



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

(11) PI 0810643-6 B1

(22) Data do Depósito: 14/05/2008

(45) Data de Concessão: 10/04/2018



(54) Título: " COPOLÍMEROS CONTENDO GRUPOS PERFLUORALQUILA E DISPERSÕES AQUOSAS DOS MESMOS ".

(51) Int.Cl.: C08F 220/24; D06M 15/277

(30) Prioridade Unionista: 27/06/2007 EP 07 012551.3

(73) Titular(es): HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS (GERMANY) GMBH

(72) Inventor(es): ROLF MOORS; WILHELM ARTNER; ISABELLA RETTENBACHER; EDELTRAUD SCHIDEK

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COPOLÍMEROS CONTENDO GRUPOS PERFLUORALQUILA E DISPERSÕES AQUOSAS DOS MESMOS"**.

A presente invenção refere-se a novos copolímeros que contêm grupos perfluoralquila (R_F). Refere-se adicionalmente a dispersões aquosas desses copolímeros e seu uso.

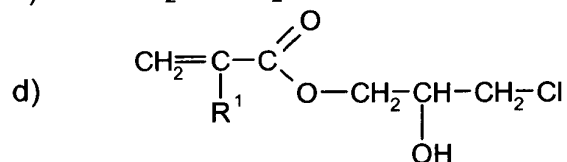
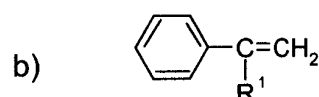
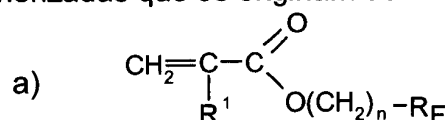
Copolímeros que contêm grupos perfluoralquila (R_F) e o uso desses copolímeros para o tratamento de materiais fibrosos são conhecidos. Isto é evidente, por exemplo, de FR-A 2 213 333, DE-A 27 02 632 e EP-A 234 724.

Os copolímeros conhecidos da técnica anterior e as dispersões aquosas dos mesmos tem desvantagens bem como vantagens. Isto é particularmente verdadeiro se eles forem servir para o tratamento de materiais fibrosos feitos de poliolefinas, especialmente polipropileno. Isto é por que foi descoberto que tem que ser aplicadas temperaturas relativamente altas a fim de obter os efeitos desejados nos materiais fibrosos. Esses efeitos são, por exemplo, propriedades de repelência a óleo/água e propriedades de repelência a álcool. Artigos feitos de polipropileno para serem usados no setor médico são frequentemente requeridos para repelir efetivamente álcoois de baixo peso molecular tal como isopropanol. Para outros campos de uso, tal como, por exemplo, no setor automobilístico, por outro lado, não é o efeito de repelência a álcoois que é de central importância, mas um efeito de repelência a óleo. Isto é verdadeiro também para materiais fibrosos feitos de outros polímeros, tais como, por exemplo, poliéster e misturas de poliéster/celulose. A fim de obter tais propriedades de repelência a álcool e/ou de repelência a óleo/água, os materiais fibrosos tratados com copolímeros R_F têm que ser submetidos a temperaturas elevadas. No caso dos copolímeros R_F conhecidos da técnica anterior, temperaturas de mais do que 130 a 140°C são frequentemente requeridas para isto. Esses copolímeros são conseqüentemente inadequados, ou adequados apenas em uma extensão limitada, para materiais fibrosos que sejam danificados nas temperaturas especificadas. Particularmente no caso de materiais feitos de polipropileno,

há o risco de, seguido ao tratamento com copolímeros R_F conhecidos e aquecimento a mais de 130°C , o material de polipropileno ser danificado.

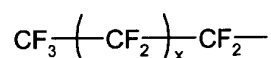
O objeto da presente invenção era fornecer novos copolímeros contendo grupos perfluoralquila, e dispersões aquosas dos mesmos, onde deveria ser possível aquecer os materiais fibrosos tratados com os copolímeros a temperaturas de não mais do que 130 a 140°C e não obstante obter excelentes propriedades com relação à repelência a óleo, água e álcoois de baixo peso molecular.

O objeto foi atingido por um copolímero que compreende unidades copolimerizadas que se originam de monômeros de fórmulas a) a d)



onde todos os radicais R^1 , independentemente uns dos outros, são hidrogênio ou o grupo metila,

R_F é um radical perfluoralquila de fórmula



na qual x é um número de 2 a 22,

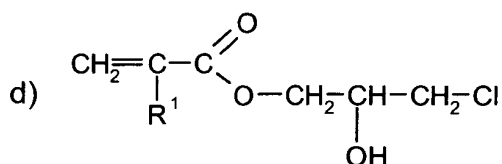
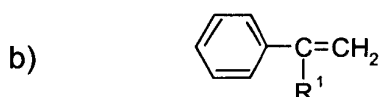
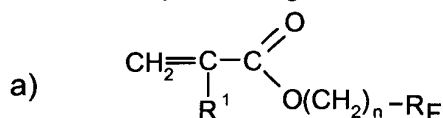
n é um número de 2 a 6, onde n preferencialmente tem o valor de 2, e por uma dispersão aquosa de tal polímero.

É possível tratar materiais fibrosos com dispersões aquosas de copolímeros de acordo com a invenção, opcionalmente secá-los em uma operação separada e em seguida aquece-los a uma temperatura de 80°C a 140°C e em assim fazendo obter excelentes propriedades de repelência a óleo/água e também excelentes propriedades com relação a repelência a

álcoois de baixo peso molecular tal como, em particular, isopropanol. Isto é de grande importância se os materiais fibrosos, por exemplo, não-tecidos, consistirem em poliolefinas, em particular polipropileno, e forem ser usados no setor médico. Em adição, o efeito de repelência a óleo é, dentre outros, de importância se os materiais fibrosos, por exemplo, de poliéster ou misturas de poliésteres forem ser usados no setor automobilístico. Os copolímeros de acordo com a invenção são então altamente adequados a processos (métodos de baixa cura) que devem proceder a temperaturas de não mais do que 140°C a fim de evitar danos ao material fibroso, por exemplo, feito de polipropileno. Para a pessoa versada na técnica, isto é uma vantagem inesperada e surpreendente sobre os copolímeros conhecidos da técnica anterior, tanto com relação ao aspecto econômico como também ao ecológico. Além disso, foi descoberto que quando do uso de copolímeros de acordo com a invenção, é possível conferir uma sensação excepcional de maciez aos materiais fibrosos tratados.

Por conta da aplicabilidade a temperaturas relativamente baixas, uma vantagem adicional dos copolímeros de acordo com a invenção é também que o tratamento dos materiais fibrosos com esses copolímeros torna possível conferir propriedades favoráveis com relação ao amarelamento induzido por temperatura e a migração térmica para os materiais fibrosos.

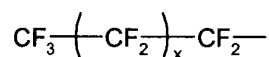
Os copolímeros de acordo com a invenção compreendem unidades copolimerizadas que se originam dos monômeros a) a d).



Todas essas 4 unidades devem estar presentes para obter as vantagens dos copolímeros de acordo com a invenção.

Nas fórmulas a) a d), todos os radicais R^1 , independentemente uns dos outros, são hidrogênio ou o grupo metila,

5 R_F é um radical perfluoralquila de fórmula



na qual x é um número de 2 a 22,

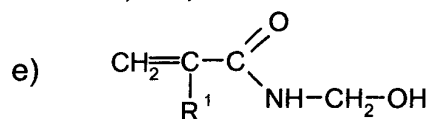
n é um número de 2 a 6, onde n preferencialmente tem o valor de 2.

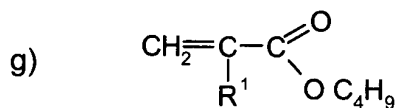
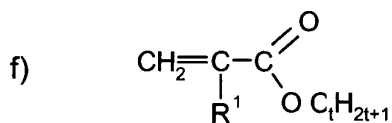
Os copolímeros não devem ser compostos em cada caso apenas de um único tipo de monômeros a) a d). Ao contrário, em sua preparação, é possível também que misturas de monômeros a) e/ou monômeros b) e/ou monômeros d) tenham sido usadas, por exemplo, misturas cujos componentes diferem no comprimento da cadeia de R_F na natureza do radical R^1 ; por exemplo, misturas de acrilatos e metacrilatos podem ser usadas como monômeros a) e/ou monômeros d), e estireno, α -metilestireno ou uma
10
15 mistura desses dois monômeros pode ser usada como monômero b).

As mesmas afirmações aplicam-se também com relação às unidades meramente opcionais que se originam dos monômeros e) a h), que estão descritos abaixo. Adequados são principalmente misturas com diferentes tamanhos de cadeia dos radicais C_tH_{2t+1} .

20 No monômero a), R_F é preferencialmente um radical perfluoralquila tendo 8 a 18 átomos de carbono. No monômero b), o radical R^1 é preferencialmente hidrogênio. O monômero b) é desse modo preferencialmente estireno.

Dependendo do uso pretendido dos materiais fibrosos tratados, pode ser vantajoso se os copolímeros de acordo com a invenção compreenderem adicionalmente um ou mais unidades copolimerizadas que se originam dos monômeros e) a h).





nos quais R^1 tem o significado dado na reivindicação 1 e t é um número de 8 a 24.

Na fórmula f), o radical $\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ é preferencialmente um radical hidrocarboneto não-ramificado tendo 12 a 20 átomos de carbono.

5 As vantagens que podem ser obtidas quando do uso adicional dos monômeros de fórmulas e), f) e g) são que, no caso do uso do monômero e), pode ser obtida melhor umectação dos copolímeros de acordo com a invenção, com eles próprios ou com outras fibras, tais como, por exemplo, fibras de celulose; no caso do uso de um monômero f), pode ser obtida me-
10 lhor sensação de maciez dos materiais tratados com os copolímeros de acordo com a invenção, bem como melhores propriedades de repelência à água; no caso do uso de monômeros g); podem ser obtidas melhores propriedades de repelência a óleo dos materiais fibrosos acabados.

15 Preferencialmente, os radicais $\text{C}_t\text{H}_{2t+1}$ e C_4H_9 nos monômeros f) e g) são radicais alquila lineares. O monômero h) é altamente adequado como componente na preparação dos copolímeros. Ele serve como terminador de cadeia durante a polimerização por radicais livres.

Os monômeros a) a h) são produtos comercialmente disponíveis usuais e/ou podem ser preparados através de métodos conhecidos. O monômero e), por exemplo, pode ser preparado reagindo-se (met)acrilamida
20 com formaldeído, o monômero d) pode ser adquirido de SHIN-NAKAMURA CHEMICALS Co., Ltd, ou de Aldrich Chemicals (CAS: 13159-52-9); o monômero a) pode ser adquirido da Du Pont.

25 A preparação dos copolímeros de acordo com a invenção a partir dos monômeros a) a d), opcionalmente com o uso simultâneo de um ou mais monômeros e) a h), pode ocorrer através de métodos geralmente co-

nhecidos. Usualmente, a copolimerização procede como polimerização por radicais livres em temperaturas na faixa de 20°C a 70°C em um solvente adequado ou dispersante ou sem o uso de um solvente/dispersante. Se os copolímeros de acordo com a invenção forem ser usados na forma de dispersões aquosas para o tratamento de materiais fibrosos, é frequentemente vantajoso prepará-los em meio aquoso como dispersante. Dispersantes conhecidos são usualmente cousados aqui. Por exemplo, álcoois etoxilados, opcionalmente em combinação com tensoativos cátion-ativos, são adequados.

10 A copolimerização por radicais livres para a preparação de copolímeros de acordo com a invenção procede normalmente usando compostos conhecidos que, em temperaturas elevadas, formam radicais livres que então iniciam a copolimerização. Exemplos de formadores de radicais livres adequados são compostos azo comerciais padrões, ácidos sulfínicos e peróxidos e sais dos mesmos.

Durante a preparação dos copolímeros de acordo com a invenção, os monômeros a) a g) são preferencialmente usados em quantidades tais que os copolímeros formados compreendem as unidades que se originam dos monômeros a) a g) nas seguintes quantidades relativas:

20 35 a 55% em mol de unidades originando de a), em particular 42 a 50% em mol

8 a 55% em mol de unidades originando de b), em particular 20 a 45% em mol

25 8 a 42% em mol de unidades originando de c), em particular 8 a 32% em mol

4 a 18% em mol de unidades originando de d), em particular 4 a 12% em mol

3 a 16% em mol de unidades originando de e), em particular 5 a 12% em mol

30 4 a 16% em mol de unidades originando de f), em particular 6 a 13% em mol

3 a 16% em mol de unidades originando de g), em particular 5 a

11% em mol

As unidades originando do monômero h) estão preferencialmente presentes no copolímero em uma quantidade de 0,5 a 1,5% em peso.

5 A designação mencionada anteriormente "% em mol" de unidades originando de a) é caracterizada de acordo com o seguinte exemplo:

Se um copolímero contiver 10 unidades que se originam do monômero a), e em adição um total de 50 unidades que se originam dos monômeros b) a g), então ele contém

$$\frac{10}{10 + 50} \times 100 \% \text{ em mol,}$$

isto é, 16,6% em mol de unidades originando de a).

10 Afirmações análogas aplicam-se às frações de unidades originando dos monômeros b) a g).

As quantidades individuais de monômeros a) a g) usadas são preferencialmente escolhidas aqui de tal modo que o copolímero tenha um teor de flúor na faixa de 30 a 50% em peso.

15 Os copolímeros de acordo com a invenção são particularmente bem adequados para o tratamento de materiais fibrosos. Preferencialmente, eles são usados para este propósito na forma de dispersões aquosas. Essas dispersões aquosas compreendem um copolímero de acordo com a invenção ou uma mistura de tais copolímeros, preferencialmente em uma concentração na faixa de 5 a 50% em peso, de modo particularmente preferido de 5 a 25% em peso. Antes de ser usado para tratamento de fibras, essas dispersões são expedientemente diluídas com água. Em adição, as dispersões usualmente compreendem produtos tensoativos conhecidos como dispersantes. Além disso, elas também podem compreender outros constituintes
20 que são desejados para o tratamento de materiais fibrosos, tais como, por exemplo, retardantes de chama, poliorganossiloxanos, etc. Esses constituintes adicionais podem ser selecionados dos grupos de produtos conhecidos da pessoa versada na técnica.

25 Como mencionado acima, a preparação das dispersões aquosas
30 pode, por exemplo, ocorrer realizando a copolimerização dos monômeros

em um meio aquoso na presença de dispersantes. Se os copolímeros forem preparados de outra maneira, então eles podem ser subsequentemente dispersados em água com o couso de dispersantes, que é opcionalmente seguido de homogeneização mecânica a temperatura ambiente ou a temperatura elevada.

Os materiais fibrosos que são tratados com os copolímeros de acordo com a invenção ou suas dispersões aquosas são preferencialmente tecidos na forma de tecidos, tricôs e não-tecidos. Os copolímeros de acordo com a invenção são particularmente bem adequados para o tratamento de tecidos não-tecidos feitos poliolefinas, em particular polipropileno.

Os materiais de polipropileno tratados de tal maneira podem ser vantajosamente usados no setor médico.

O tratamento dos materiais fibrosos com dispersões de copolímeros de acordo com a invenção resulta em excelentes propriedades de repelência a óleo e água também no curso dos métodos de baixa cura que são realizados em uma temperatura relativamente baixa. Em adição, bons efeitos de repelência a álcoois de baixo peso molecular tal como isopropanol podem ser obtidos nos materiais fibrosos, e, se desejado, uma sensação de maciez agradável dos materiais.

20 Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

Os seguintes produtos foram misturados

- solução de 20 g de um álcool isotridecílico etoxilado (12 OE) em 330 g de água

- 55 g de dipropileno glicol

- 170 g de um éster de acrilato contendo grupos perfluoralquila no componente de álcool (ZONYL TAN, Du Pont), correspondendo ao monômero a) de acordo com a reivindicação 1

- 15 g de metacrilato de um álcool de cadeia relativamente longa

- 2 g de n-dodecil mercaptano (monômero h) de acordo com a

reivindicação 2

- 19 g de uma solução a 10% em peso de N-metiloacrilamida em água (monômero e) de acordo com a reivindicação 2

- 5 g de acrilato de n-butila (monômero g) de acordo com a reivindicação 2

- 5 g de um diéster de um álcool dihidrico (Eastman TXIB)

- 10 g de estireno (monômero b) de acordo com a reivindicação

5 1

- 11 g de um óleo de silicone (óleo de silicone L 080 de Wacker)

- 5 g de metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (monômero d) de acordo com a reivindicação 1

10 A mistura resultante foi agitada em uma temperatura de no máximo 60°C por 1 minuto e em seguida submetida a uma homogeneização a alta pressão a 25000 kPa (250 bar) e 60°C. Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para uma autoclave, em seguida as primeiras 3 g de um composto azo (iniciador para a polimerização por radicais livres) foram adicionadas, seguido de 10 g de cloreto de vinilideno (monômero c) de
15 acordo com a reivindicação 1.

A mistura foi então aquecida a 65°C na autoclave em 30 minutos e agitada nesta temperatura por 8 horas.

Isto forneceu uma dispersão transparente estável com um teor de flúor de 13,9% em peso.

20 Exemplo 2 (de acordo com a invenção)

O exemplo 1 foi repetido, sendo a única diferença o uso de 15 g de estireno em vez de 10 g.

Exemplo 3 (de acordo com a invenção)

25 O exemplo 1 foi repetido, sendo a única diferença o uso de 20 g de estireno em vez de 10 g.

Exemplo 4 (exemplo comparativo não de acordo com a invenção)

Processo de acordo com o Exemplo 1, mas sem o uso de cloreto de vinilideno (monômero c) de acordo com a reivindicação 1.

Exemplo 5 (exemplo comparativo não de acordo com a invenção)

30 Processo de acordo com o Exemplo 1, mas sem o uso de estireno (monômero b) de acordo com a reivindicação 1.

Exemplo 6 (exemplo comparativo não de acordo com a invenção)

Processo de acordo com o Exemplo 1, mas sem o uso de metacrilato de cloro-hidroxipropila (monômero d) de acordo com a reivindicação 1 lá especificado.

Exemplo 7 (exemplo comparativo não de acordo com a invenção)

5 Um copolímero foi preparado de acordo com o Exemplo 1 de EP-A 234 724.

Durante a preparação deste copolímero, não foram usados monômero b) e monômero d) de acordo com o tipo mencionado acima.

Para preparação do copolímero

10 10 g de álcool isotridecílico etoxilado (15 OE)

1 g de dispersante catiônico

32 g de metacrilato de estearila

1 g de solução de ácido acético concentrado

116 g de éster de acrilato contendo grupos perfluoralquila (Zonyl

15 TAN como no Exemplo 1)

10 g de N-metiloacrilamida

2 g de n-dodecil mercaptan

e

590 g de água

20 foram misturados e agitados a 50°C, em seguida submetidos a à homogeneização a alta pressão a 10000 a 15000 kPa (100 a 150 bar) e em uma temperatura de 45 - 50°C. Após purga com nitrogênio e adição de 50 g de cloreto de vinilideno, 1,6 g de iniciador de radicais livres e 10 g de água, a mistura foi aquecida, durante o que a temperatura subiu lentamente no curso
25 de 12 horas de 20°C a 50°C. Uma dispersão leitosa foi obtida.

Exemplo 8 (de acordo com a invenção)

O Exemplo 7 foi repetido, com 7 g de estireno (monômero b) e 3,5 g de metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropila (monômero d) sendo também adicionados à mistura antes da homogeneização a alta pressão.

30 As dispersões obtidas nos Exemplos 1 a 8 foram usadas para tratar materiais feitos de tafetá de poliéster em cada caso por meio de um processo de impregnação. As concentrações das dispersões individuais nos

licores aquosos de impregnação foram ajustadas de tal modo que cada licor tivesse um teor de flúor de cerca de 1,2 g de F/l. Além disso, antes do tratamento do tafetá de poliéster, 1 g/l de ácido acético a 60% e 5 g/l de um agente umectante foram também adicionados a cada licor. Durante a impregnação, as amostras individuais absorveram cerca de 40 - 60% do seu próprio peso de licor, números esses que se referem aos valores após espremedura.

As amostras de tafetá foram então secas por 8 minutos a 40°C e curadas por 1 minuto a 60°C. O assim chamado "valor spray", a absorção de água em %, o efeito de repelência de água foram determinados nas amostras resultantes, e foi também realizado o teste EDANA.

Os seguintes métodos foram usados aqui:

1. Teste EDANA

Este teste dá informação sobre quais propriedades de repelência a álcool os têxteis feitos de materiais fibrosos têm com os álcoois de baixo peso molecular. No caso das presentes amostras dos 8 exemplos, o teste foi realizado conforme descrito na publicação "Standard Test: WSP 80.8 (05), Standard Test Method for Alcohol Repellency of Nonwoven Fabrics", edição 2005, da "European Disposables and Nonwovens Association". A descrição deste método de teste é dada em "World Wide Strategic Partner: Standard Test Methods for Nonwovens Industry. Autores: INDA e EDANA". As soluções de teste usadas foram misturas de isopropanol/água com proporções de mistura variadas. O resultado do teste está expresso em graus de 0 a 10, com graus mais altos indicando repelência mais efetiva ao isopropanol.

2. Absorção de água em %

Aqui é feita determinação de quanto % em peso de água a amostra de têxtil acabado absorve sob as condições do método de teste "Bundesmann: Rain, DIN EN 29865 = ISO 9865", (edição de Novembro de 1993). Valores maiores para os resultados indicam assim maior absorção de água, isto é, efeito de repelência a água mais deficiente.

3. Efeito de repelência de água

Este teste é igualmente realizado de acordo com o método des-

crito sob o No. 2 (Bundesmann DIN ISO). Os resultados estão expressos em graus de 1 a 5, com o grau 5 sendo o melhor e o grau 1 sendo o pior efeito de repelência a água.

4. "Teste de spray"

5 Este teste é realizado de acordo com o método mencionado em AATCC TM 22/ISO 4920 (2005). O princípio do método consiste em pulverizar a amostra com água e avaliar visualmente a umectação.

Os resultados estão expressos em graus, com 100 sendo o melhor e 0 sendo a pior avaliação.

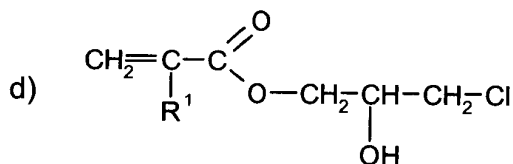
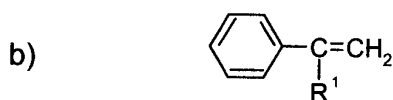
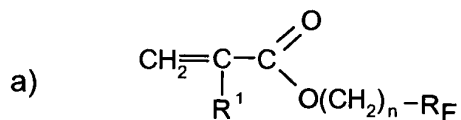
10 Os resultados determinados nas amostras dos Exemplos 1 a 8 estão apresentados na tabela abaixo. O teste de spray foi realizado três vezes, e no caso do teste de repelência de água, um total de 3 valores foram determinados em diferentes pontos de tempo, dessa maneira em cada caso 3 graus para cada amostra.

Exem- plo	EDANA	Absorção de água (% em peso)	Efeito "bea- ding" grau	Grau de s- pray
1	1 - 2	18	5/5/5	100/100/100
2	3 - 4	15	4/4/4	100/100/100
3	3 - 4	6	5/5/5	100/100/100
4	0	31	1/1/1	50/0/0
5	0 - 1	24	1/1/1	80/70/50
6	1	22	1/1/1	70/50/50
7	0	20	1/1/1	70/50/0
8	1 - 2	12	5/5/5	100/100/100

15 A tabela mostra que as dispersões obtidas nos Exemplos 1, 2, 3 e 8 de acordo com a invenção resultam em repelência a água/álcool das amostras de tafetá acabado mais efetiva do que as dispersões dos Exemplos 4 a 7 que não estão de acordo com a invenção.

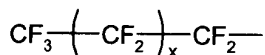
REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero que compreende unidades copolimerizadas que se originam dos monômeros de fórmulas a) a d)



5 onde todos os radicais R^1 , independentemente uns dos outros, são hidrogênio ou o grupo metila,

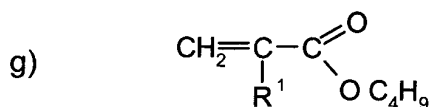
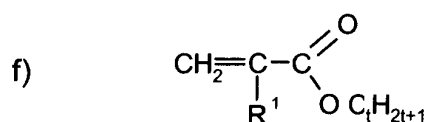
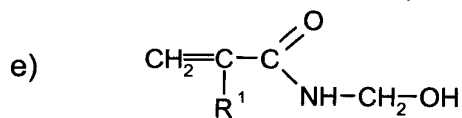
R_F é um radical perfluoralquila de formula



na qual x é um número de 2 a 22,

n é um número de 2 a 6, onde n preferencialmente tem o valor de 2.

10 2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente uma ou mais unidades copolimerizadas que se originam dos monômeros e) a h)



nos quais R^1 tem o significado dado na reivindicação 1 e t é um número de 8

a 24.

3. Copolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de compreender unidades originado de monômeros a) a g) nas seguintes quantidades relativas:

5 35 a 55% em mol de unidades originado de a), em particular 42 a 50% em mol

8 a 55% em mol de unidades originado de b), em particular 20 a 45% em mol

10 8 a 42% em mol de unidades originado de c), em particular 8 a 32% em mol

4 a 18% em mol de unidades originado de d), em particular 4 a 12% em mol

3 a 16% em mol de unidades originado de e), em particular 5 a 12% em mol

15 4 a 16% em mol de unidades originado de f), em particular 6 a 13% em mol

3 a 16% em mol de unidades originado de g), em particular 5 a 11% em mol

20 4. Dispersão aquosa que compreende um ou mais copolímeros como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 3.

5. Uso de uma dispersão aquosa como definido na reivindicação 4 para o tratamento de materiais fibrosos.

25 6. Uso de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato dos materiais fibrosos serem tecidos na forma de tramas, tricôs ou não-tecidos.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato dos tecidos serem não-trançados feitos de poliolefinas, em particular feitos de polipropileno.