

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.07.98.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.01.00 Bulletin 00/04.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

72 Inventeur(s) : GUICHARD GERALD, MIGNANI  
GERARD et OLIER PHILIPPE.

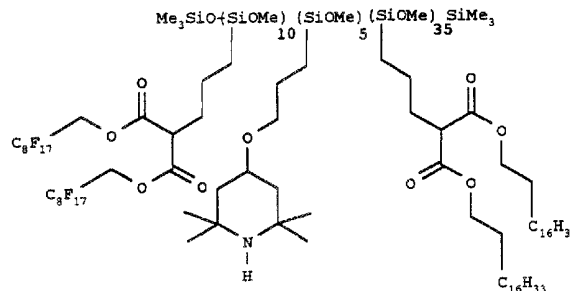
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

54 UTILISATION D'UNE COMPOSITION SILICONE FONCTIONNALISÉE POUR LA RÉALISATION DE  
REVÊTEMENT ET/OU D'IMPREGNATION HYDROPHOBE ET/OU OLEOPHOBE, A FAIBLE ÉNERGIE DE  
SURFACE.

57 La présente invention concerne l'utilisation de compo-  
sitions silicones fonctionnalisées comprenant des polyorga-  
nosiloxanes (POS) perfluorés Rf, pour la réalisation de  
revêtements à basse énergie de surface. Le but de l'inven-  
tion est de proposer la mise en oeuvre des compositions si-  
licones perfluorées ayant des propriétés améliorées en ce  
qui concerne l'accrochage sur support, l'hydro/ oléophobie  
et la durée de vie. Ce but est atteint par l'invention qui con-  
cerne l'utilisation d'un POS A perfluoré porteur, par molécule,  
de greffons Gf de type bis-perfluromalonate, de radicaux  
fonctionnels Fa de type amine (HALS) f<sub>a1</sub>, époxy f<sub>a2</sub>, (poly)  
éther f<sub>a3</sub>, carboxy f<sub>a4</sub>, et éventuellement de groupements  
allyles G<sub>alk</sub>.

Ces POS sont e. g. ceux de formule donnée ci-dessous.  
Application: revêtements anti-salissures pour textiles.



Le domaine de l'invention est celui des formulations de traitement de support en vue de leur conférer une résistance aux substances aqueuses et grasses. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions silicones contenant des radicaux perhalogénés - de préférence perfluorés - utilisables notamment pour la  
5 réalisation de revêtements et/ou d'imprégnations hydrophobes et/ou oléophobes, de supports divers.

Plus particulièrement encore, l'invention concerne des compositions silicones susceptibles d'être employées comme apprêts-fluorés, dans le domaine du textile pour apporter aux tissus traités une imperméabilisation, et des propriétés anti-  
10 tâches et/ou antisalissures, combinées avec une facilité de lavage.

De telles propriétés sont également intéressantes pour d'autres domaines d'application que le domaine textile. On peut citer, par exemple, le domaine du bâtiment dans lequel sont mis en oeuvre des revêtements, peintures, enduits ou autres vernis hydro et oléofuges et offrant une résistance des surfaces non adhésives vis-à-vis de la glace,  
15 des salissures biologiques du type de celles se fixant sur les coques de bateaux (« fouling »), des graphitis ou vis-à-vis d'autres contaminants indésirables.

Les huiles silicones greffées par des motifs fluorés, peuvent aussi être utilisées comme lubrifiant, comme agent anti-adhérent spécifique vis-à-vis de certains adhésifs (silicones à fort pouvoir adhésif), comme agent anti-gras, ou bien encore  
20 comme anti-mousse. Elles peuvent être également formulées avec différents épaississants pour former des mastics ou tous autres matériaux d'étanchéification et/ou de jointage.

La présente invention vise l'utilisation de compositions silicones fonctionnalisées comprenant des polyorganosiloxanes linéaires ou cycliques  
25 perhalogénés - de préférence perfluorés - présentant au moins un atome de silicium substitué par au moins un radical perfluoré R<sub>f</sub>, pour la réalisation de revêtements et/ou imprégnations hydrophobes et/ou oléophobes à basse énergie de surface (par exemple revêtement anti-salissures sur supports textiles).

L'invention comprend également une sélection de compositions silicones à  
30 fonctions perfluorées données et à autres fonctions, notamment d'accrochage, particulières.

La présente invention concerne aussi un procédé de réalisation de revêtement et/ou d'imprégnation hydrophobe et/ou oléophobe, mettant en oeuvre ladite composition.

35 L'invention vise enfin des précurseurs de revêtements, enduits, peintures ou autres vernis comprenant cette composition.

Le rôle des halogènes et en particulier du fluor et de la liaison carbone / fluor dans l'apport de propriétés spécifiques à des systèmes polymères organiques, est une notion bien connue en chimie des polymères. On sait notamment que la fluoration, et plus précisément l'introduction de motifs perfluorés dans des polymères, amène une  
5 diminution des énergies de surface, une amélioration de la stabilité thermique et chimique de même que des propriétés d'hydrophobie, d'organophobie et d'oléophobie. Il est ainsi connu que pour résister aux substances aqueuses et grasses, un revêtement doit comporter une densité importante de groupes terminaux perfluorés Rf en surface. Depuis les années 1970, ce type de fonctionnalisation par perfluoration  
10 est appliqué à des polymères silicones, en particulier du type polyorganosiloxanes (POS) linéaires ou cycliques ; de préférence linéaires.

Pour plus de détails sur ces silicones fluorés, on peut se référer à l'Article de OGDEN R. PIERCE intitulé "Fluorosilicons" - 1970 - John Wiley & Sons Inc. pages 1 à 15.

Une première stratégie de synthèse industrielle connue de silicones à  
15 motifs perfluorés, consiste essentiellement à "hydrosilyler" un dihalogénohydrogénoorganosilane, tel que le MeHSiCl<sub>2</sub> (Me = méthyle), par un composé insaturé porteur d'un motif perfluoré et de formule générale :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}$  (Rf = motif perfluoré). L'addition du silane sur cette oléfine conduit à un dihalogénoorganosilane perfluoré, qui peut être hydrolysé de façon à produire un  
20 silicone fonctionnalisé, lequel peut être, par exemple, un tétramère cyclique. Il est possible de soumettre ce dernier à une redistribution pour obtenir un polyorganosiloxane (POS) linéaire perfluoré. Les réactions d'hydrosilylation qui interviennent dans ce genre de synthèse et qui mettent en oeuvre diverses combinaisons d'hybrides silicones et d'oléfines perfluorées, sont connues comme étant  
25 catalysées par des composés métalliques sélectionnés et en particulier certains métaux du groupe VIII tel que le platine. Des complexes Pt/Sn ont ainsi été employés à titre de catalyseur d'hydrosilylation - Cf. brevet US N° 4 089 882 (SHINETSU). Cette stratégie de synthèse apparaît comme étant relativement complexe et donc coûteuse.

Dans un souci de simplification industrielle, il a été proposé une seconde  
30 stratégie de synthèse fondée sur l'hydrosilylation directe d'un silicone à motif SiH à l'aide d'oléfine  $\alpha$ - fluorée e.g. du type  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}$ , ce motif perfluoré Rf étant rattaché directement au CH oléfinique par un atome de carbone porteur d'au moins un atome de fluor. Là encore divers catalyseurs métalliques du groupe VIII, en particulier à base de platine, sont utilisés dans le cadre de cette réaction  
35 d'hydrosilylation. Il s'est avéré cependant que ces catalyseurs ne permettaient pas d'atteindre des rendements très élevés. En particulier, les catalyseurs d'hydrosilylation

industrielle classiques à base de platine (par exemple du type KARSTEDT) ne sont pas très efficaces. En outre, il a pu être constaté que d'importantes quantités de sous-produit sont générées et ce, bien évidemment, au détriment de la perfluoruration des silicones.

5 Dans le brevet US N° 5 233 071, ce sont ces rotules qui sont mises en oeuvre. Elles proviennent de l'hydrosilylation d' $\alpha$ -oléfinnes. Mais pour pallier aux carences des catalyseurs d'hydrosilylation utilisés antérieurement, le procédé décrit dans ce brevet fait appel à des complexes organométalliques à base de cobalt [(Co<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>, Co<sub>2</sub> CO<sub>6</sub>) (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> avec R = alkyle, aryle]. Une telle proposition  
10 technique est apparue comme n'étant pas satisfaisante, car les durées de réaction obtenues sont de l'ordre de quelques jours et il est indispensable d'utiliser une quantité importante de catalyseur (1-2 %), ce qui est particulièrement pénalisant pour l'économie du procédé.

Un inconvénient non négligeable de ces complexes à base de cobalt est  
15 qu'ils catalysent d'autres réactions que l'hydrosilylation. En particulier, ils peuvent participer à des processus de polymérisation par rupture de cycles époxy. Ce manque de spécificité est particulièrement gênant. En outre, ces catalyseurs ne sont pas industriels.

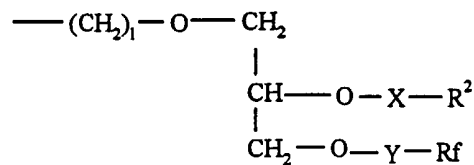
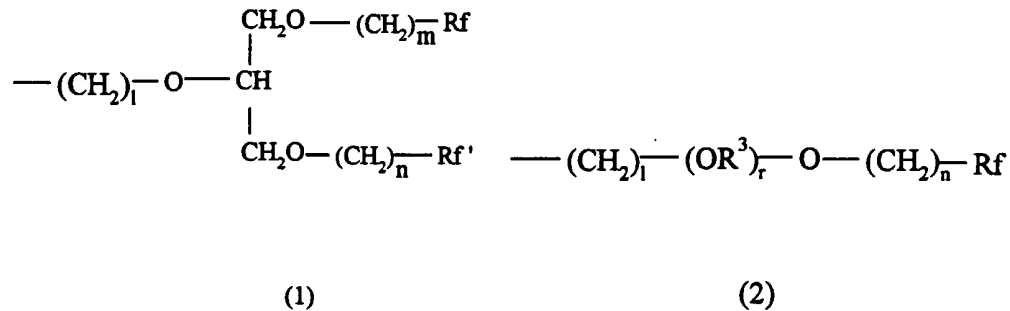
Le brevet US N° 5 348 769 divulgue des polyorganosiloxanes linéaires ou  
20 cycliques, comprenant des motifs siloxyles **D** substitués par un premier motif fonctionnel perfluoré de formule -R<sup>3</sup> ZRf ainsi que d'autres motifs siloxyles **D**, porteurs d'un deuxième type de motif fonctionnel du type étherhydroxyle ou alkyhydroxyle. La rotule ou le pont reliant Si à Rf du premier motif fonctionnel perfluoré, est constitué notamment par : (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Z avec x = 2,3 ou 4 et Z = NHCO,  
25 NHSO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>C, O<sub>3</sub>S, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>. Le catalyseur mis en oeuvre est, de préférence, l'acide chloroplatinique.

Hormis ces rotules dont les précurseurs sont des  $\alpha$ -oléfinnes perfluoroalkylées de formule CH<sub>2</sub> = CH - Rf, la littérature technique antérieure décrit également des ponts dont les précurseurs oléfiniques sont du type CH<sub>2</sub>=CH-( $\textcircled{\text{L}}$ )-Rf ;  
30 la liaison chimique entre ( $\textcircled{\text{L}}$ ) et Rf étant une liaison ester. Cette dernière résulte de la réaction d'une fonction carboxylique avec un alcool perhalogéné, de préférence perfluoré. Et généralement, ladite fonction carboxylique est le produit de l'hydrolyse d'un anhydride d'acide.

C'est ainsi que la demande de brevet PCT WO 94/12561 divulgue des POS  
35 greffés par des motifs fluorés uniquement en position  $\alpha$  et  $\omega$  aux extrémités des chaînes silicones. Ces POS  $\alpha$ - $\omega$  alkylesterperfluorés ne présentent pas des propriétés

optimales en ce qui concerne l'abaissement de tension de surface ainsi que l'oléophobie et l'hydrophobie.

- La demande de brevet européen N° 0 640 644 décrit quant à elle, des dérivés silicones perfluorés (**Rf**), utilisables dans des formulations cosmétiques. Ces dérivés silicones perfluorés sont caractérisés par des motifs siloxyles D, porteurs de greffons perfluorés de trois types différents, à savoir :



- 10 (3)

avec  $\text{R}^2, \text{R}^3 =$  alkyle, e.g.  $\text{CH}_3$  ;

$2 \leq l \leq 16$ , e.g.  $l = 3$  ;  $1 \leq m, n \leq 6$  ;  $\leq p \leq 200$  ;  $0 \leq r \leq 50$  ;

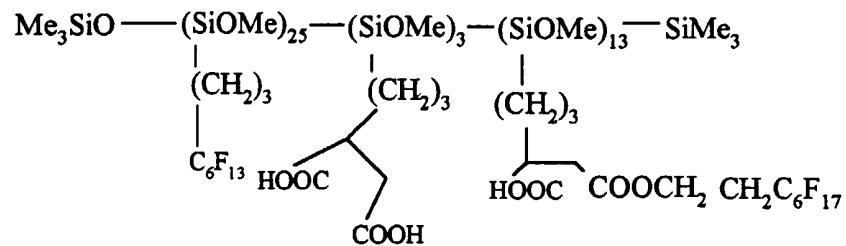
X, Y = simple liaison, -CO-, alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;

- 15 Ces greffons perfluorés (1) à (3) ont en commun la présence de liaisons étheroxydes au sein de la rotule reliant le radical perfluoré **Rf** au silicium.

- Pour pallier l'absence de POS perfluorés chimiquement stables et pouvant être obtenus de manière simple et économique, la demanderesse a déjà proposé de nouveaux POS linéaires ou cycliques perfluorés répondant à ces spécifications et comprenant des greffons perfluorés **Gf** de formule :  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{-Rf}$ , dans laquelle  $m \geq 2$  et **Rf** = restes perfluorés ; et éventuellement un ou plusieurs autres greffons **Gf** perfluorés ou non avec une première condition selon laquelle au moins 60 % des greffons **Gf** sont perfluorés et une deuxième condition selon laquelle dans le cas où  $m = 2$ , il est alors prévu au moins un autre greffon **Gf** de nature différente de celle définie dans la formule ci-dessus.

25

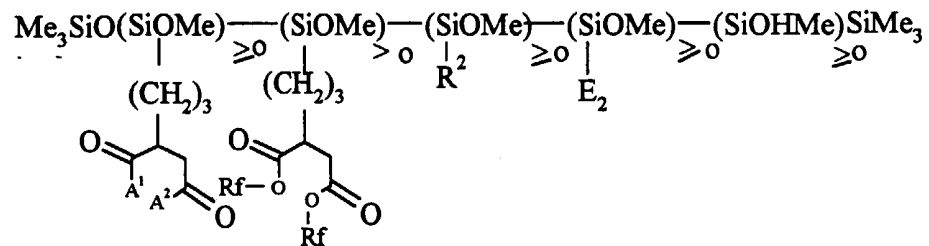
Ces POS peuvent répondre, e.g. à la formule suivante :



5 Ces POS sont utilisables dans la formulation d'antimousses de lubrifiants, d'agents antiadhérents, d'agents abaisseurs de tension de surface d'agents antisalissures, d'agents oléophobes et/ou hydrophobes ou de matières premières pour la réalisation d'élastomères ou de films résistant aux agressions chimiques et aux solvants. Ces nouveaux POS perfluorés ainsi que leur obtention et leur application sont décrits dans la demande de brevet français N° 95 09 269.

10 La demande de brevet français N° 95 09 268 est une demande soeur de la FR 95 09 269. Cette demande N° 95 09 268 divulgue des POS perfluorés polyfonctionnels comprenant, d'une part, des greffons latéraux fluorés (Gf) résultant de l'hydrosilylation d'oléfines perfluorées par des SiH et présentant des rotules alkyles et/ou alkylesters, à l'exclusion des éthers, et d'autre part, d'autres motifs fonctionnels  
15 non perfluorés (E) qui peuvent être notamment du type propylmalonyle sous forme COOR ou anhydride, ou du type amine.

Ces POS peuvent, e.g. être ceux de formule suivante :



20



$\text{E}_2 = \text{amine}$

$\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{OH}$  ou  $\text{A}^1, \text{A}^2 = -\text{O}-$

$\text{R}^2 = \text{alkyle en C}_1\text{-C}_{12}$ .

25 Ces POS ont les mêmes applications que ceux selon le FR 95 09 629, dont notamment l'antisalissure textile.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de sélectionner des compositions silicones perfluorées et dotées également d'autres fonctionnalités

tout spécialement adaptées à la réalisation de revêtements hydrophobes et/ou oléophobes, à basse énergie de surface (par exemple des revêtements antisalissures sur supports textiles).

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de perfectionner les  
5 (co-)polymères silicones perfluorés selon l'art antérieur et en particulier selon les FR  
95 09 269 et FR 95 09 268 :

- en leur procurant de meilleures propriétés d'accrochage aux substrats, pour ce qui concerne les applications revêtements et/ou imprégnations,
- 10 - et en améliorant leurs caractères hydrophobe et oléophobe ainsi que leur résistance au lavage, à l'usure et à l'abrasion, bref en augmentant leur durée de vie.

Il importe en effet que les systèmes silicones perfluorés ne soient pas sensibles aux  
agressions extérieures (solubilisation / extraction due aux lavages ou à l'action  
15 d'abrasifs), de manière à conserver leurs propriétés recherchées d'abaissement de la  
tension superficielle à l'origine de leurs fonctions d'imperméabilité, anti-tâches et anti-  
salissures. En effet, les agressions extérieures sus-évoquées ont pour répercussion  
directe l'élimination des groupements perfluorés en surface. Or, on a vu ci-dessus que  
cette localisation superficielle desdits groupements Rf est essentielle à leur efficacité.

20 S'étant fixés ces objectifs, parmi d'autres, les inventeurs ont eu le mérite  
de mettre en évidence après de longues et laborieuses recherches et expérimentations,  
et de manière tout à fait surprenante et inattendue :

- d'une part que l'on pouvait, avantageusement, utiliser certaines compositions silicones perfluorées et fonctionnalisées spécifiques pour réaliser des  
25 revêtements hydrophobes et/ou oléophobes, à basse énergie de surface (par exemple  
des revêtements antisalissures sur supports textiles).

- et d'autre part que l'on pouvait aller dans le sens du perfectionnement en proposant un système silicone comprenant des POS porteurs :

- de première part, de greffons (Gf) perhalogénés, de préférence  
30 perfluorés, judicieusement sélectionnés parmi les esters perfluorés  
de diacides carboxyliques susceptibles de former des anhydrides  
(e.g. acide maléique) ; ces greffons Gf étant qualifiés de greffons Rf  
bifides ;
- de deuxième part, de fonctions d'accrochage de type HALS, époxy  
35 ou polyéther ;

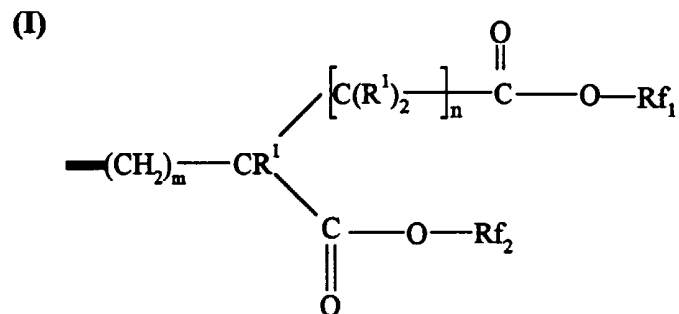
- et éventuellement de troisième part, de groupements alkyles présentant plus de 12 atomes de carbone en substitution d'une partie des greffons fluorés Gf.

5 Il s'ensuit que la présente invention concerne tout d'abord l'utilisation d'une composition silicone du type de celles comprenant au moins un POS perfluoré A et éventuellement au moins un additif fonctionnel B pour la réalisation de revêtements et/ou d'imprégnations hydrophobes et/ou oléophobes à basse énergie de surface,

caractérisée en ce que

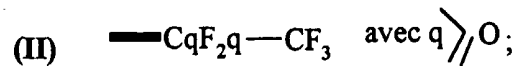
10 le POS A est porteur, par molécule :

- d'un ou plusieurs greffons Gf perfluorés identiques ou différents entre eux et de formule :

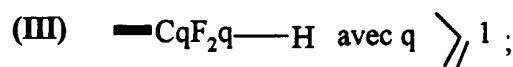


15 dans laquelle :

- les radicaux R<sup>1</sup> représentent indépendamment l'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>
- Rf<sub>1</sub> et Rf<sub>2</sub> sont des radicaux perhalogénés - de préférence perfluorés - et plus préférentiellement encore un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié de formule :



ou



- m = 1 à 10 ;

- n = 0 ou 4 ;

→ d'un ou plusieurs radicaux fonctionnels d'accrochage F<sub>a</sub> identiques  
 25 ou différentes entre eux, choisis dans le groupe des radicaux porteurs d'au moins une fonction f<sub>a1</sub> amine, de préférence amine constituée par un groupe pipéridinyle



stériquement encombré et ses dérivés ; et/ou d'au moins une fonction  $f_{a2}$  époxy et/ou d'au moins une fonction  $f_{a3}$  (poly)éther ; et/ou d'au moins une fonction  $f_{a4}$  carboxylique ;

→ et éventuellement d'un ou plusieurs groupements alkyles  $G_{alk}$  linéaires ou ramifiés (de préférence linéaires), comprenant au moins 6, de préférence au moins 8 et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 atomes de carbone.

A titre de légende pour toutes les formules données dans le présent exposé, il convient d'indiquer que les valences libres représentées en gras **—**, sont celles qui sont rattachées directement ou indirectement au silicium de la molécule considérée.

Par basse énergie de surface, on entend conformément à l'invention des valeurs de  $\gamma$ , total  $\leq 15 \text{ mJ/m}^2$ .

En choisissant d'utiliser des POS substitués par des greffons perfluorés **Gf** de formule I de type bifide **Rf** ou **bisRf**, par des fonctions  $f_a$  d'accrochage amine (de préférence du type pipéridinyle encombré e.g. : HALS), époxy, polyéther ou carboxylique, et éventuellement par des alkyles longs en lieu et place des **Gf**, les inventeurs apportent une solution tout à fait satisfaisante au problème de l'accrochage des revêtements fluorés hydrophobes et oléophobes sur les substrats et de l'augmentation de la résistance aux substances aqueuses et grasses. Cela permet également d'augmenter la pérennité de l'efficacité du fluor superficiel.

De plus, sans vouloir être lié par la théorie, il semblerait que la structure bifide des greffons **Gf** sélectionnés selon l'invention, concourt à la mise en place d'une organisation anisotropique, qui promeut l'action hydrophobe et oléophobe des motifs perfluorés.

Au sens de l'invention, les fonctions  $f_{a4}$  du type carboxylique sont celles correspondant à  $-\text{COOR}$  avec  $R =$  radical hydrocarboné ou à  $\text{COO}^-$ ,  $X^+$  avec  $X^+ =$  cation métallique alcalin ou ammonium.

S'agissant toujours des greffons perfluorés **Gf**, il est à noter que selon l'invention, les restes monovalents **Rf<sub>1</sub>** et **Rf<sub>2</sub>** dans la formule I correspondent de préférence à  $-\text{C}_p\text{F}_{2p}-\text{CF}_3$  ; avec  $p$  compris entre 3 et 20 ; de préférence entre 5 et 20 et, plus préférentiellement encore entre 7 et 10.

En pratique, on peut aussi mettre en oeuvre, par exemple, des mélanges de **Rf** dont les indices  $p$  sont égaux à 7, 8 ou 9.

Suivant une variante, le POS **A** est porteur, par molécule :

→ d'un ou plusieurs Greffons **Gfh** perfluorés identiques ou différents entre eux et de formule (**L1**) :



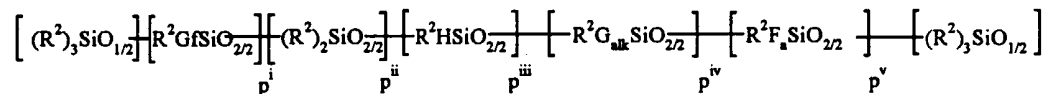


Selon une variante, les motifs siloxyles M terminaux des POS A linéaires, peuvent être substitués par au moins un groupement choisi parmi : **Gf**, **F<sub>a</sub>**, **G<sub>alk</sub>**.

Les POS préférés parmi lesquels le POS A est susceptible d'être sélectionné sont, en pratique, les POS statistiques linéaires, pouvant éventuellement présenter jusqu'à 50 % en poids de ramifications (motifs autres que des motifs siloxyles D) des polymères cycliques ou des polymères tridimensionnels (résines comportant des motifs siloxyles T et/ou Q). (polyméthylsiloxanes - polyméthylhydrogénosiloxanes).

Ainsi, dans un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition comprend, un ou plusieurs POS A répondant à la formule (VI) suivante :

(VI)



avec

- Gf**, **F<sub>a</sub>** représentant indépendamment et respectivement des greffons perfluorés et des radicaux porteurs de fonctions **F<sub>a</sub>**, tels que définis supra ;
- R<sup>2</sup>** identiques ou différents entre eux = méthyle, propyle ou butyle ;
- G<sub>alk</sub>** identiques ou différents entre eux = alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ;
- $0 < p^i$ , de préférence  $1 \leq p^i \leq 100$  ;
- $0 \leq p^{ii}$ , de préférence  $0 \leq p^{ii} \leq 500$  ;
- $0 \leq p^{iii}$ , de préférence  $0 \leq p^{iii} \leq 10$  ;
- $0 \leq p^{iv}$ , de préférence  $0 \leq p^{iv} \leq 100$  ;
- $0 < p^v$ , de préférence  $1 \leq p^v \leq 100$  ;
- $\Sigma p^{i+iv} + 2 = 5$  à 600, de préférence 10 à 400.

En pratique, on peut avoir :

- $1 \leq p^i \leq 50$  ;
- $50 \leq p^{ii} \leq 300$  ;
- $0 \leq p^{iii} \leq 5$  ;
- $0 \leq p^{iv} \leq 50$  ;
- $1 \leq p^v \leq 50$  ;
- $\Sigma p^{i+iv} + 2 = 5$  à 300.

Suivant une variante avantageuse, le POS A utilisé selon l'invention, comprend outre les motifs siloxyles M et D des motifs siloxyles T et éventuellement Q

Le POS A de la composition selon l'invention est également original et avantageux, du fait de ses caractéristiques d'obtention. Il est, de préférence, obtenu à  
 5 partir de POS choisis parmi les polyalkylhydrogénosiloxanes, les motifs SiH de ces POS étant ensuite au moins en partie utilisés pour l'hydrosilylation de précurseurs oléfiniques de tout ou partie des greffons Gf, Fa et éventuellement G<sub>alk</sub> ; en présence d'une quantité efficace de catalyseur métallique d'hydrosilylation, de préférence à base de platine.

10 Dans les cas où l'on ne greffe tout d'abord, par hydrosilylation, qu'une partie des greffons Gf, Fa voire G<sub>alk</sub>, l'apport de la partie manquante peut-être effectué en un ou plusieurs greffages faisant intervenir un mécanisme réactionnel chimique quelconque.

Cette fonctionnalisation par segments peut également être de mise pour les autres  
 15 substituants Fr, Frc ou alkyle du POS A.

En plus du POS A, la composition silicone perfluorée mise en oeuvre dans le cadre de l'utilisation selon l'invention, peut comporter un ou plusieurs additifs fonctionnels B, tels que des tensioactifs, des charges, des plastifiants, des agents viscosifiants, des fluidifiants, des stabilisants, des biocides ou autres.

20 S'agissant plus spécifiquement de l'application revêtements et/ou imprégnations anti-salissures pour supports textiles, les additifs fonctionnels B sont par exemple :

- des résines thermocondensables pour améliorer la résistance dimensionnelle, la tenue aux lavages ou encore apporter une certaine rigidité ;
- 25 - des adoucissants qui donnent un toucher doux, améliorent le comportement à la confection et favorisent les traitements mécaniques (émerissage, grattage, calandrage) ;
- des agents antistatiques qui facilitent l'écoulement des charges électrostatiques accumulées par les textiles au cours des différentes opérations de séchage, polymérisation ... ;
- 30 - des agents ignifugeants qui diminuent l'inflammabilité et empêchent la propagation de la flamme ;
- des agents fongicides et bactéricides qui protègent des moisissures et des pourrissements ;
- 35 - des produits que l'on désigne communément sous le nom d'extendeurs, qui peuvent être, par exemple, des résines de

mélamine modifiées par des acides gras, des mélanges de cires et de sels de zirconium et qui, en combinaison avec des résines fluorées, en améliorent sensiblement, dans certains cas, les propriétés.

5 Dans la mesure où l'on a vu supra qu'il est envisageable, selon une variante secondaire, de catalyser les réactions qui permettent la liaison entre les fonctions d'accrochage  $F_{a1}$  à  $F_{a4}$  des radicaux  $F_a$  du POS A et le support sur lequel est susceptible d'être appliquée la susdite composition silicone, cette dernière peut éventuellement comprendre au moins un catalyseur C propre à favoriser les réactions considérées.

10 Suivant un autre de ses objets, la présente invention concerne des compositions silicones perhalogénées, de préférence perfluorées, à titre de produits industriels nouveaux.

Ces compositions nouvelles peuvent, notamment, être mises en oeuvre dans l'utilisation selon l'invention.

15 Une première famille de ces nouvelles compositions est constituée par celles comportant au moins un POS A du type de celui défini supra pages 7 ligne 10 à page 8 ligne 5, à la différence près que  $F_a$  correspond à des radicaux fonctionnels d'accrochage identiques ou différents entre eux et choisis dans le groupe des radicaux porteurs d'au moins une fonction  $F_{a1}$  amine, de préférence pipéridinyle stériquement encombré e.g. : HALS, et/ou au moins une fonction  $F_{a2}$  époxy et/ou au moins une fonction  $F_{a3}$  polyéther, à l'exclusion des fonctions carboxyliques  $F_{a4}$ .

20

Une deuxième famille de ces nouvelles compositions est constituée par celles comportant au moins un POS A du type de celui défini supra page 7 ligne 10 page 8 ligne 5, à la différence près

25 • que  $F_a$  correspond à des radicaux fonctionnels d'accrochage identiques ou différents entre eux et choisis dans le groupe des radicaux porteurs d'au moins une fonction  $F_{a4}$  carboxylique

• et que le POS A comprend, par molécule, au moins un groupement  $G_{alk}$  de formule V tel que défini ci-dessus dans laquelle  $X = Rh_2$ .

30 Les nouvelles compositions appartenant à ces deux familles, peuvent, à l'instar de toutes celles mises en oeuvre dans le cadre de l'utilisation selon l'invention et définies ci-avant, éventuellement comporter des additifs fonctionnels B et/ou au moins un catalyseur C comme décrit supra.

35 Grâce à la nature particulière des greffons perfluorés  $G_f$ , des radicaux fonctionnels d'accrochage  $F_a$  et des éventuels greffons  $G_{alk}$  du POS A, les compositions selon l'invention permettent de conférer de manière durable, une basse tension de surface

aux solides sur lesquels elles sont appliquées ou dans lesquels elles sont contenues. Ces compositions procurent ainsi des propriétés d'oléo et/ou d'hydrophobie stables dans le temps. Ce résultat est particulièrement avantageux et intéressant pour les applications du type revêtements, apprêts ou imprégnations :

- 5                   ° de textiles,  
                      ° de bâtiments (enduits, peintures, peintures anti-graffitis, vernis)  
                      ° ou de tout autre article à protéger contre les tâches et les salissures et à  
                          imperméabiliser (e.g. peintures « anti-fouling » pour bateaux).

10 Ces compositions silicones fluorées selon l'invention peuvent également rentrer dans la formulation de mastic, de matériau de jointage et d'étanchéification, de lubrifiant, d'agent anti-adhérent, d'anti-mousse, d'agent anti-gras.

15 L'abaissement de la tension de surface induit par les compositions silicones fluorées selon l'invention, c'est-à-dire les propriétés d'oléo et/ou d'hydrophobie, peut être ajusté en contrôlant les proportions de motifs **D** greffés ou non par des motifs fluorés et/ou alkylés. Cela correspond à la variation des indices  $p^i$  à  $p^y$  dans la formule (VI) ci-dessus des POS A.

Divers additifs fonctionnels **D** peuvent être incorporés aux compositions de l'invention selon les applications envisagées.

20 Les compositions selon l'invention sont préparées par mélange des différents constituants **A** et éventuellement **B** et/ou **C**. Avant d'être utilisées ou incorporées dans des formulations d'utilisation, ces compositions peuvent être en solution, en émulsion ou bien encore sous forme de masse fondue.

25 Selon une caractéristique de l'invention, les POS A selon l'invention, sont obtenus par hydrosilylation de précurseurs oléfiniques, à double liaison terminale (par exemple vinylique ou allylique) des différents greffons ou substituants envisagés pour ces POS A, c'est-à-dire : **Gf, Fa, G<sub>alk</sub>**.

30 Ces hydrosilylations s'opèrent, de manière connue en soi, en présence d'une quantité efficace de catalyseur industriel métallique, choisi parmi les composés à base de nickel paladium ou platine, de préférence à base de platine. Cela peut être par exemple un catalyseur de Karstedt, avantageusement employé en faible quantité e.g. de l'ordre de 10 à 50 ppm par rapport aux composés POS considérés, avant hydrosilylation (huile SiH). L'hydrosilylation est une technique simple et bien connue de l'homme de l'art. Elle bénéficie d'une cinétique rapide et permet d'atteindre des rendements et des taux de conversion des motifs SiH particulièrement élevés. Les conditions d'hydrosilylation  
35 sont classiques et donc aisément déterminables par l'homme du métier.

En pratique, l'hydrosilylation se déroule en autant de phases qu'il existe de réactifs oléfiniques différents. Le milieu réactionnel est mis sous agitation et porté à une température comprise entre 50 et 150° C. La réaction se déroule à pression atmosphérique et généralement sur une durée de plusieurs heures. Le taux de transformation des motifs SiH est supérieur à 90 % en nombre.

On a vu que le greffage d'un substituant particulier par exemple : Gf, Fa ou G<sub>alk</sub> peut être décomposé en plusieurs étapes. La première de ces étapes est une hydrosilylation, par les motifs SiH du POS, d'un précurseur du substituant correspondant seulement à une partie dudit substituant. On vient ensuite relier à ce premier maillon fixé par hydrosilylation sur la chaîne principale du POS, un ou plusieurs autres maillons ou composés d'espacement jusqu'à obtenir le greffon ou le substituant dans son intégralité.

La liaison des différents maillons les uns aux autres peut être réalisée par différents mécanismes réactionnels chimiques connus. e.g. : estérification, addition, substitution...

Dans le cas des greffons ou radicaux Gf, Fa, G<sub>alk</sub>, de formule I, I.1, IV, V ou analogues, il est envisageable de réaliser le greffage en fixant tout d'abord par hydrosilylation sur le POS, un radical dont l'une des extrémités comporte une insaturation éthylénique et dont l'autre extrémité présente les deux fonctions carboxyles sous forme :

- COOR', avec R' = radical hydrocarboné,
- COO... X<sup>+</sup>, avec X = cation métallique alcalin ou ammonium.

Ces deux fonctions carboxyles peuvent également se présenter sous forme anhydride. Il est aisé de faire réagir sur ces fonctions réactives carboxyles ou anhydride, des maillons intercalaires ou des maillons terminaux porteurs de la ou des fonctionnalités que l'on cherche à greffer sur le POS. Ainsi, dans le cas où l'on a à faire à un premier maillon à extrémité anhydride, il est envisageable de soumettre au moins une partie des fonctions anhydrides fixées sur le POS, à une hydrolyse de manière à générer des extrémités carboxyliques libres et à estérifier ensuite au moins une partie desdites extrémités, à l'aide de réactifs permettant de construire le greffon dans son intégralité.

Parmi les POS susceptibles d'être utilisés comme produit de départ pour l'obtention des POS A, on peut citer, à titre d'exemples, les POS linéaires tels que les polyméthylhydrogénosiloxanes comprenant de 10 à 100 motifs D de type SiMeH ou SiMeH et SiMe<sub>2</sub>, ou les POS cycliques tels que le tétraméthylcyclosiloxane D'4.



L'invention vise également dans un autre de ces objets, un procédé de réalisation de revêtements et/ou d'imprégnations hydrophobes et/ou oléophobes sur un support, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- 5
- à préparer et/ou mettre en oeuvre une composition telle que définie supra,
  - à appliquer cette composition sur un support de façon à obtenir un film et/ou à l'imprégner,
  - et éventuellement à évaporer le solvant dans le cas où la composition se présente sous forme de solution.

10 Le support considéré peut être un textile ou tout autre matériau solide tel que e.g. : métal, ciment, béton, bois, plastique, composite, etc.

Les techniques d'application relèvent des connaissances générales de chaque domaine particulier d'utilisation. Les exemples qui suivent donnent quelques illustrations à cet égard.

15 La présente invention concerne également les produits ou les formulations dans lesquelles la composition qu'elle concerne peut être incorporée. Il s'agit, entre autres, de :

- précurseurs de revêtement,
- enduits,
- 20 - peintures (peintures « antifouling »...),
- vernis,
- lubrifiants,
- agents abaisseurs de tension de surface,
- agents antisalissures,
- 25 - agents antiadhérents,
- agents antimousses,
- agents oléophobes et/ou hydrophobes,
- matières premières pour la réalisation d'élastomères ou de films résistants aux agressions chimiques et aux solvants,
- 30 - apprêts textiles.

Sont également compris dans le cadre de l'invention, les films et/ou les revêtements réalisés à partir de la composition telle que définie ci-dessus.

**EXEMPLES :****EXEMPLE 1 : PREPARATION DE COMPOSITIONS SILICONES****1) Synthèse monomère****5 Exemple 1 : synthèse de l'allyldiester malonique de l'hexadécanol**

Dans un réacteur de 2000 cc, on introduit 968 g (4 moles) d'hexadécanol (ALDRICH), 440 g de diéthylallylmalonate (2,2 moles) et 7,04 g de titanate de butyle. La masse réactionnelle est portée à 130°C pour éliminer l'éthanol formé lors de la réaction. Après 72 h de réaction, 95 % de l'éthanol attendu est éliminé (174,5 g) et le produit est récupéré par précipitation dans le méthanol. L'analyse RMN confirme la pureté du produit. (Cf exemple IX EP N° 96 420 251.9).

**2) Synthèse polymères**

Le suivi de la réaction est assuré par le dosage volumétrique des SiH et la disparition par IR des pics à 2150 cm<sup>-1</sup> correspondant à la fonction SiH et des pics à 3085 cm<sup>-1</sup> et 1645 cm<sup>-1</sup> correspondant aux insaturations.

**Exemple 2 :**

Dans un réacteur de 500 cc, on introduit 101,2 g de 1-2 diméthoxyéthane (PROLABO) et on rajoute 3,7 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

La température est portée à 90°C et on coule de façon simultanée en 1 heure 29,64 g (0,05 moles) du diester hydrocarboné de l'exemple 1 (sous forme fondue,  $\theta = 60^\circ\text{C}$ ) et 88,3 g d'un fluide à SiH titrant 2,55 moles de fonctions SiH /Kg (0,225 moles de fonctions SiH) et de formule : MD<sub>50</sub> D'<sub>50</sub> M

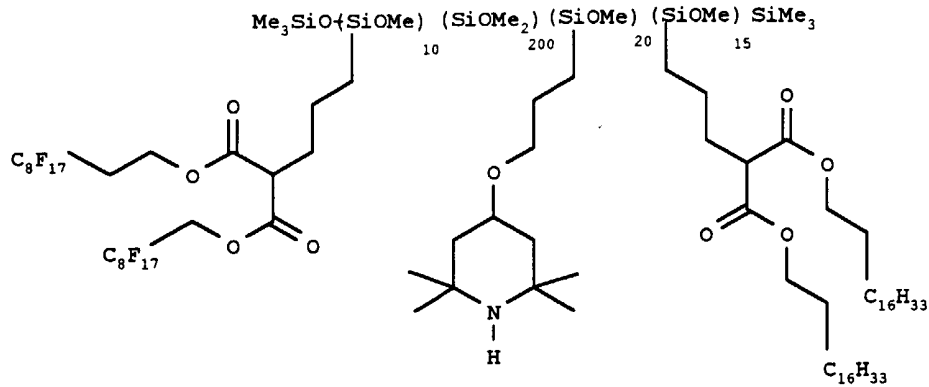
[M = (Me)<sub>3</sub> SiO<sub>1/4</sub> /-D = (Me)<sub>2</sub> SiO<sub>2/4</sub> /-D' = MeHSiO<sub>2/4</sub>].

Après 3 heures de réaction, un dosage IR indique que les insaturations ont disparu et on coule en 30 minutes 84,6 g (0,075 moles) du diester perfluoré du diéthylallylmalonate (sous forme fondue,  $\theta = 60^\circ\text{C}$ ). Après 16 heures de réaction, un dosage IR indique que les insaturations ont disparu et on rajoute 19,7 g de 4-allyloxy 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine (0,1 moles). Après 20 h de réaction au total, le taux de transformation des motifs SiH est de 95 %.

Le produit est récupéré par précipitation dans le méthanol et est séché sous vide à l'étuve à température ambiante pendant 48 h.

35 Bilan matière = 92 %

Le produit obtenu est le suivant :

**Exemple 3 :**

Dans un réacteur de 150 cc, on introduit 13,4 g de toluène (PROLABO). On chauffe à 90°C et on rajoute 1,2 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

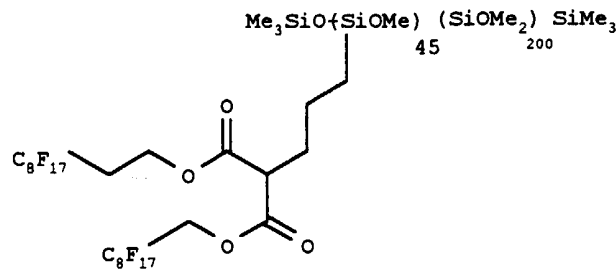
On coule en 3 heures une solution consistée de 40 g de toluène (PROLABO), de 54 g (0,052 moles) du diester perfluoré du diéthylallylmalonate et 20 g fluide à SiH de l'exemple 2 titrant 2,55 moles de fonctions SiH /Kg (0,05 moles de fonctions SiH).  
Après 4h30 de réaction le taux de transformation des motifs SiH est de 99,5%.

Le produit est récupéré par précipitation dans le méthanol et est séché sous vide à l'étuve à température ambiante pendant 48 h.

Bilan matière = 91,8 %

Le produit obtenu est le suivant :

15



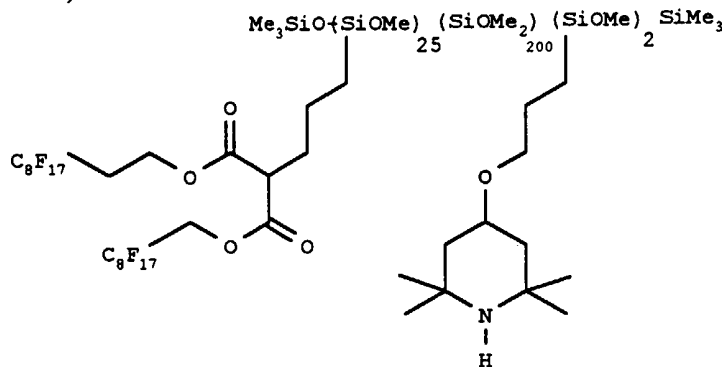
**Exemple 4 :**

Dans un réacteur de 500 cc, on introduit 70 g d'hexaméthylidisiloxane. On chauffe à 90°C et on rajoute 19 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

- 5 On coule en 3 heures une solution consistée de 100 g d'hexaméthylidisiloxane, de 129,5 g (0,125 moles) du diester perfluoré du diéthylallylmalonate et 82,9 g d'un fluide à SiH titrant 1,64 moles de fonctions SiH /Kg (0,135 moles de fonctions SiH préparé comme décrit à l'exemple 2). Après 8 h de réaction le taux de transformation des motifs SiH est de 92,6 % et on rajoute 1,98 g de 4-allyloxy 2,2,6,6
- 10 tétraméthylpipéridine (0,01 moles). Après 12 h de réaction au total, le taux de transformation des motifs SiH par IR est de 100 %.

Le produit est récupéré par dévolatilisation (3h, 130°C, 2 mbars)

Bilan matière = 95,7 %



15

**Exemple 5 :**

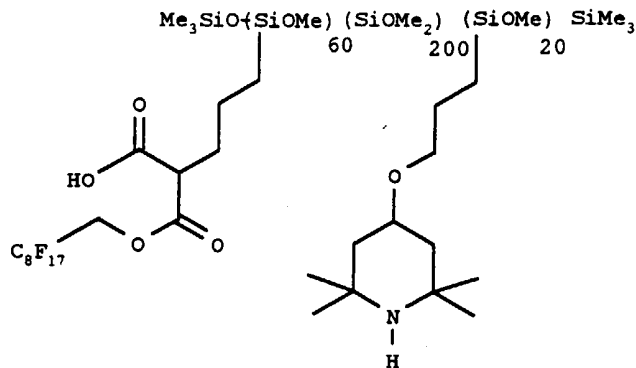
Dans un réacteur de 100 cc, on introduit 30 g d'hexaméthylidisiloxane et on rajoute 0,9 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

- 20 La température est portée à 90°C et on coule de façon simultanée en 1 h 25,07 g (0,04 moles) du monoester perfluoré du diéthylallylmalonate et 12,7 g d'un fluide à SiH titrant 3,92 moles de fonctions SiH /Kg (0,049 moles de fonctions SiH) préparé comme décrit à l'exemple 2.

- 25 Après 1 heure de réaction, le taux de transformation des motifs SiH est de 72,5 % et on coule en 10 minutes 3,94 g (0,02 moles) de 4-allyloxy 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine. Après 8 h de réaction au total, le taux de transformation des motifs SiH est de 100 %.

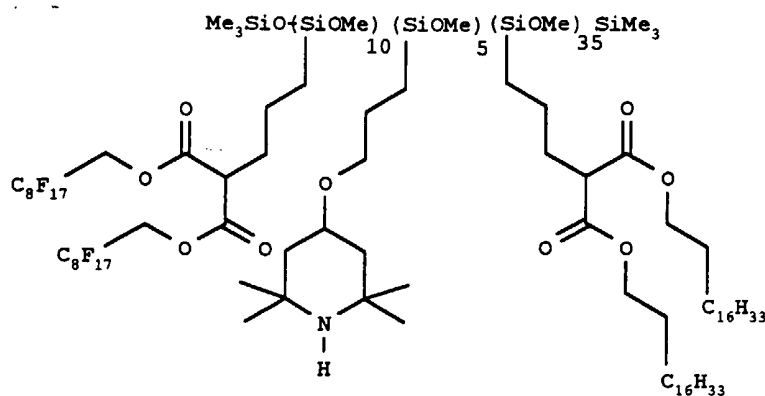
Le produit est récupéré par dévolatilisation (5h, 150°C, 5 mbars)

Bilan matière = 96 %

**Exemple 6 :**

Dans un réacteur de 250 cc, on introduit 40 g de toluène (PROLABO) et on rajoute 2,8 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

- 5 La température est portée à 90°C et on coule de façon simultanée en 30 minutes 114,6 g (0,194 moles) du diester hydrocarboné de l'exemple 1 (sous forme fondue,  $\theta = 60^\circ\text{C}$ ) et 17,52 g d'un fluide à SiH titrant 15,8 moles de fonctions SiH/Kg (0,276 moles de fonctions SiH) préparé comme décrit à l'exemple 2.
- 10 Après 19 heures de réaction, un dosage IR indique que les insaturations ont disparu et on coule en 30 minutes 62,3 g (0,055 moles) du diester perfluoré du diéthylallylmalonate (sous forme fondue,  $\theta = 60^\circ\text{C}$ ). Après 36 heures de réaction, un dosage IR indique que les insaturations ont disparu et on rajoute 5,42 g de 4-allyloxy 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine (0,0297 moles) et 2,8 mg de Pt. Après 192 h de réaction au total, le taux de transformation des motifs SiH est de 98,8 %.
- 15 Le produit est récupéré par dévolatilisation (8h, 160°C, 9 mbars)  
Bilan matière = 80 %

**Exemple 7 :**

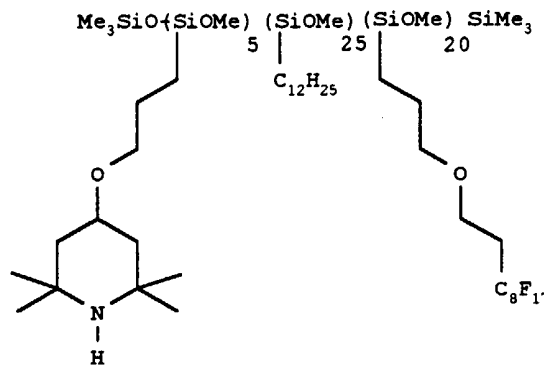
- 20 Dans un réacteur de 250 cc, on introduit 55 g de toluène (PROLABO) et on rajoute 1,8 mg de Pt sous la forme d'un complexe organométallique à 11,2 % de platine.

La température est portée à 90°C et on coule de façon simultanée en 50 minutes 22,8 g (0,136 moles) de 1-dodécène (ALDRICH) et 17,6 g d'un fluide à SiH titrant 15,8 moles de fonctions SiH /Kg ( 0,279 moles de fonctions SiH), préparé comme décrit à l'exemple 2.

- 5 Après 4 heures de réaction, le taux de transformation des motifs SiH est de 55 % et on coule en 30 minutes 54,7 g (0,109 moles) de l'éther allylique de l'heptadécafluorodécanol. Après 15 heures de réaction, le taux de transformation des motifs SiH est de 86 % et on rajoute 5,45 g de 4-allyloxy 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine (0,0297 moles). Après 51 h de réaction au total, le taux de transformation des motifs SiH est de 98,3 %.

Le produit est récupéré par dévolatilisation (4h, 140°C, 3 mbars)

Bilan matière = 74,8 %



### 15 **3) Evaluation des performances**

L'évaluation des performances est réalisée à partir de solution de polymères dans l'acétate d'isopropyle selon les tests normalisés AATCC 118 (Oil Repellency-OR-) et EN 24920 (Spray Test).

- 20 *3.1. Application sur tissu polyester/coton à 20g/l en solution dans l'acétate d'isopropyle :*

Le Tableau 1 ci-dessous donne les résultats obtenus

**Tableau 1**

Exemples	% fluor	Spray Test					OR				
		Initial	1 lav	1 lav + rep	5 lav	5 lav + rep	Initial	1 lav	1 lav + rep	5 lav	5 lav + rep
2	22	80	70	70	50	50	5	5	4	4	4
3	45	70	50	50	0	0	0	0	0	0	0
4	38	70	70	70	50	70	5	5	5	1	3
5	31,9	70	50	50	0	50	3	1	1	0	0
6	19,8	100	50	90	0	70	3	3	2	0	0
7	35,5	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Légende : rep = repassage - lav = lavage.

La permanence des propriétés ne peut être obtenue sans interactions avec le substrat (exemple 3) malgré une teneur en fluor élevée.

- 5 La présence d'une rotule diester perfluorée permet également d'obtenir des propriétés sensiblement supérieures à celles obtenues avec des polymères à base d'allylether perfluoré (exemple 7) ou de rotule monoperfluorée (exemple 5) alors que les teneurs en fluor sont inférieures (exemples 2, 6).

- 10 La présence ou non de fonctions hydrocarbonées permet de moduler le caractère oléophobe ou l'hydrophobe du polymère (exemple 6 et 4).

### 3.2. Application en émulsion à 20g/l sur polyester coton

Le Tableau 2 ci-dessous donne les résultats obtenus

**Tableau 2**

exemples	extrait sec %	% fluor	Spray Test			OR		
			Initial	5 lav	5 lav + rep	Initial	5 lav	5 lav + rep
2	15	22	80	70	70	5	5	5
3		45	70	50	50	3	0	0
4		38	80	70	70	5	4	5
<b>503*</b>			100	80	100	6	1	5
<b>FC251**</b>			100	70	80	5	1	2

\* 503 = FORAPERLE® 503 de la Société ATOCHEM

- 15 \*\* FC251 = SCOTCHGUARD® de la Société 3 M.

#### **4) Evaluation d'autres polymères**

*4.1. Préparation de polymères POS A substitués par des Gf bifides et des Fa = HALS de la même façon qu'à l'exemple 5.*

*4.2. Tests oil Repellency (OR) et Water Repellency (WR) dans différents solvants.*

- 5 Les tests OR (norme AATCC 118) et WR (norme ISO 4920) sont réalisés comme suit :
- dépôt de 700 ppm de Fluor (imprégnation d'un rond de tapis en polyamide de 15 g) à partir de différentes solutions de POS A à greffons Gf et à Fa = HALS.
  - séchage 6 min à 80° C,
- 10 • traitement thermique 4 min à 140° C.

#### ***4.3. Résultats***

Les résultats sont donnés dans le Tableau 3 ci-dessous.



Tableau 3

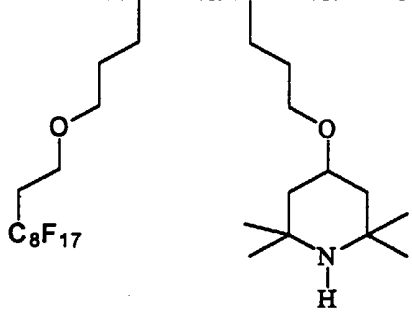
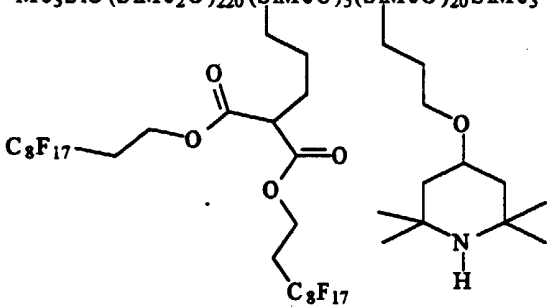
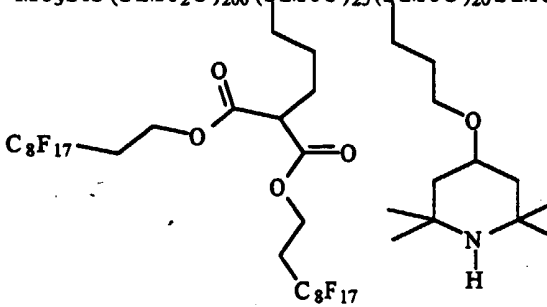
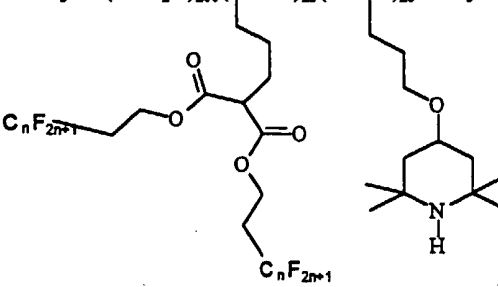
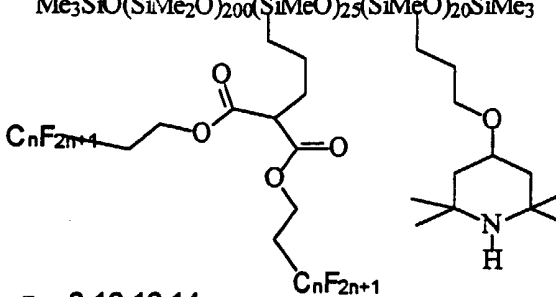
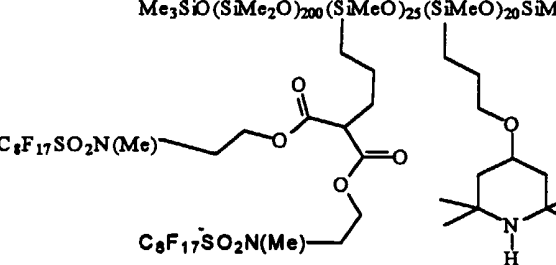
ExN°	POS A	solvants	OR	WR
8 comparatif	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}(\text{SiMeO})_{25}(\text{SiOMe})_{20}\text{SiMe}_3$ 	MIBK Méthylisobutyl cétone	0	0
8	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{220}(\text{SiMeO})_5(\text{SiMeO})_{20}\text{SiMe}_3$ 	MIBK	4	3
9	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}(\text{SiMeO})_{25}(\text{SiMeO})_{20}\text{SiMe}_3$ 	MIBK	5	7
10	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}(\text{SiMeO})_{25}(\text{SiMeO})_{20}\text{SiMe}_3$  n = 8,10,12,14 moyenne = 8.5	MIBK	6	7

Tableau 3 suite

11	<p style="text-align: center;"><math>\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}(\text{SiMeO})_{25}(\text{SiMeO})_{20}\text{SiMe}_3</math></p>  <p style="text-align: center;"><math>n = 8, 10, 12, 14</math> moyenne = 10</p>	MIBK	5	7
12	<p style="text-align: center;"><math>\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}(\text{SiMeO})_{25}(\text{SiMeO})_{20}\text{SiMe}_3</math></p> 	MIBK	6	7

Le classement de ces POS A peut s'effectuer comme tel :

**O** : Mauvaises performances

**XX** : bonnes performances

Le Tableau 4 ci-dessous donne les résultats obtenus

5 **Tableau 4**

<b>O</b>	<b>XX</b>
	9
	8
	10
	11
8 comp	12

### **5) application en émulsion**

#### *5.1. Méthodologie*

On utilise le même support que pour l'application en solvant et on dépose 700 ppm de fluor (pistolage d'un rond de tapis polyamide de 15 g) à partir d'émulsions. Le tapis subit ensuite un séchage 6 minutes à 80°C puis un traitement thermique 4 minutes à 140°C.

Les émulsions sont réalisées à partir du POS A de l'exemple 9 et deux produits commerciaux sont testés dans les mêmes conditions à titre d'exemples comparatifs . (Il s'agit des produits AG 850 de ASAHI et FC 396 de 3M, référencés respectivement comme exemples 17 comp et 18 comp).

#### *5.2. Composition (en % poids) pour les exemples 13 à 16*

**Tableau 5**

constituants	n° exemple			
	13	14	15	16
POS A = fluorosilicone exemple n° 9	19.9	13.6	25.1	13.6
Méthylisobutylcétone	14.9	28.9	22.3	10.2
acide acétique	0.5	0.17	.51	.63
eau	64.7	41.8	50.2	41.8
Genapol X050		.68		
Génapol X080			1.25	.68

### 5.3. Résultats anti-salissure

**Tableau 6**

n° exemple	OR	WR
13	4	4
14	4	4
15	4	5
16	4	4
17 comp (ASAHI)	4	4
18 comp (3M)	5	3

### 5.4. Evaluation de la permanence

- 5 Le caractère de permanence du revêtement est mis en évidence par plusieurs techniques.
- Caractérisation des angles de contact sur un film de Polyamide PA 6-6 avant et après extraction par un solvant
  - Evaluation des propriétés anti-salissure avant et après lavage sur différents supports
- 10

#### 5.4.1. Mesures d'angles de contact

La procédure de préparation des échantillons est la suivante :

- extraction au Soxhlet avec du MeOH des films de PA 66
- séchage 48 h à 80°C
- 15 - enduction avec des solutions à 1% dans fréon par spin-coating
- séchage 4' à 140°C
- extraction au Soxhlet avec du MeOH pendant 2 h (80°C)
- séchage 4' à 140°C

20 Le tableau 7 suivant présente les valeurs d'énergie de surface calculée à partir des angles formés avec le diodométhane et l'eau.

**Tableau 7**

n°exemple	énergie de surface (mN/m)	
	avant extraction	après extraction
9	11.2	14.6
10	11.4	13.9
17 comp	8	21

Les valeurs obtenues avant extraction correspondent à des énergies de surface de composés perfluorés. Après extraction 2 heures avec du méthanol à 80°C, on constate une permanence du revêtement sauf dans le cas de l'échantillon 17 comp qui ne comporte pas de fonctions acides ou HALS.

#### 5.4.2. Evaluation de la résistance au lavage

L'évaluation est réalisée sur trois types de support (polyamide microfibres, polyester, coton). L'application est réalisée par pistelage à partir d'une dilution des émulsions suivantes de façon à déposer dans chaque cas 2000 ppm de fluor sur le textile.

Les exemples 21 comp et 22 comp sont des exemples comparatifs de produits perfluorés pour le traitement des textiles (3M). L'émulsion est utilisée telle quelle (exemple 21 comp) et selon les préconisations du fournisseur (exemple 22 comp).

Le Tableau 8 qui suit donne les compositions d'émulsion pour les exemples 19, 20, 21 comp, 22 comp.

**Tableau 8**

Composition émulsion	n° exemple			
	19	20	21 comp	22 comp
fluorosilicone n° 8 comp	19			
fluorosilicone n°9		19.7		
Méthylisobutylcétone	14.8	14.8		
acide acétique		0.5		0.12
eau	65.2	64		87.65
Genapol X080	1	1		
FC251(3M)			100	2.13
Quedocur FF (THOR)				8
Chlorure de Magnésium				2

Les performances sur trois types de tissus :

- coton : Tableau 9
- PET / coton : Tableau 10
- Polyamide  $\mu$ fibres : Tableau 11

5 et sont évaluées à l'état initial, après 5 lavages à 40°C pendant 40 minutes puis après repassage.

**Tableau 9**

**COTON**

exemple	initial		5 lavages		5 lavages + repassage	
	OR	spray test	OR	spray test	OR	spray test
19	2	50	0	0	0	0
20	5	70	2	50	4	50
21 comp	3	90	1	50	0	50
22 comp	6	90	0	50	0	50

**Tableau 10**

10 **PET/COTON**

exemple	initial		5 lavages		5 lavages + repassage	
	OR	spray test	OR	spray test	OR	spray test
19	3	70	0	50	0	50
20	5	70	4	50	5	70
21 comp	5	100	1	70	2	80
22 comp	6	80	0	70	4	70

**Tableau 11**

**POLYAMIDE  $\mu$ FIBRES**

exemple	initial		5 lavages		5 lavages + repassage	
	OR	spray test	OR	spray test	OR	spray test
19	3	50	0	0	0	50
20	5	70	2	50	0	50
21 comp	6	100	3	70	6	100
22 comp	6	100	0	70	6	80

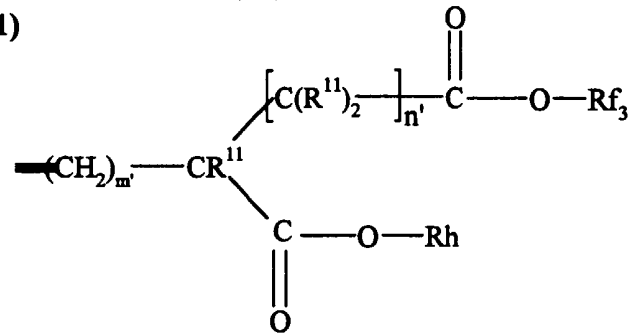


d'au moins une fonction  $f_{33}$  (poly)éther ; et/ou d'au moins une fonction  $f_{34}$  carboxylique

→ et éventuellement d'un ou plusieurs groupements alkyles  $G_{alk}$  linéaires ou ramifiés (de préférence linéaires), comprenant au moins 6, de préférence au moins 8 et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 atomes de carbone.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le POS A est porteur, par molécule d'un ou plusieurs Greffons  $G_{fh}$  perfluorés identiques ou différents entre eux et de formule (I.1) :

(I.1)



10

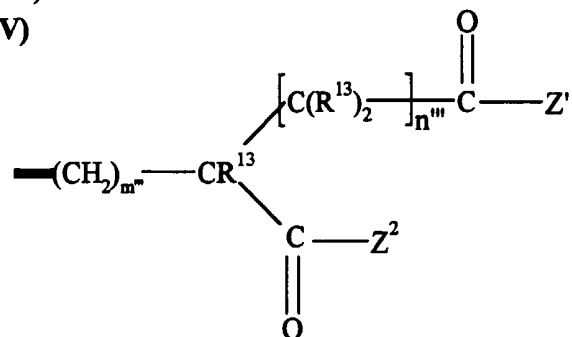
dans laquelle :

- $R^{11}$ ,  $Rf_3$ ,  $m'$ ,  $n'$  répondent aux mêmes définitions que celles données pour  $R^1$ ,  $Rf_1$ ,  $m$ ,  $n$  dans la revendication 1.
- $Rh$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en  $C_6$ - $C_{40}$  et plus préférentiellement en  $C_6$ - $C_{20}$ .

15

3 - Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le POS A est porteur, par molécule, de radicaux fonctionnels d'accrochage  $Fa_4$  carboxyliques de formule (IV) suivante :

(IV)



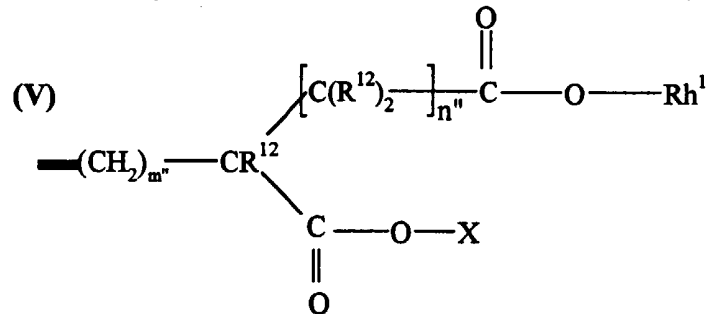
dans laquelle :

20

- $R^{13}$ ,  $m''$ ,  $n'''$  répondent aux mêmes définitions que celles données supra en légende de la formule (I.1) respectivement pour  $R^{11}$ ,  $m'$  et  $n'$  ;
- $Z^1$ ,  $Z^2$  correspondent à -OH ou forment ensemble un pont -O-.



4 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le POS A est porteur, par molécule, d'un ou plusieurs groupement  $G_{alk}$  identiques ou différents entre eux et de formule (V) :



5

dans laquelle :

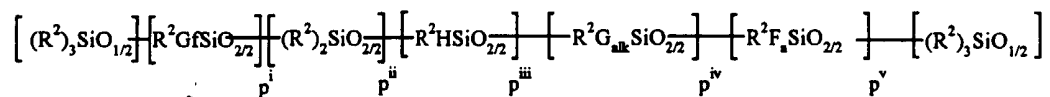
- $R^{12}$ ,  $m''$ ,  $n''$  et  $Rh_1$  répondent aux mêmes définitions que celles données dans la revendication 2 respectivement pour  $R^{11}$ ,  $m'$ ,  $n'$  et  $Rh$ ,
- X correspond à un radical  $Rh^2$  répondant à la même définition que  $Rh^1$  dans la revendication 2 ou à l'hydrogène ou bien encore à un radical hydrocarboné différent de  $Rh^1$  et de  $Rh^2$ .

10

5 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs POS A répondant à la formule (VI) suivante :

15

(VI)



avec

- $G_f$ ,  $F_a$  représentant indépendamment et respectivement des greffons perfluorés et des radicaux porteurs de fonctions  $f_a$ , tels que définis supra ;
- $R^2$  identiques ou différents entre eux = méthyle, propyle ou butyle ;
- $G_{alk}$  identiques ou différents entre eux = alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en  $C_6$ - $C_{40}$ , et plus préférentiellement en  $C_6$ - $C_{20}$  ;
- $0 < p^i$ , de préférence  $1 \leq p^i \leq 100$  ;
- $0 \leq p^{ii}$ , de préférence  $0 \leq p^{ii} \leq 500$  ;
- $0 \leq p^{iii}$ , de préférence  $0 \leq p^{iii} \leq 10$  ;

20

25

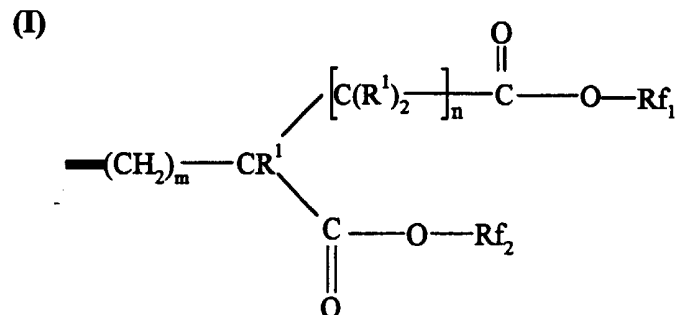
- $0 \leq p^{iv}$ , de préférence  $0 \leq p^{iv} \leq 100$  ;
- $0 < p^v$ , de préférence  $1 \leq p^v \leq 100$  ;
- $\Sigma p^{i+iv} + 2 = 5$  à 600, de préférence 10 à 400.

5 **6** - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le POS A comprend outre les motifs siloxyles M et D des motifs siloxyles T et éventuellement Q.

10 **7** - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le POS A est obtenu à partir de POS choisis parmi les polyalkylhydrogénosiloxanes, les motifs SiH de ces POS étant ensuite au moins en partie utilisés pour l'hydrosilylation de précurseurs oléfiniques de tout ou partie de greffons Gf, Fa et éventuellement G<sub>alk</sub> ; en présence d'une quantité efficace de catalyseur métallique d'hydrosilylation, de préférence à base de platine.

15 **8** - Composition silicone perfluorée, susceptible d'être mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend, au moins un POS A porteur, par molécule :

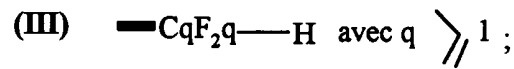
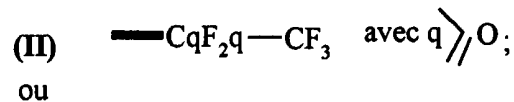
→ d'un ou plusieurs greffons Gf perfluorés identiques ou différents entre eux et de formule :



20

dans laquelle :

- les radicaux R<sup>1</sup> représentent indépendamment l'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>
  - Rf<sub>1</sub> et Rf<sub>2</sub> sont des radicaux perhalogénés - de préférence perfluorés - et plus préférentiellement encore un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié de formule :
- 25



-  $m = 1$  à  $10$  ;

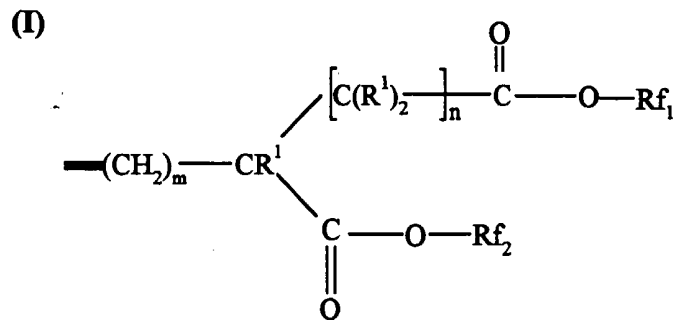
-  $n = 0$  ou  $4$  ;

→ d'un ou plusieurs radicaux fonctionnels d'accrochage  $F_a$  identiques ou différents entre eux, choisis dans le groupe des radicaux porteurs d'au moins une fonction  $f_{a1}$  amine, de préférence formée par un groupe pipéridinyle stériquement encombré et ses dérivés ; et/ou d'au moins une fonction  $f_{a2}$  époxy et/ou d'au moins une fonction  $f_{a3}$  polyéther ; à l'exclusion des fonctions  $f_{a4}$  carboxyliques ;

→ et éventuellement d'un ou plusieurs groupements alkyles  $G_{alk}$  linéaires ou ramifiés (de préférence linéaires), comprenant au moins 6, de préférence au moins 8 et plus préférentiellement encore entre 10 et 20 atomes de carbone.

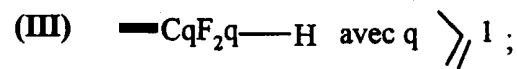
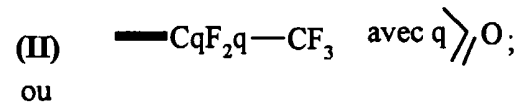
9 - Composition silicone perfluorée, susceptible d'être mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un POS A porteur, par molécule :

→ d'un ou plusieurs greffons  $G_f$  perfluorés identiques ou différents entre eux et de formule :



dans laquelle :

- 20
- les radicaux  $R^1$  représentent indépendamment l'hydrogène ou un alkyle en  $C_1$ - $C_6$
  - $Rf_1$  et  $Rf_2$  sont des radicaux perhalogénés - de préférence perfluorés - et plus préférentiellement encore un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié de formule :



-  $m = 1$  à  $10$  ;

-  $n = 0$  ou  $4$  ;

→ d'un ou plusieurs radicaux fonctionnels d'accrochage **F<sub>a</sub>** identiques ou différents entre eux, choisis dans le groupe des radicaux porteurs d'au moins une fonction **f<sub>1 à 4</sub>** carboxylique,

→ et d'un ou plusieurs groupements alkyles **G<sub>alk</sub>** de formule **V** telle que donnée dans la revendication 4, et dans laquelle **X = Rh<sub>2</sub>**.

10 **10 - Composition selon la revendication 8 ou 9 ou du type de celle mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,**

caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif fonctionnel **B** et/ou au moins un catalyseur **C** apte à favoriser la réaction des fonctions d'accrochage **f<sub>1 à 4</sub>** avec un support sur lequel est susceptible d'être appliquée ladite composition.

15 **11 - Procédé de réalisation de revêtements et/ou d'imprégnations hydrophobes et/ou oléophobes sur un support caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :**

➤ à préparer et/ou mettre en oeuvre une composition du type de celle mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 ;

➤ à appliquer cette composition sur un support de façon à obtenir un film et/ou à l'imprégner ;

➤ et éventuellement à évaporer le solvant dans le cas où la composition se présente sous forme de solution.

25 **12 - Précurseurs de revêtements, enduits, peintures, vernis caractérisés en ce qu'ils comprennent la composition du type de celle mise en oeuvre dans l'utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10.**

30

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 560772  
FR 9809438

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	FR 2 737 214 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 janvier 1997 * le document en entier * ---	1-5,7-12
A	WO 96 06895 A (XAAR LTD ;GRIFFIN MARY CATHERINE AMBROSE (GB); HOWARTH LESLIE GEOR) 7 mars 1996 * page 11, alinéa 3 - page 14, alinéa 2; revendications; exemples * ---	1
A	WO 94 28053 A (ALLIED SIGNAL INC) 8 décembre 1994 * le document en entier * ---	1
A	DE 42 40 274 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 juin 1994 * le document en entier * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (int.CL.6)
		C09D C08L D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
29 avril 1999		Blas, V
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un                      autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication                      ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure                      à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date                      de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)