilano (4,1 g). À mistura reacional foi em seguida adicionado hidróxido de bário (0,70 g) e ortofosfato de sódio (0,26 g). O recipiente de reação foi em seguida aquecido a 80°C e mantido nessa temperatura por três horas após o que a mistura reacional foi colocada sob pressão reduzida 20 kPa (200 mbar) por várias horas após o que um álcool C13 linear alifático (10,1 g) foi adicionado e a reação mantida a 80°C e pressão atmosférica por duas horas adicionais para produzir um terpolímero siloxano de viscosidade 4.380 Cp (mPa.s). O polímero foi em seguida filtrado para remover o catalisador e armazenado sob nitrogênio.

Exemplo 7

[0147] Um terpolímero siloxano amino-funcional, Exemplo Preparativo 7, (30,5 g), acrilato de estearila (10,2 g), fluoromonômero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (60,7 g) e acetato de butila (201 g) foram carregados para um recipiente de reação após o que 1,1'-azo-bis-cicloexanocarbonitrila (0,62 g) foi adicionado. A mistura reacional foi em seguida aquecida a 90°C e mantida nessa temperatura por oito horas para produzir uma solução de uma água pura e polímero repelente a óleo. A solução resultante foi em seguida diluída com acetato de butila para produzir uma solução contendo 2% p/p de polímero. A solução resultante foi então aplicada a uma faixa de panos. A solução foi aplicada ao pano (pedaço de 6 cm x 6 cm) para fornecer 100% de captação úmida. Os panos foram em seguida secados ao ar por 24 horas e em seguida curados termicamente a 150°C por três minutos.

Exemplo 8

[0148] Um terpolímero siloxano amino-funcional, Exemplo Preparativo 8, (28,7 g), acrilato de estearila (9,5 g), fluoromonômero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (62,5 g) e acetato de butila (205 g) foram carregados para um recipiente de reação após o que 1,1'-azo-bis-cicloexanocarbonitrila (0,58 g) foi adicionado. A mistura reacional foi em seguida aquecida a 90°C e mantida nessa temperatura por oito horas para produzir uma solução de uma água pura e polímero repelente a óleo. A solução resultante foi em seguida diluída com acetato de butila para produzir uma solução contendo 2% p/p de polímero. A solução resultante foi então aplicada a uma faixa de panos. A solução foi aplicada ao pano (pedaço de 6 cm x 6 cm) para fornecer 100% de captação úmida. Os panos foram em seguida secados ao ar por 24 horas e em seguida curados termicamente a 150°C por três minutos.

Exemplo 9

[0149] Um terpolímero siloxano amino-funcional, Exemplo Preparativo 9, (27,6 g), acrilato de estearila (11,2 g), fluoromonômero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ [FA] (59,5 g) e acetato de butila (208 g) foram carregados para um recipiente de reação após o que 1,1'-azo-bis-cicloexanocarbonitrila (0,58 g) foi adicionado. A mistura reacional foi em seguida aquecida a 90°C e mantida nessa temperatura por oito horas para produzir uma solução de uma água pura e polímero repelente a óleo. A solução resultante foi em seguida diluída com acetato de butila para produzir uma solução contendo 2% p/p de polímero. A solução resultante foi então aplicada a uma faixa de panos. A solução foi aplicada ao pano (pedaço de 6 cm x 6 cm) para fornecer 100% de captação úmida. Os panos foram em seguida secados ao ar por 24 horas e em seguida curados termicamente a 150°C por três minutos.

Exemplo Comparativo 13

[0150] Fluoromonômero $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (60,5 g), acrilato de estearila (30,3 g), dodecanotiol (1,05 g), acrilato de butila (190 g)

e 1,1'-azo-bis-cicloexanocarbonitrila (0,61 g) foram carregados para um recipiente de reação e aquecidos a 90°C e mantidos por oito horas para produzir um óleo de referência e polímero de fluorocarbono repelente à água.

[0151] A repelência a óleo e a água e execução manual dos panos foram avaliados e os resultados são mostrados nas Tabelas I a IV abaixo.

Tabela I: Resultados de repelência a óleo

| Amostra | Algodão | Algodão/Poliéster | Poliéster | Náilon |
|----------------|---------|-------------------|-----------|--------|
| Exemplo 7 | 5 | 5 | 6 | 5 |
| Exemplo 8 | 5 | 5 | 6 | 6 |
| Exemplo 9 | 5 | 6 | 6 | 6 |
| Comparativo 13 | 5 | 5 | 6 | 6 |

[0152] Os resultados na Tabela I mostram que a repelência a óleo de panos tratados com

[0153] os produtos fluorossilicone híbridos poliméricos de reação da invenção é tão boa quanto a panos tratados com o polímero de fluorocarbono de controle.

Tabela II: Resultados de teste de pulverização de repelência à água

| Amostra | Algodão | Algo-dão/Poliéster | Poliéster | Náilon |
|----------------|---------|--------------------|-----------|--------|
| Exemplo 7 | 80 | 80 | 90 | 100 |
| Exemplo 8 | 80 | 90 | 90 | 100 |
| Exemplo 9 | 80 | 90 | 90 | 100 |
| Comparativo 13 | 80 | 90 | 90 | 100 |

Tabela III: Resultados de teste de IPA/água

| Amostra | Algodão | Algodão/Poliéster | Poliéster | Náilon |
|----------------|---------|-------------------|-----------|--------|
| Exemplo 7 | 8 | 9 | 9 | 9 |
| Exemplo 8 | 8 | 9 | 9 | 9 |
| Exemplo 9 | 8 | 9 | 9 | 9 |
| Comparativo 13 | 9 | 9 | 9 | 9 |

[0154] Os dados nas Tabelas II e III mostram que a repelência à água de panos tratados com os produtos fluorossilicone híbridos poliméricos de reação da invenção é tão boa quanto a panos tratados com o polímero de fluorocarbono de controle.

Tabela IV: Avaliação de Manuseio

| Amostra | Manuseio |
|----------------|-----------------|
| Exemplo 7 | 6 |
| Exemplo 8 | 6 |
| Exemplo 9 | 7 |
| Comparativo 13 | 2 |

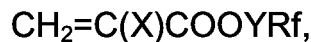
[0155] Os dados na Tabela IV mostram que o manuseio de panos tratados com o produto fluorossilicone polimérico de reação é muito mais suave do que panos tratados com o polímero de fluorocarbono de controle isolado.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero contendo flúor, caracterizado pelo fato de que compreende unidades de repetição derivadas de:

(A) um monômero que compreende;

(a) um monômero contendo flúor de fórmula:



na qual:

X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio,

Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente, e

Rf é um grupo fluoralquila, que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, e

(B) um organopolissiloxano mercapto funcional;

sendo que o dito organopolissiloxano mercapto funcional

(B) é um organopolissiloxano amino-mercápto funcional, que compreende unidades silóxi, que apresentam a fórmula geral:



na qual

a é 0-4000,

b é 1-1000,

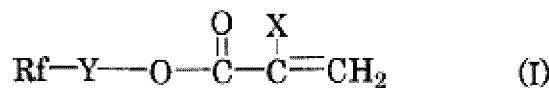
c é 1-1000,

R é independentemente um grupo orgânico monovalente,

R^N é um grupo orgânico monovalente amino funcional, e

R^S é um grupo orgânico monovalente mercapto funcional

2. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo flúor (a) é um composto de fórmula:



na qual

X é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo ciano, um grupo fluoralquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, um grupo fenila substituído ou não-substituído, ou um grupo CFX^1X^2 , em que X^1 e X^2 são átomos de hidrogênio ou átomos de halogênio,

Y é uma ligação direta,

um grupo alifático que apresenta de 1 a 10 átomos de carbono,

um grupo aromático ou cicloalifático que apresenta de 6 a 10 átomos de carbono,

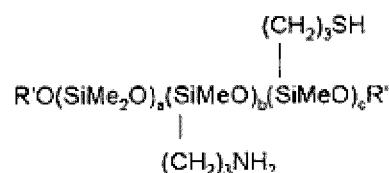
um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$, no qual

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

Y^1 é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila, e

R^f é um grupo fluoralquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono.

3. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o organopolissiloxano amino-mercápto funcional apresenta a fórmula geral:



na qual

a é 0-4000,

b é 1-1000,

c é 1-1000, e

R' é H, um grupo alquila que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, ou Me_3Si .

4. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero (A) compreende ainda:

(b) um monômero livre de flúor, e

(c) opcionalmente presente, um monômero reticulável,

além do (a) monômero contendo flúor.

5. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o monômero livre de flúor (b) é acrilato de fórmula geral:



na qual

A^1 é um átomo de hidrogênio, um grupo metila ou um átomo de halogênio diferente de um átomo de flúor, e

A^2 é um grupo hidrocarboneto que apresenta de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente um grupo alquila representado por $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ a 30).

6. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o monômero reticulável (c) é um monômero que apresenta pelo menos dois grupos reativos, um monômero que apresenta pelo menos duas ligações duplas carbono-carbono, ou um monômero que apresenta pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e pelo menos um grupo reativo.

7. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o monômero reticulável (c) é livre de flúor.

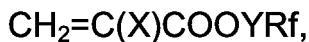
8. Polímero contendo flúor, de acordo com a reivindicação

1, caracterizado pelo fato de que X é cloro.

9. Método para produção de um polímero contendo flúor, caracterizado pelo fato de que compreende polimerização de:

(A) um monômero que compreende;

(a) um monômero contendo flúor de fórmula:



na qual

X é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico monovalente, ou um átomo de halogênio,

Y é uma ligação direta ou um grupo orgânico divalente, e

R^f é um grupo fluoralquila que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, na presença de;

(B) um organopolissiloxano mercapto funcional;

sendo que o dito organopolissiloxano mercapto funcional

(B) é um organopolissiloxano amino-mercápto funcional, que compreende unidades de silóxi apresentando a fórmula geral:



na qual

a é 0-4000,

b é 1-1000,

c é 1-1000,

R é independentemente um grupo orgânico monovalente,

R^N é um grupo orgânico monovalente amino funcional, e

R^S é um grupo orgânico monovalente mercapto funcional.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo flúor é um composto de fórmula:



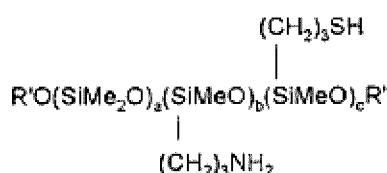
na qual

X é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo ciano, um grupo fluoralquila linear ou ramificado que apresenta de 1 a 21 átomos de carbono, um grupo benzila substituído ou não-substituído, um grupo fenila substituído ou não-substituído, ou um grupo CFX^1X^2 , no qual X^1 e X^2 são átomos de hidrogênio ou átomos de halogênio.

Y é uma ligação direta, um grupo alifático que apresenta de 1 a 10 átomos de carbono, um grupo aromático ou cicloalifático que apresenta 6 a 10 átomos de carbono, um grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$, no qual R^1 é um grupo alquila que apresenta 1 a 4 átomos de carbono, ou grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2^-$, no qual Y^1 é um átomo de hidrogênio ou um grupo acetila, e

R^f é um grupo fluoralquila linear ou ramificado que apresenta 1 a 21 átomos de carbono.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o organopolissiloxano amino-mercaptopo funcional apresenta a fórmula geral:



na qual

a é 0-4000,

b é 1-1000,

c é 1-1000, e

R' é H, um grupo alquila que apresenta de 1 a 40 átomos de carbono, ou Me_3Si .

12. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o monômero (A) compreende ainda:

(b) um monômero livre de flúor, e
 (c) opcionalmente presente, um monômero reticulável, além do (a) monômero contendo flúor.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o monômero livre de flúor (b) é acrilato de fórmula geral:



na qual

A^1 é um átomo de hidrogênio, um grupo metila ou um átomo de halogênio diferente de um átomo de flúor, e

A^2 é um grupo hidrocarboneto que apresenta de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente um grupo alquila representado por $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ a 30).

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o monômero reticulável (c) é um monômero que apresenta pelo menos dois grupos reativos, um monômero que apresenta pelo menos duas ligações duplas carbono-carbono, ou um monômero que apresenta pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e pelo menos um grupo reativo.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o monômero reticulável (c) é livre de flúor.

16. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que X é cloro.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 16, caracterizado pelo fato de que:

5 a 99,9% em peso do monômero (A), e

0,1 a 95% em peso, do organopolissiloxano mercapto funcional (B),
são usados no método proporcionando que a soma de (A) e (B) se iguale a 100%.

18. Agente de tratamento de superfície, caracterizado pelo fato de que compreende o polímero contendo flúor, como definido na reivindica o 1.

19. Agente de tratamento de superfície, de acordo com a reivindica o 18, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um meio líquido.

20. Método de tratamento de um substrato, caracterizado pelo fato de que   com o agente de tratamento de superfície, como definido na reivindica o 18 ou 19.

21. Produto têxtil, caracterizado pelo fato de que   tratado com o agente de tratamento de superfície, como definido na reivindica o 18 ou 19.