



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

(21) BR 112012010860-3 A2



* B R 1 1 2 0 1 2 0 1 0 8 6 0 A 2 *

(22) Data do Depósito: 26/10/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 08/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO PARA PROPORCIONAR REPELÊNCIA A ÓLEO, REPELÊNCIA À ÁGUA, E REPELÊNCIA DINÂMICA À ÁGUA E SUBSTRATO

(51) Int. Cl.: C08L 33/08; C08L 33/10; C08L 33/16; C09D 133/08; C09D 133/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 09/11/2009 US 12/614,488; 09/11/2009 US 12/614,482.

(71) Depositante(es): E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): GERALD ORONDE BROWN; VICTORIA ANN HELINSKI.

(86) Pedido PCT: PCT US2010054006 de 26/10/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/056525 de 12/05/2011

(85) Data da Fase Nacional: 08/05/2012

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO PARA PROPORCIONAR REPELÊNCIA A ÓLEO, REPELÊNCIA À ÁGUA, E REPELÊNCIA DINÂMICA À ÁGUA E SUBSTRATO A presente invenção está relacionada a uma composição polimérica que comprehende A) um primeiro polímero que comprehende (a) nanopartícula hidrofobizada; (b) metacrilato de alquila linear, ramificado ou cílico C1 a C18; (c) N-metilol-metacrilamida ou um monômero de fórmula (I): R (OCH₂CH₂)_a-O-C(O) C(R₁)=CH₂ (I) em que R é hidrogênio, alquila C1-C4, ou -C(O)-C(R₁)=CH₂, e R₁ é H ou -CH₃; em que o dito primeiro polímero está em contato com B) um segundo polímero que comprehende (d) um monômero fluorado de fórmula (II): Rf₁-L-X-C(O)-C(R)=CH₂ (II) em que Rf₁ é um radical alquila monovalente, linear ou ramificado, parcial ou totalmente fluorado que tem de 2 a cerca de 100 átomos de carbono; interrompido opcionalmente por 1 a cerca de 50 átomos de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono em relação aos átomos de oxigênio é de pelo menos 2:1 e os átomos de oxigênio não são ligados entre si; L é uma ligação ou um grupo de ligação bivalente linear ou ramificado que tem de 1 a (...).

**“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO PARA PROPORCIONAR
REPELÊNCIA A ÓLEO, REPELÊNCIA À ÁGUA, E REPELÊNCIA DINÂMICA
À ÁGUA E SUBSTRATO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a polímeros que compreendem partículas de óxido inorgânico hidrofobizadas, monômeros fluorados e monômeros acrílicos não fluorados preparados por uma polimerização de emulsão de dois estágios. As composições resultantes são úteis para fornecer hidrofobicidade e liofobicidade acentuada a substratos, em particular a
10 substratos fibrosos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Várias composições são conhecidas por serem úteis como agentes de tratamento para fornecer efeitos de superfície a substratos. Os efeitos de superfície incluem repelência à hidratação, sujeira, e manchas, e
15 outros efeitos que são particularmente úteis para substratos fibrosos tais como fibras, tecidos, têxteis, carpetes, papel, couro, e outros tais substratos. Muitos tais agentes de treinamento são polímeros ou copolímeros fluorados.

As composições de polímero fluorado que têm utilidade como agentes de tratamento de substrato fibroso de forma geral contêm grupos
20 perfluoroalquila pendentes que são de forma geral ligados por vários grupos de conexão a grupos polimerizáveis que não contêm flúor. O monômero resultante é então de forma geral copolimerizado com outros monômeros, que conferem propriedades adicionais favoráveis aos substratos. Vários monômeros especializados podem ser incorporados para conferir reticulação, estabilidade
25 de látex e substantividade melhoradas. Visto que cada ingrediente pode conferir algumas propriedades potencialmente indesejáveis, além das desejáveis, a combinação específica é direcionada ao uso desejado.

para tratar têxteis formados por combinação de um componente repelente, um componente resistente a manchas, um componente de liberação de manchas e partículas. Vários polímeros fluorados comercialmente disponíveis são empregados como o componente repelente e as partículas são óxidos 5 inorgânicos ou sais de metal básico. As partículas e polímeros fluorados são separadamente adicionados a uma solução e, assim, representam uma mistura do polímero e partícula, que é aplicada ao substrato a ser tratado.

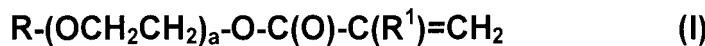
Cloreto de vinilideno é comumente usado em polímeros fluorados comercialmente disponível usados em substratos tratados ou efeitos 10 de superfície. É bem conhecido que o principal subproduto dos polímeros que contêm VDC é ácido clorídrico. O ácido clorídrico liberado não somente contribui para a degradação do polímero, mas também pode causar descolorização dos têxteis tratados e pode causar amarelamento. Além disso, o Instituto Nacional para Segurança e Saúde Profissional (NIOSH) 15 estabeleceu um limite de exposição recomendado para cloreto de vinilideno da concentração possível mais baixa (0,4 ppm, limite de quantitação). O NIOSH também considera o cloreto de vinilideno como sendo um carcinógeno humano potencial. Assim, o cloreto de vinilideno usado no tratamento de substratos deve ser limitado.

20 O custo do polímero fluorado dita que seja usado em níveis mais baixos no tratamento de substratos para fornecer efeitos de superfície. No entanto, reduzir o nível de flúor por uso de polímeros que contêm grupos perfluoroalquila de cadeia mais curta de seis carbonos ou menos não tem sido comercialmente bem-sucedido. Assim, há uma necessidade por composições 25 para tratar substratos que não contenham cloreto de vinilideno e conferem efeitos de superfície incluindo repelência à água e repelência a óleo durável, que mantêm níveis de desempenho, apesar de usar menos do componente fluorado

DESCRÍÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica que compreende

- 5 A) um primeiro polímero que compreende, em uma base livre de água,
- (a) de cerca de 0,1 % a cerca de 1,0 % em peso de nanopartículas hidrofobizadas;
- (b) de cerca de 89% a cerca de 99,8 % em peso de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila linear, ramificado, ou cíclico C₁ a C₁₈;
- 10 (c) de cerca de 0,1 % a cerca de 10,0% em peso de um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros de fórmula (I)

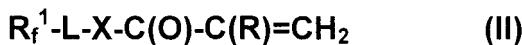


em que R é hidrogênio, alquila C₁-C₄, ou -C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou -CH₃;

15 em que o dito primeiro polímero está em contato com

- B) um segundo polímero que compreende, em uma base livre de água,

(d) de cerca de 70% a cerca de 90% em peso de monômero fluorado de fórmula (II)

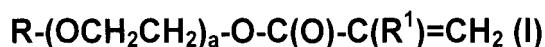


20 em que R_f¹ é um radical alquila monovalente, linear ou ramificado, parcial ou totalmente fluorado que tem de 2 a cerca de 7 átomos de carbono; opcionalmente interrompido por 1 a cerca de 50 átomos de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono em relação a átomos de oxigênio é de pelo menos 2:1 e os átomos de oxigênio não são ligados entre si;

25 L é uma ligação ou um grupo de ligação bivalente linear ou

de ligação interrompeu opcionalmente de 1 a cerca de 4 hetero-radicais selecionados do grupo que consiste em -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, e -N(R⁶)C(0)- em que R⁶ é H ou alquila C₁ a C₆, e o dito grupo de ligação opcionalmente substituído por CH₂Cl

- 5 X é -O-, -N(R)-, ou -S-, em que R é H ou CH₃;
- (e) de cerca de 10% a 30% em peso de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila linear, ramificado ou cíclico C₁ a C₁₈; e
- (f) de cerca de 0,1 % a cerca de 10% em peso de um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metiol-metacrilamida e
- 10 monômeros de fórmula (I)



em que R é hidrogênio, aquila C₁-C₄, ou -C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou -CH₃;

desde que o primeiro polímero comporte de cerca de 50% a cerca de 75 % em peso da composição polimérica.

- 15 A presente invenção ainda refere-se a um método para fornecer repelência a óleo, repelência à água, e repelência dinâmica à água a um substrato que comporte contatar o substrato com uma composição polimérica conforme descrito acima.

- A presente invenção comporte ainda um substrato tratado de
- 20 acordo com o método descrito acima.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Doravante no presente documento, as marcas comerciais serão designadas por caso superior.

- O termo "metacrilato" engloba ésteres de ácido metacrílico e
- 25 ácido acrílico a não ser que de outra forma determinado. Por exemplo, hexil metacrilato engloba tanto acrilato de hexila como metacrilato de hexila.

"tioacrilato(s) fluorado(s)" e "acrilamida(s) fluorada(s)" se referem a compostos de fórmula (IIa), (IIb), (IIc), (IId), e (IIe) conforme descrito abaixo, em que R é selecionado do grupo que consiste em H, Cl, F, e CH₃, a não ser que especificamente definido de outra forma.

5 Esta invenção se refere a uma composição que compreende um polímero fluorado útil para conferir repelência a óleo e repelência à água a substratos fibrosos, tais como têxteis. O polímero é derivado de uma polimerização de emulsão de dois estágios de metacrilatos fluorados, metacrilatos não fluorados, e nanopartículas.

10 A presente invenção fornece composições para conferir efeitos de superfície a substratos em que polímeros de emulsão preparados com uso de um processo de polimerização de dois estágios têm partículas hidrofobizadas não fluoradas dispersas durante a reação de polimerização de primeiro estágio usada para formar os polímeros. A composição resultante fornece desempenho 15 comparável ou acentuado e durabilidade de efeitos de superfície aos substratos tratados em comparação aos agentes de tratamento comercialmente disponíveis que não contêm partículas. Foi revelado que a incorporação de pequenas quantidades tão baixas quanto 0,1 % em peso de uma partícula na estrutura do polímero é eficaz para acentuar o desempenho.

20 Preferencialmente de cerca de 0,1% a cerca de 1% em peso, mais preferencialmente de cerca de 0,1% a cerca de 0,8% em peso, e mais preferencialmente de cerca de 0,2% a cerca de 0,6% em peso, do componente particulado é incorporado no polímero. Alternativamente de cerca de 0,2% a cerca de 1%, preferencialmente de cerca de 0,3% a cerca de 1%, e 25 preferencialmente de cerca de 0,3% a cerca de 8%, em peso do componente particulado está presente no polímero. Esta invenção permite o uso de quantidades mais baixas de agentes de tratamento, ou o uso de agentes que

assim contendo menos flúor) enquanto fornecem desempenho comparável ou superior.

Os polímeros preferenciais para uso na presente invenção compreendem aqueles que incorporam um componente fluorado em que R_f^1 é 5 um radical alquila, linear ou ramificado, parcialmente ou completamente fluorado, monovalente que tem 2 a cerca de 7 átomos de carbono; opcionalmente interrompido por 1 a cerca de 6 átomos catenários de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono em relação a átomos de oxigênio é ao menos 2:1. Tais polímeros contêm menos flúor que agentes de tratamento de 10 superfície comerciais convencionais, ainda fornecem propriedades de superfície substancialmente equivalentes ou superiores a substratos tratados com os mesmos. Além disso, os polímeros preferenciais da presente invenção não contêm cloreto de vinilideno, então fornecem vantagens ambientais.

A composição polimérica da presente invenção é compreendida 15 de um primeiro e um segundo polímero em contato físico entre si. O primeiro polímero é formado em uma polimerização inicial seguida por formação do polímero em uma segunda polimerização. O segundo polímero pode circundar completamente o primeiro polímero formando uma estrutura de cobertura e núcleo em que o primeiro polímero é o núcleo e o segundo polímero é a 20 cobertura. Alternativamente, o segundo polímero pode parcialmente circundar o primeiro polímero. O termo "cobertura e núcleo" conforme usado na presente invenção inclui ambas essas alternativas. É preferencial a formação de uma estrutura de cobertura e núcleo devido ao fato de que o segundo polímero é fluorado e é desejável ter esse polímero no exterior da estrutura. Isso maximiza 25 o contato do segundo polímero com um substrato a ser tratado e pode auxiliar na maximização dos efeitos de superfície conferidos ao substrato.

Os polímeros da presente invenção são preparados por uma

componentes (a), (b), e (c) conforme descritos acima são reagidos para render um primeiro polímero. Posteriormente, o primeiro polímero resultante é reagido em uma segundo polimerização, com os componentes (d), (e), e (f), conforme descritos acima, para render o segundo polímero, que é o polímero da presente 5 invenção. As porcentagens ponderais dos componentes para cada polimerização são escolhidas até adicionarem até 100%. O polímero do primeiro estágio é de cerca de 50% a cerca de 70 % em peso do polímero do produto final. Preferencialmente, o polímero do primeiro estágio é de cerca de 55% a cerca de 70% do polímero do produto final. Mais preferencialmente, o 10 polímero do primeiro estágio é de cerca de 55% a cerca de 65% em peso do polímero do produto final.

O polímero do primeiro estágio é preparado a partir de uma primeira polimerização que compreende os componentes (a) nanopartículas hidrofobizadas, (b) um ou mais monômeros de metacrilato de alquila, e (c) um 15 ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros da fórmula (I) conforme descrito acima.

O componente de nanopartícula hidrofobizada usado na primeira polimerização pode ser qualquer partícula de óxido inorgânico, que tem grupos tais como hidroxila, grupos amino, ou uma mistura dos mesmos. Em uma 20 realização, o componente de nanopartícula hidrofobizada compreende óxidos inorgânicos de Si, Ti, Zn, Mn, Al, e Zr. Preferencialmente, os óxidos inorgânicos têm um tamanho de partícula médio de cerca de 10 a 500 nm; 50 a 500 nm; 80 a 400 nm e 100 a cerca de 300 nm. Em outra realização, o componente particulado é uma partícula esfumaçada. Em uma realização adicional, o 25 componente particulado é uma partícula coloidal feita por hidrólise de um alcóxi silano, clorosilano, alcóxido metálico, ou haleto metálico.

Em uma realização, os óxidos inorgânicos são ao menos

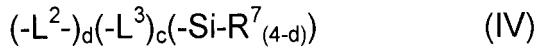
preferencialmente grupos hidrofóbicos derivados da reação de óxidos inorgânicos com reagentes de tratamento de superfície hidrofóbica selecionados do grupo que consiste em alquil halosilanos incluindo alquil triclorosilanos de C₁ a C₁₈, dialquil diclorosilanos de C₁ a C₁₈, trialquil clorosilanos de C₁ a C₁₈; alquil alcoxisilanos incluindo alquil trimetoxisilanos de C₁ a C₁₈, dialquil dimetoxisilanos de C₁ a C₁₈, trialquil metoxisilanos de C₁ a C₁₈, alquil disilazanos incluindo hexametil disilazano; polidialquil siloxanos incluindo polidimetil siloxano; e misturas dos mesmos.

Os óxidos inorgânicos modificados por superfície comercialmente disponíveis úteis na formação das composições da invenção incluem sílicas esfumaçadas sob o nome comercial AEROSIL, AEROXIDE, e série R disponíveis pela Evonik Industries, Essen, Alemanha; especificamente AEROXIDE LE1, LE2, e LE3, são úteis. Outros óxidos inorgânicos modificados por superfície incluem aqueles sob o nome comercial CABOSIL da Cabot Corporation, Tuscola, IL; e a série de partícula HDK da Wacker Chemie, Munique, Alemanha.

As partículas coloidais úteis nas composições da invenção incluem aluminas coloidais, por exemplo, aluminas CATAPAL e DISPAL disponíveis pela Vista Chemical Company, West Creek, NJ; suspensões de sílica coloidal, por exemplo, sílicas NALCO disponíveis pela Nalco Chemical Company, Naperville, IL.

Os óxidos inorgânicos especializados ao menos parcialmente modificados por superfície com grupos hidrofóbicos, úteis na invenção, podem ser produzidos por síntese. Uma realização da invenção é uma composição em que os óxidos inorgânicos são partículas de óxido inorgânico modificado por superfície que compreende um óxido de átomos M independentemente selecionados do grupo que consiste em Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, e combinações

ligada a ao menos um grupo representado pela fórmula (IV)



em que:

5 L^2 representa um oxigênio ligado de modo covalente a M; e cada L^3 é independentemente selecionado do grupo que consiste em H, uma alquila C_1-C_2 , e OH; d e c são números inteiros de forma que: d é maior ou igual a 1 , c é maior ou igual a 0, e a soma (d+c) é menor ou igual a 3;

R^7 é um grupo alquila linear, ramificado ou cíclico que contém 1 a 18 átomos de carbono.

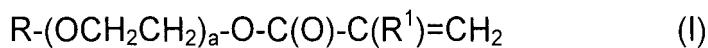
As partículas são preparadas por reação do óxido inorgânico e 10 vários alquil siloxanos, silizanos, polialquil siloxanos. Essas reações são tipicamente conduzidas em um solvente de hidrocarboneto, tal como pentano, heptano, ou iso-octano, sob uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio, com aquecimento até uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C. Após diversas horas, o produto é separado por meio convencional, tal como 15 centrifugação, e lavado. As partículas resultantes têm ao menos um oxigênio ligado de modo covalente à partícula e um silicone hidrofobizado e ao menos um hidrogênio.

O componente (b) dentro da polimerização de emulsão de 20 primeiro estágio da invenção é um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em um metacrilato de alquila, em que a alquila é normal, ramificada, ou cíclica C_1-C_{18} . Preferencialmente, a proporção do componente (b) é de cerca de 89% a cerca de 99,8% em peso do primeiro polímero, mais preferencialmente de cerca de 90% a cerca de 98% em peso, e mais preferencialmente de cerca de 91% a cerca de 97% em peso.

25 Os monômeros de metacrilato de alquila específicos úteis no componente (b) incluem metacrilato de estearila, metacrilato de laurila,

metacrilato de ciclohexila, estireno, alfa-metilestireno, e outros. Os monômeros preferenciais são estearil metacrilato, 2-etylhexil metacrilato, hexil metacrilato, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de laurila, metacrilato de tridecila, ou uma mistura dos mesmos. Tais monômeros 5 estão comercialmente disponíveis.

O componente (c) dentro da polimerização de emulsão do primeiro estágio é um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida, e monômeros da fórmula:



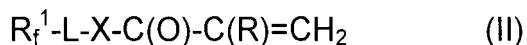
10 em que a é 1 a cerca de 10, R é hidrogênio, alquila C₁-C₄, ou -C(O)- C(R¹)=CH₂ e R¹ é H ou CH₃. O componente (c) está presente no polímero do primeiro estágio em de cerca de 0,1 % a cerca de 10% em peso, preferencialmente de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso, mais preferencialmente de cerca de 0,5% a cerca de 0,8% em peso. Os monômeros 15 preferenciais são alil metacrilato, N-metilol-metacrilamida, e os monômeros etoxilados. Nos monômeros etoxilados, preferencialmente, o a subscrito é de cerca de 4 a cerca de 10.

A primeira polimerização de emulsão rende um primeiro polímero também denotado na presente invenção como polímero do 20 primeiro estágio ou de emulsão 1. A polimerização de primeiro estágio é conduzida até uma alta conversão antes da segunda polimerização ser iniciada. Tipicamente, para a polimerização de segundo estágio uma mistura de pré-emulsão dos componentes é preparada, e adicionada ao polímero resultante da polimerização de primeiro estágio. Assim, a 25 segunda polimerização é conduzida na presença do primeiro polímero.

Uma segunda polimerização compreende, ainda, (d) um ou mais monômeros de metacrilato fluorados da fórmula (II) R_f¹-L-X-C(O)-C(R)=CH₂, (e)

monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros da fórmula (I) conforme descrito acima. No polímero de produto, o polímero do primeiro estágio compreende de cerca de 20% a cerca de 75% em peso do polímero. A polimerização é conduzida em um solvente, 5 optionalmente na presença de um tensoativo.

O componente (d) na polimerização de segundo estágio é um monômero fluorado da fórmula (II)



em que R_f^1 é um radical alquila linear ou ramificado, 10 parcialmente ou completamente fluorado, monovalente, que tem 2 a cerca de 100 átomos de carbono; optionalmente interrompido por 1 a cerca de 50 átomos de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono em relação aos átomos de oxigênio é ao menos 2:1 e os átomos de oxigênio não são ligados entre si; L é uma ligação ou um grupo de ligação bivalente linear 15 ou ramificado que tem 1 a cerca de 20 átomos de carbono, em que o dito grupo de ligação interrompeu optionalmente de 1 a cerca de 4 hetero radicais selecionados do grupo que consiste em -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, e -N(R⁶)C(O)- em que R⁶ é H ou alquila C₁ a C₆, e o dito grupo de ligação é optionalmente substituído por CH₂Cl; X é selecionado do grupo 20 que consiste em -O-, -N(R)-, e -S-; em que R é H, Cl, F ou CH₃.

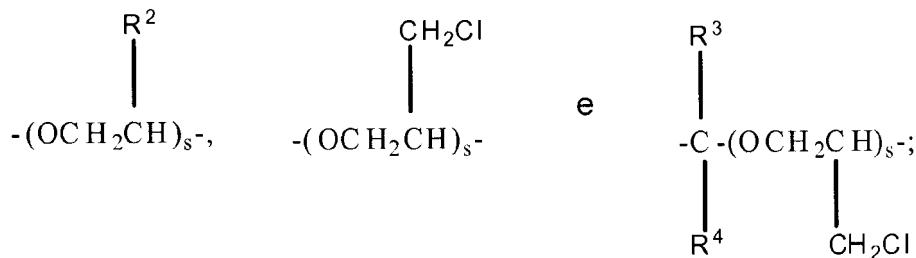
Os grupos R_f^1 preferenciais incluem

$F(CF_2)_n$, $F(CF_2)_nO(CF_2)_n$, $F(CF_2)_nOCFHCF_2$, ou

$F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$, em que n é 1 a cerca de 6;

x é 1 a cerca de 6; e p, q, e m são, cada um, independentemente 1 a cerca 25 de 3.

L preferencial é uma ligação, R⁵, R⁶-A, A, ou óxido de etileno, em que A é alquila C₁-C₆ e R⁵ é um radical bivalente selecionado do grupo que



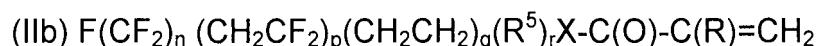
u é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 4;

s é um número inteiro de 1 a cerca de 50; e

R^2 , R^3 , e R^4 são, cada um, independentemente hidrogênio ou um

5 grupo alquila que contém 1 a cerca de 6 átomos de carbono.

Preferencialmente, os monômeros (II) são selecionados do grupo que consiste nas fórmulas (IIa), (IIb), (IIc) e (IId):



10 (IIc) $F(CF_2)_nO(CF_2)_nCH_2(CtH_2t)(R^5)_fX-C(O)-C(R)=CH_2$



em que

X é -O-, -NR¹-; ou -S-;

n é um número inteiro de 1 a cerca de 6:

15 t é um número inteiro de 1 a cerca de 10:

x é um número inteiro de 1 a cerca de 6:

p, q, e m são, cada um, independentemente um número inteiro de

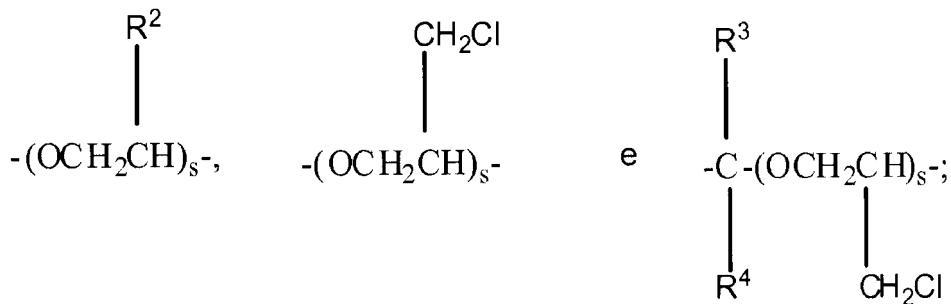
1 a cerca de 3:

ré 0 ou 1 ;

20 y é um número inteiro de 1 a cerca de 4:

R^5 é um radical bivalente selecionado do grupo que consiste em -

S(CH₂)₄U⁻,



u é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 4;

s é um número inteiro de 1 a cerca de 50; e

R^2 , R^3 , e R^4 são, cada um, independentemente hidrogênio ou um

5 grupo alquila que contém 1 a cerca de 6 átomos de carbono.

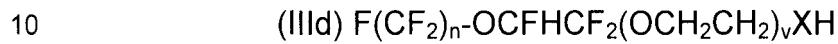
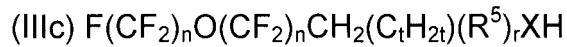
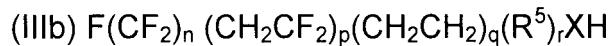
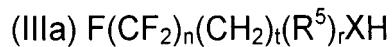
O componente fluorado (d) está presente na segunda polimerização em de cerca de 70% a cerca de 90% em peso do segundo polímero, preferencialmente de cerca de 75% a cerca de 90% em peso, more preferencialmente de cerca de 75% a cerca de 80% em peso.

10 Os acrilatos fluorados e tioacrilatos fluorados de fórmula (IIIa), (IIIb), (IIIc) e (IIId), em que X é O ou S úteis na formação das composições da invenção são preparados a partir dos álcoois fluorados e tióis fluorados correspondentes por esterificação com ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-cloroacrílico ou ácido 2-fluoroacrílico com o uso dos procedimentos conforme
15 descritos na Patente nº U.S. 3.282.905 e Pedido de Patente EU 1632542 A1. Alternativamente, ésteres de acrilato e metacrilato de fórmula (IIa), (IIb), (IIIc) e (IIId) podem ser produzidos a partir dos ésteres de nitrato correspondentes de acordo com os procedimentos revelados na Patente nº U.S. 3.890.376.

As acrilamidas fluoradas de fórmula (IIa), (IIb), (IIIc) e (IIId), em que
20 X = $-\text{N}(\text{R})-$ úteis na formação das composições da invenção, são preparadas a partir das aminas fluoradas correspondentes por condensação com cloreto de acrílico, cloreto de ácido metacrílico, cloreto de ácido 2-cloroacrílico ou cloreto

(TEA). Tipicamente, um solvente de hidrocarboneto não hidroxílico tal como tolueno ou xilenos ou um halocarboneto tal como diclorometano é usado na condensação.

Os álcoois ou tióis fluorados úteis na formação dos acrilatos fluorados adequados para uso na presente invenção incluem aqueles de fórmulas (IIIa), (IIIb), (IIIc), e (IIId):



em que

n , p , q , t , R^1 , X , e v são conforme revelados acima.

Na fórmula (IIIa), o grupo perfluoroalquila preferencialmente é linear, embora as composições que contêm grupos perfluoroalquila de cadeia ramificada sejam adequadas. Os álcoois fluorados úteis na preparação da fórmula (IIIa), em que X é O, úteis nesta invenção estão disponíveis pela E. I. DuPont de Nemours and Company Inc., Wilmington, DE 19898 USA. Uma mistura de álcoois fluorados pode ser usada na formação de álcoois perfluorados de fórmula (IIIa). Por exemplo, uma mistura de álcool perfluoroalquilaetílico da fórmula $F(CF_2)_n(CH_2)_tOH$, em que n está na faixa de 1 a 6 e t é 2, ou uma fração purificada pode ser usada. Os perfluoroalquiletanóis, em que t é 2, e n é 4 ou 6, estão disponíveis por destilação fracionária da mistura de telômero comercialmente disponível de perfluoroalquiletanóis. Os álcoois fluorados específicos de fórmula (IIIa) que estão comercialmente disponíveis incluem 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexanol, 1H,1H,-perfluoro-1-hexanol, e 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol.

Os álcoois telômeros fluorados de fórmula (IIIb) úteis na presente

1 a 6 átomos de carbono e X é O, estão disponíveis por síntese. A telomerização de fluoreto de vinilideno (VDF) com iodetos de perfluoroalquila linear ou ramificada é bem conhecida, e produz compostos da estrutura R_f^1 $(CH_2CF_2)_pI$, em que p é 1 ou mais e R_f^1 é um $F(CF_2)_n$, em que n é 1 a 6, preferencialmente n é 4 ou 6. Por exemplo, consulte Balague, et al, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Flour Chem. (1995), 70(2), 215 a 23. Os iodetos telômeros específicos são isolados por destilação fracionária. Os iodetos telômeros podem ser tratados com etileno por procedimentos descritos na Patente nº U.S. 3.979.469, para fornecer os iodetos de etileno telômero $R_f^1(CH_2CF_2)^p(CH_2CH_2)_qI$ em que q é 1 a 3 ou mais. Os iodetos de etileno telômeros podem ser tratados com óleo e hidrolisados para fornecer os álcoois telômeros correspondentes (IIIb) de acordo com os procedimentos revelados na WO 95/1 1877. Alternativamente, os iodetos de etileno telômeros podem ser tratados com N-metil formamida seguida por hidrólise de álcool etílico/ácido.

Os álcoois telômeros fluorados específicos (IIIa), e (IIIb) derivados da telomerização de fluoreto de vinilideno e etileno, e úteis na formação de acrilatos fluorados úteis na invenção incluem, mas não se limitam a, $C_4F_9CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_3OH$, $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$. Os grupos C_3F_7 , C_4F_9 , e C_6F_{13} , referidos na lista de álcoois específicos, e nos exemplos na presente invenção, se referem a grupos perfluoroalquila lineares a não ser que de outra forma especificamente indicados.

grupo perfluoroalquila linear ou ramificado que tem 1 a 6 átomos de carbono e X é O, estão disponíveis por síntese. Os iodetos de perfluoroalquiléter, por exemplo, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2I$, são produzidos pelo procedimento descrito no Exemplo 8 da Patente nº U.S. 5.481.028, com uso de éteres vinílicos de perfluoroalquila como um ponto de partida. Na segunda reação, o iodeto de perfluoroalquiléter é reagido com um excesso de etileno a uma temperatura e pressão elevadas para fornecer iodeto de etila telômero, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qI$. Apesar de a adição de etileno poder ser executada termicamente, o uso de um catalisador adequado é preferencial.

Preferencialmente, o catalisador é catalisador de peróxido tal como peróxido de benzoíla, peróxido de isobutiroíla, peróxido de propioníla, ou peróxido de acetila. Mais preferencialmente, o catalisador de peróxido é peróxido de benzoíla. A temperatura da reação não é limitada, mas uma temperatura na faixa de 110°C a 130°C é preferencial. O tempo de reação pode variar com o catalisador e condições de reação, mas revelou-se que 24 horas (h) são adequadas. O produto pode ser purificado por qualquer meio que separe o material de partida não reagido do produto final, mas a destilação é preferencial. Rendimentos satisfatórios de até 80% em teoria foram obtidos com uso de cerca de 2,7 moles de etileno por mol de iodeto de perfluoroalquiléter, uma temperatura de 110 °C e pressão autógena, um tempo de reação de 24 h, e purificação do produto por destilação. Os etil iodetos de perfluoroalquiléter podem ser tratados com óleo e hidrolisados para fornecer os álcoois correspondentes, por exemplo, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qOH$, de acordo com os procedimentos revelados na WO 95/11877. Alternativamente, os etil iodetos de perfluoroalquiléter podem ser tratados com N-metil formamida seguida por hidrólise de álcool etílico/ácido.

perfluoroalquiléter (XI) em que p é 1 , seguida por isolamento de telômeros específicos por destilação, e então telomerização com etileno. Os homólogos mais altos (q é 2 ou 3) de iodetos de etileno telômeros estão disponíveis com excesso de etileno em alta pressão.

- 5 Os álcoois fluorados específicos de fórmula (IIlc) úteis na invenção incluem, mas não se limitam a, $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_2F_5O(CF_2CF_2)2CH_2CH_2OH$, $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_3F_7O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9O(CF_2CF_2)2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,
- 10 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$.

Os álcoois fluorados de fórmula (IIId) úteis na presente invenção, em que v é 1 a cerca de 4 e R_f^1 é um grupo perfluoroalquila linear ou ramificado que tem 1 a 6 átomos de carbono e X é O, estão disponíveis por síntese. Os compostos de fórmula (IIle) são preparados pela reação de um vinil éter de 15 perfluoroalquila com um diol in na presença de um composto de metal de álcali. Os éteres preferenciais incluem aqueles de fórmula $F(CF_2)_nOCF=CF_2$ em que n é um a seis carbonos. Os dióis preferenciais incluem dietilenoglicol. O diol é usado em cerca de 1 a cerca de 15 moles por mol de éter, preferencialmente de cerca de 1 a cerca de 5 moles por mol de éter. Os compostos de metal de 20 álcali adequados incluem um metal de álcali, um metal de álcali terroso, hidróxido de álcali, hidreto de álcali, ou uma amina de álcali. São preferenciais os metais de álcali tais como Na, K ou Cs ou hidretos de álcali tais como NaH ou KH. A reação é conduzida a uma temperatura de cerca da temperatura ambiente a cerca de 120 °C, preferencialmente de cerca de 40 °C a cerca de 25 120 °C. A reação pode ser conduzida em um solvente opcional, tal como éter ou nitrila.

fluorado por tratamento com uma variedade de reagentes de acordo com os procedimentos em J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173 a 183 (2000). Um exemplo é a reação dos iodetos de etileno telômeros com tioacetato de sódio, seguida por hidrólise.

5 Uma realização preferencial é uma composição da invenção, conforme revelada acima, em que a fórmula (II) é a fórmula (IIa); ademais em que $F(CF_2)_n$ é o grupo perfluoroalquila C₄ a C₆, e ademais em que X é O.

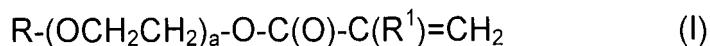
Outra realização preferencial é uma composição da invenção, conforme revelada acima, em que a fórmula (II) é a fórmula (IIb); preferencialmente em que $F(CF_2)_n$ é o grupo perfluoroalquila C_4 a C_6 ; mais preferencialmente em que p e q são 1 ; e mais preferencialmente em que X é Ω .

Outra realização preferencial é uma composição da invenção, conforme revelada acima, em que fórmula (II) é a fórmula (IIe); e ademais em que o n subscrito é o grupo perfluoroalquiléter 2 a 6; e preferencialmente em que X é O.

Outra realização preferencial é uma composição da invenção, conforme revelada acima, em que fórmula (II) é a fórmula (IId); e ademais em que $F(CF_2)_n$ é grupo perfluoroalquiléter C_4 a C_6 ; e preferencialmente em que X é O.

O segundo componente (e) empregado na polimerização de segundo estágio é de cerca de 10% a 30% em peso de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila linear, ramificado ou cíclico C₁ a C₁₈. Preferencialmente a proporção do componente (e) é de cerca de 15% a cerca de 25% em peso, mais preferencialmente de cerca de 18% a cerca de 23% em peso. Os metacrilatos de alquila específicos úteis no componente (e) são os mesmos que aqueles previamente listados acima para o componente (b).

de cerca de 0,1% a cerca de 10,0% em peso de um ou mais monômeros selecionados do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros da fórmula (I)



5 em que R é hidrogênio, alquila C₁ - C₄, ou -C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou CH₃. Preferencialmente, a proporção do componente (f) é de cerca de 0,5% a cerca de 7% em peso, mais preferencialmente de cerca de 1 % a cerca de 5% em peso. Os monômeros preferenciais específicos para o componente (f) são as mesmas que àquelas descritas para o componente (c).

10 O polímero da presente invenção tem um teor de flúor de cerca de 0,1 % a cerca de 10%. Preferencialmente, o teor de flúor é de cerca de 0,5% a cerca de 7%, mais preferencialmente de cerca de 0,5% a cerca de 5%, e mais preferencialmente de cerca de 1 % a cerca de 5%, cada um com base em um produto de 25% de sólidos.

15 As reações de polimerização usadas para preparar o polímero da presente invenção são tipicamente conduzidas na presença de um tensoativo. Os tensoativos catiônicos, aniónicos e não iônicos úteis na presente invenção são quaisquer daqueles tensoativos comumente usados para preparar emulsões aquosas. Os agentes catiônicos adequados incluem, por exemplo, 20 acetato de dodeciltrimetilâmônio, cloreto de trimetiltetradecilâmônio, brometo de hexadeciltrimetilâmônio, cloreto trimetiloctadecilâmônio, sais alquil amina etoxilados, e outros. Um exemplo preferencial de um tensoativo catiônico adequado é o sal cloreto de metila de um sal de alquil amina etoxilado tal como uma alquilamina de 18 carbonos com 15 moles de óxido de etileno tal como 25 ETHOQUAD 18/25 disponível pela Akzo Nobel, Chicago, III. Os tensoativos não iônicos que são adequados para o uso na presente invenção incluem produtos de condensação de óxido de etileno com álcoois graxos C₁₂ a C₁₈,

grupo alquila, alquil tióis C₁₂ a C₁₈ e alquilaminas C₁₂ a C₁₈. Um exemplo preferencial de um tensoativo não iônico adequado, se usado em combinação com o tensoativo catiônico, é um tensoativo de álcool tridecílico etoxilado tal como MERPOL SE disponível pela Stepan Company, Northfield, III. Os 5 tensoativos aniónicos adequados que são usados na presente invenção incluem ácidos alquilcarboxílicos e seus sais, hidrossulfato de alquila e seus sais, ácidos alquilssulfônicos e seus sais, sulfatos de alquiletóxi e seus sais, sulfonatos de alfa olefina, sulfonatos de alquilamidoalquíleno, e similares. De forma geral, são preferenciais aqueles em que os grupos alquila têm 8 a 18 10 átomos de carbono. É especialmente preferencial um sal de sódio de sulfato de alquila em que o grupo alquila tem em média cerca de 12 carbonos, tal como o tensoativo SUPRALATE WAQE, disponível junto à Witco Corporation, Greenwich, CN.

Além dos ingredientes acima e água, o polímero de emulsão final 15 opcionalmente contém solventes auxiliares tais como tripropilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,2-propanodiol, hexilenoglicol, propilenoglicol, etilenoglicol, acetona e outros. Esses podem estar presentes até cerca de 10% em peso, preferencialmente entre cerca de 5% e cerca de 10% em peso, da emulsão úmida.

20 A polimerização de emulsão é empregada para preparar o polímero desta invenção. O processo é executado em dois estágios de polimerização. A primeira polimerização fornece um primeiro polímero (emulsão 1). O processo é executado em um recipiente de reação encaixado com um agitador e meios externos para ou aquecer ou resfriar a carga. Os 25 monômeros a serem polimerizados juntos são emulsificados em uma solução aquosa que contém um tensoativo adequado, e opcionalmente um solvente orgânico, para fornecer uma concentração de emulsão de cerca de 5% a cerca

cerca de 70 °C para efetuar a polimerização na presença de um catalisador adicionado. Um catalisador adequado é qualquer um dos agentes comumente conhecidos para iniciar a polimerização de um composto insaturado por etileno.

5 Tais iniciadores comumente empregados incluem dicloridrato de 2,2'-azodi-isobutiramidina; 2,2'-azodiisobutiro-nitrila; dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) e 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrila). A concentração de iniciador adicionada é usualmente 0,1 a cerca de 2% em peso, com base no peso dos monômeros a serem polimerizados. Para controlar o peso molecular do polímero resultante, pequenas quantidades de

10 agente de transferência de cadeia, tal como um alquilatiol de 4 a cerca de 18 átomos de carbono, estão opcionalmente presentes durante a polimerização.

No segundo estágio da polimerização, um segundo polímero emulsão é formado. Os componentes do segundo polímero são adicionados ao mesmo reator que contém o primeiro polímero emulsão. Os monômeros a serem

15 polimerizados na segunda polimerização são emulsificados em uma solução aquosa que contém um tensoativo adequado, e opcionalmente um solvente orgânico, para fornecer uma concentração de emulsão de pré-polímero de cerca de 5% a cerca de 50% em peso (emulsão 2 nos exemplos na presente invenção). Essa emulsão é adicionada ao primeiro polímero e a polimerização

20 é iniciada, usualmente a uma temperatura de cerca de 40 °C a cerca de 70 °C, na presença de um catalisador adicionado, conforme descrito para a primeira polimerização.

Após a polimerização de segundo estágio ser concluída, um tensoativo ou aniónico ou catiônico é adicionado à emulsão. Se um tensoativo

25 aniónico for usado durante a polimerização, um tensoativo catiônico é adicionado após a polimerização. Se um tensoativo catiônico for usado durante a polimerização, um tensoativo aniónico é adicionado após a polimerização.

presente invenção a fim de alcançar o potencial zeta desejado para uma aplicação particular, e para ter a estabilidade química e mecânica desejada sob condições de alta alcalinidade, alta concentração aniónica, ou alto cisalhamento durante o uso da emulsão.

5 O polímero da presente invenção pode compreender ainda componentes opcionais. Um exemplo de um componente opcional inclui 2-hidroxietil metacrilato (ácido 2-propenoico, 2-metil-, 2-hidroxietil éster), útil para o propósito de acentuar a estabilidade da emulsão, aumentando a reticulação, e aumentando a fixação ao substrato assim auxiliando na durabilidade. Outros 10 exemplos de componentes adicionais incluem um alcano tiol para uso como um agente de transferência de cadeia, ou um co-solvente de glicol tal como propilenoglicol ou dipropilenoglicol que pode auxiliar na estabilização da emulsão final. O componente opcional está presente em 0% a cerca de 2% em peso do primeiro polímero, ou do segundo polímero, ou ambos os polímeros.

15 Em outra realização, a composição da invenção pode ainda incluir aditivos comumente usados com tais agentes de tratamento de polímero tais como ajustadores de pH, reticuladores, agentes umectantes, isocianatos bloqueados, extensores de cera, e outros aditivos conhecidos por aqueles versados na técnica. Os exemplos de tais finalizadores ou agentes incluem 20 auxiliares de processamento, agentes espumantes, lubrificantes, antimanchas, e similares. Em particular para os substratos fibrosos, quando tecidos sintéticos ou de algodão são tratados, um agente umectante pode ser usado, tal como ALKANOL 6112 disponível pela E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Quando tecidos de algodão ou misturados com algodão são 25 tratados, uma resina resistente a vinco pode ser usada tal como PERMAFRESH EPC disponível pela Omnova Solutions, Chester, SC.

Quando usado para tratar substratos fibrosos, o polímero da

superfície por aplicação simultânea ao substrato, ou pode ser aplicado de uma maneira conjunta com outros agentes de tratamento de superfície. Os exemplos de tais outros agentes de tratamento são aqueles que fornecem efeitos de superfície tal como sem passar, fácil de passar, controle de encolhimento, livre de vincos, pressão permanente, controle de hidratação, suavidade, resistência, antideslize, antiestática, antiprotuberância, antipílula, repelência à mancha, liberação de manchas, repelência a sujeira, liberação de sujeira, repelência à água, repelência a óleo, controle de odor, antimicrobiano, proteção contra o sol, limpeza e efeitos similares.

A presente invenção ainda compreende um método de tratar substratos fibrosos para conferir repelência a óleo, repelência à água, e repelência dinâmica à água que compreende contatar a superfície do substrato com um polímero da invenção conforme descrito acima. O polímero desta invenção na forma de uma emulsão aquosa é contatado diretamente com um substrato a ser tornado repelente à água e a óleo. A emulsão desta invenção é aplicada sozinha ou em mistura por adição com polímeros não fluorados diluídos, ou com outros agentes de tratamento têxtil ou finalizadores. A composição pode ser aplicada em uma instalação de manufatura, local varejista, ou antes da instalação e uso, ou em um local de consumidor.

Os substratos fibrosos adequados para praticar o método da invenção incluem aqueles conforme descritos acima. Os polímeros de emulsão desta invenção são de forma geral aplicados aos substratos fibrosos por aspersão, imersão, impregnação, ou outros métodos bem conhecidos. As emulsões da invenção são de forma geral diluídas em água em concentrações de cerca de 5 g/l a cerca de 100 g/l, preferencialmente de cerca de 10 g/l a cerca de 50 g/l, com base no peso da emulsão completamente formulada. Após o líquido em excesso ter sido removido, por exemplo, por rolos de compressão,

a 190 °C, por ao menos 30 segundos, tipicamente 60 a 180 segundos. Tal cura acentua a repelência e durabilidade. Apesar de essas condições de cura serem típicas, alguns aparelhos comerciais podem operar fora dessas faixas devido a seus recursos de projeto específicos.

5 A presente invenção compreende ainda um substrato fibroso que tem aplicado a sua superfície um polímero da invenção conforme previamente descrito. Preferencialmente, o substrato tratado tem um teor de flúor de cerca de 0,05 % em peso a cerca de 0,5 % em peso, mais preferencialmente de cerca de 0,1 % a cerca de 0,4%.

10 Os substratos adequados incluem substratos fibrosos. Os substratos fibrosos incluem fibras de tecido e não tecido, fios, panos, misturas de panos, têxteis, não tecidos, papel, couro, tapetes e carpetes. Esses são feitos de panos naturais ou sintéticos incluindo algodão, celulose, lã, seda, poliamida, poliéster, poliolefina, poliacrilonitrila, polipropileno, raiom, náilon, 15 aramida, e acetato. Por "misturas de panos" quer-se dizer pano feito de dois ou mais tipos de panos. Tipicamente, essas misturas são uma combinação de ao menos um pano natural e ao menos um pano sintético, mas também pode incluir uma mistura de duas ou mais fibras naturais ou de duas ou mais fibras sintéticas. Os substratos de carpete podem ser tingidos, pigmentados, 20 impressos, ou crus. As fibras e fios nos substratos de carpete podem ser tingidos, pigmentados, impressos, ou crus. Os substratos de carpete podem ser escovados ou não escovados. Os substratos para os quis este é particularmente vantajoso para aplicar o polímero da presente invenção de forma a conferir propriedades de repelência incluem poliamida (tal como náilon) 25 poliéster, algodão, e misturas de poliéster e algodão. Os substratos de não tecido incluem, por exemplo, não tecidos de fiação contínua, tal como SONTARA disponível pela E. I. du Pont de Nemours and Company,

contínua (SPS).

As emulsões desta invenção são úteis em tornar a superfície de substrato repelente ao óleo e água. A repelência é durável após múltiplas lavagens. A presença de partículas auxilia no aumento da durabilidade ao longo de muitas (até cerca de 20) lavagens. As emulsões de polímero da presente invenção também têm a vantagem de fornecer tal repelência enquanto contêm grupos perfluoroalquila de cadeia curta que têm de cerca de 2 a cerca de 7 átomos de carbono. Dessa forma, os polímeros da presente invenção fornecem eficiência de flúor em comparação aos agentes de tratamento convencionais contendo perfluoroalquila de cadeia mais longa. As emulsões da presente invenção são vantajosas em que as mesmas podem ser usadas sob uma ampla variedade de condições de aplicação devido a sua estabilidade. Os substratos tratados da presente invenção são úteis em uma variedade de aplicações e produtos tais como vestuário, roupas de proteção, carpetes, estofados, mobílias e outros usos. As propriedades de superfície excelentes descritas acima ajudam a manter a limpeza de superfície e, portanto, podem permitir o uso prolongado.

MATERIAIS E MÉTODOS DE TESTE

Os seguintes procedimentos de teste foram usados nos Exemplos.

MÉTODO DE TESTE 1 - TRATAMENTO DE PANO

O pano tratado neste estudo foi 100% em peso Sarja de Algodão Branco disponível a partir da SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, Carolina do Sul 29732. O pano foi tratado com a dispersão aquosa do polímero em emulsão de 2 estágios com o uso de um processo de banho de impregnação convencional (imersão). A dispersão concentrada preparada das emulsões de polímero da invenção foi diluída com água deionizada para

final no banho para alcançar um percentual em peso de flúor conforme designado nos Exemplos. A concentração do fluoropolímero foi 5% em peso no banho de impregnação para os exemplos na presente invenção. Um agente umectante, INVADINE PBN, a agente de reticulação, KNITTEX FEL e um 5 agente de finalização têxtil , KNITTEX Catalisador MO. (todos disponíveis a partir da Huntsman, High Point, NC, EUA) foram também incluídos no banho a 0,5, 3,0 e 0,9 % em peso respectivamente. O pano foi impregnado no banho e o líquido em excesso removido por rolos de compressão. A captação a molhado foi por volta de 80% a 90% no substrato de algodão. A "captação a 10 molhado" é o peso da solução de banho do polímero em emulsão e aditivos aplicados ao pano, com base no peso seco do pano. O pano foi curado a aproximadamente 160 °C por 2 minutos e deixado em "repouso" após o tratamento e cura por cerca de 15 a cerca de 18 horas.

MÉTODO DE TESTE 2 - REPELÊNCIA À ÁGUA

15 A repelência à água de um substrato tratado foi medida de acordo com o Método DuPont Technical Laboratory conforme descrito no pacote de informações de Testes de Controle de Qualidade e Especificações Globais de TEFLON. O teste determina a resistência de um substrato tratado ao umedecimento por líquidos aquosos. Gotículas de 20 misturas de água e álcool de tensões de superfície variadas são colocadas no pano e a extensão do umedecimento de superfície é determinada visualmente. O teste fornece um índice bruto de uma resistência à mancha aquosa. Quanto maior a classificação de repelência à água, melhor a resistência que o substrato finalizado tem para manchas por substâncias 25 baseadas em água. A composição dos líquidos de teste padrão é mostrada na seguinte Tabela 2A. As classificações de incrementos de 0,5 são determinadas subtraindo-se um meio dos números na Tabela 1 para o

TABELA 2A. LÍQUIDOS DE TESTE PADRÃO

Classificação de Repelência à Água	% em Volume de Álcool Isopropílico	% em Volume de Água Destilada
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

MÉTODO DE TESTE 3 - REPELÊNCIA À ÁGUA – CLASSIFICAÇÃO DE ASPERSÃO

A repelência à água foi testada adicionalmente utilizando-se o método de teste de aspersão que é uma medida de repelência à água dinâmica. As amostras de pano tratado foram testadas para repelência à água seguindo o Método de teste padrão AATCC nº 22-1996, conduzido conforme segue: Uma amostra de pano, tratado com uma dispersão aquosa de polímero, conforme descrito anteriormente, foi condicionada por um mínimo de 4 horas a 23 °C + 65% de umidade relativa antes do teste. A amostra de pano foi fixada de forma segura em um bastidor de bordado de plástico/metal de tal modo que o pano era livre de rugas. O bastidor foi colocado no apoio de teste de modo que o pano estava voltado para cima. Então, 250 ml de água a 80 ± 2 °F (27 ± 1 °C) foi vertido no funil de teste permitindo que a água fosse aspergida na superfície do pano. Uma vez que a água correu através do funil, o bastidor foi batido contra a borda de um objeto sólido com o pano voltado para baixo, girado 180 graus e batido novamente. A superfície umedecida ou manchada foi comparada com os padrões AATCC encontrados no Manual Técnico AATCC.

repelência. 100 denotou nenhum umedecimento, 90 denotou o umedecimento leve (três pequenas manchas), 80 denotou o umedecimento representado por diversas (10) manchas nos pontos de aspersão, 70 denotou o umedecimento parcial da superfície de pano superior, 50 denotou o umedecimento da 5 superfície de pano superior inteira e 0 denotou o umedecimento completo a superfície de pano superior e inferior. A classificação de 15, 25, 35, 45, 55, 60, 65, 75 ou 85 indicou o desempenho intermediário entre as avaliações descritas 10 acima. Em geral um número maior indicou melhor repelência.

MÉTODO DE TESTE 4 - REPELÊNCIA A ÓLEO

As amostras de panos tratadas foram testadas para a repelência 10 a óleo por uma modificação do standard Método de teste padrão AATCC nº 118, conduzido conforme segue: Uma amostra de pano, tratada com uma dispersão aquosa de polímero, conforme descrito anteriormente, foi condicionada por um mínimo de 4 horas a 23 °C + 65% de umidade relativa 15 antes do teste. Uma série de líquidos orgânicos, identificada abaixo na Tabela 2, foi, então, aplicada gota a gota nas amostras de pano. Começando com o líquido de teste numerado menor (Classificação de Repelência nº 1), uma gotícula (aproximadamente 5 mm em diâmetro ou 0,05 ml de volume) foi colocada em cada uma das três localizações pelo menos 5 mm separadas. As 20 gotículas foram observadas por 30 segundos. Se, no final desse período, duas das três gotículas estiverem ainda em formato esférico sem nenhuma absorção por efeito capilar em volta das gotículas, três gotículas do próximo líquido de teste numerado mais alto foram colocadas em locais adjacentes e similarmente 25 observadas por 30 segundos. O procedimento foi continuado até que um dos líquidos de teste resultou em duas das três gotículas falhando em permanecerem esféricas para hemisféricas ou umedecimento ou absorção por efeito capilar ocorreu.

numerado mais alto para qual duas das três gotículas permaneceram esféricas para hemisféricas, sem absorção por efeito capilar por 30 segundos. Em geral, os panos tratados com uma classificação de 6 ou mais foram considerados bons a excelentes; Os panos com uma classificação de 5 ou mais foram 5 consideráveis aceitáveis; os panos tendo uma classificação de um ou maior podem ser usados em certas aplicações. As classificações de incrementos de 0,5 são determinadas subtraindo-se um meio dos números na Tabela 2B para o limite passando do próximo líquido.

TABELA 2B - LÍQUIDOS DE TESTE DE REPELÊNCIA A ÓLEO

Classificação de Repelência a Óleo	Solução de Teste
1	Óleo Mineral Purificado NUJOL
2	65/35 Nujol/n-hexadecano em volume a 21°C
3	n-hexadecano
4	n-tetradecano
5	n-dodecano
6	n-decano
7	n-octano
8	n-heptano

10 Nota: NUJOL é uma marca registrada da Plough, Inc., para um óleo mineral que tem uma viscosidade Saybolt de 360/390 s a 38 °C e uma gravidade específica de 0,880/0,900 g/cm³ a 15 °C.

MÉTODO DE TESTE 5 – DURABILIDADE DE LAVAGEM

As amostras de pano foram lavadas de acordo com o 15 procedimento de lavagem doméstica especificado de Padrão Internacional pra teste têxtil. As amostras de pano foram carregadas em um tambor horizontal, do tipo de carregamento frontal (Tipo A, WASCATOR FOM 71 MP-Lab) da máquina de lavar automática com uma carga de lastro para gerar uma carga seca total de 1,812 kg (4 lb). Um detergente comercial foi adicionado

programada com nível de água alto com água morna (105 °F, 41 °C), ciclo de lavagem normal de 15 minutos seguido por enxágue 2 vezes de 13 minutos e, então, centrifugação de 2 minutos. A amostra e o lastro foram lavados um número designado de vezes (5 HW para 5 lavagens, 20 HW para 20 lavagens, 5 etc.). Depois que a lavagem foi completada, as amostras de pano umedecidas foram secadas ao ar, então passadas com uma prensa plana a uma temperatura de superfície de 135 a 160 °C, 30 segundos em cada lado.

MATERIAIS

Os seguintes materiais foram usados nos Exemplos.

10 VP R825 (Silano, trimetoxioctil-, produto de hidrólise com sílica) é comercialmente disponível da Degussa, Düsseldorf, Alemanha, agora Evonik Industries, Essen, Alemanha.

15 ARMEEN DM 18D (N,N-Dimetiloctadecilamina) e ETHOQUAD 18/25 (Poli (oxi-1 ,2-etanodiil),a,a'-(metiloctadecilimino)di- 2,1-etanodiil] bis[cloreto]) são comercialmente disponível da Akzo Nobel, Chicago, III.

ETHAL TDA-5 (Polioxetileno éter tridecílico) é comercialmente disponível a partir da Ethox Chemicals, LLC, Greenville, SC.

20 VAZO 56 (Propanimidamida, 2,2'-(1,2-diazenodiil)bis[2-metil-, diidrocloreto] é comercialmente disponível a partir da E. I. du Pont de Nemours e Company, Wilmington, DE.

Cada um dos seguintes é comercialmente disponível a partir da Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI e pode ser denotado nos Exemplos pelas abreviações ou nomes indicados:

WAQE é Lauril sulfato de sódio,

25 2-EHMA é ácido 2-Metil-2-propenoico, 2-etilhexil éster ou 2- etilhexil metacrilato,

SMA é ácido 2-Propenoico, 2-metil-, éster octadecílico ou

7-EO MA é Poli(oxi-1 ,2-etanodiil), α -(2-metil-1 -oxo-2- propenil)- ω -hidroxi-) ou 7EO-metacrilato,

MAM é 2-Propenamida, N-(Hidroximetil)- ou N-metilol-metacrilamida

5 HEMA é ácido 2-Propenoico, 2-metil-, éster 2-hidroxietílico ou 2-hidroxietil metacrilato,

DDM é 1 -Dodecanotiol,

DPG é Dipropilenoglicol, e

PPG é Propilenoglicol.

10

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Uma composição de emulsão de polímero de primeiro estágio foi preparada pela dispersão através de partículas de óxido inorgânico hidrofobizadas de sonicação (0,40 g, VP R825) no ácido 2-metil-2-propenoico, 15 2-ethylhexil éster (12,20 g) em um bêquer de plástico. Água (14 g); ARMEEN DM 18 D (0,4 g); poli(oxi-1,2-etanodiil), α -(2-metil-1-oxo-2-propenil)- ω -hidroxi- (1,75 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)- (0,24 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); propilenoglicol (3,5 g); cloreto de sódio (0,07 g, 2% p/p em água); e ácido acético (0,2 g) foram, então, também adicionados ao bêquer de plástico e 20 sonificados para formar a pré-emulsão de estágio 1. Os conteúdos dos bêqueres foram transferidos para um frasco de fundo arredondado que foi equipado com um purga de nitrogênio, um agitador mecânico superior, uma placa de aquecimento e uma sonda de temperatura. Água (5 g) foi usada para enxaguar o bêquer e o enxágue de água foi, então, adicionado ao frasco de fundo arredondado. A pré-emulsão foi agitada e aspergida com nitrogênio por 30 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre VAZO-56 (0,09 g em 4,75 g de água). A temperatura foi, então, aumentada para 65 °C (149 °F) 25

formação da emulsão de estágio 1.

Posteriormente, uma pré-emulsão separada foi preparada em um bêquer de plástico sonificando-se uma mistura de: água deionizada (12,3 g); ETHAL TDA-5 (0,59 g); ETHOQUAD 18/25 (2,1 g, 20% de solução); 5 F(CF₂)₆CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂ (8,85 g, disponível a partir da E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE); poli(oxi-1,2-etanodiil), α -(2-metil-1-oxo-2-propenil)- ω -hidroxi-) (0,17 g); ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster octadecílico (2,1 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)- (0,2 g); ácido 2-propenoico, 2-metil-, 2-hidroxietil éster (0,09 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); e 10 dipropilenoglicol (2,5 g).

A pré-emulsão separada foi, então, adicionada ao frasco de fundo arredondado contendo a emulsão de estágio 1. A pré-emulsão foi, então, purificada com nitrogênio por 30 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre (0,05 g de VAZO-56 em 4,5 g de água). O frasco permaneceu a 15 65 °C por 4 horas adicionais após as quais foi resfriado a temperatura ambiente. O tensoativo de lauril sulfato de sódio (0,05 g) em água (15,0 g) foi, então, adicionado. Finalmente, a solução/mistura resultante foi filtrada por gravidade com o uso de um filtro de leite e diluída a 25% de sólidos. O produto continha 4,86 % de flúor. O produto foi, então, aplicado ao pano com o uso do 20 Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para repelência e durabilidade com o uso dos Métodos de teste 2 a 5. Os resultados estão na Tabela 3.

EXEMPLO COMPARATIVO A

O processo do Exemplo 1 foi repetido, com a exceção de que a 25 partícula não foi incluída na preparação da emulsão de primeiro estágio. O produto foi aplicado ao pano com o uso do Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para repelência e

Tabela 3.

EXEMPLO 2

Etileno (56 g) foi introduzido em uma autoclave carregado com CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)₂I (714 g) e d-(+)-limoneno (3,2 g) e o reator aquecido a 240 °C por 12 horas. O produto foi isolado por destilação a vácuo para fornecer CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂I. A mistura de CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂I (10 g, 0,02 mol) e N-metilformamida (8,9 ml, 0,15 mol) foi aquecida a 150 °C por 26 horas. A mistura foi resfriada a 100 °C, seguida pela adição de água para separar o éster cru. Álcool etílico (3 ml) e ácido p-tolueno sulfônico (0,09 g) foram adicionados e a mistura agitada a 70 °C por 0,25 hora. Formiato de etila e álcool etílico foram removidos por destilação para gerar um produto cru. O produto cru foi dissolvido em éter, lavado com 10 % em peso de sulfito de sódio aquoso, água e salmoura, por sua vez, e secado sobre sulfato de magnésio. A destilação forneceu o produto de álcool, CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂OH, (6,5 g, 83 % de rendimento): bp 94 a 95 °C a Hg a 2 mm (266 Pascals).

O álcool (400 g) e ciclohexano (308,6 g) previamente preparados foram adicionados a um frasco de fundo redondo equipado com uma barra de agitação, uma armadilha Dean-Stark e um funil de adição. Ácido p-toluenossulfônico monoidrato (9,2 g) e 4-metoxifenol (1,4 g) foram carregados separadamente ao frasco, enquanto o frasco estava sendo aquecido. Quando a temperatura alcançou 70 °C, o ácido metacrílico (130,4 g) foi adicionado gota a gota. Após todo o ácido metacrílico ser adicionado, o frasco foi isolado e a temperatura do frasco foi elevada a 85 °C. A reação foi monitorada por GC para a formação de CF₃(CF₂)₃CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂O-C(O)-C(CH₃)=CH₂ (PPVE-metacrilato). Uma vez que todo o álcool reagiu, o frasco foi resfriado a temperatura ambiente. A mistura foi, então, transferida para um funil de separação. O frasco foi enxaguado com éter etílico e a lavagem de éter etílico

lavada três vezes com bicarbonato de sódio (150 ml, 10% p/p de solução) e gelo e a camada aquosa foi removida cada vez. A mistura de reação foi, então, lavada com água deionizada (150 ml) e a camada aquosa foi removida. Uma parte alíquota da mistura de reação foi tomada e analisada por GC para garantir que todo o ácido metacrílico não reagido fosse removido durante as lavagens. A mistura de reação foi transferida para um frasco de fundo arredondado e sulfato de magnésio foi adicionado para secar a mistura de reação. A mistura de reação foi, então, filtrada e os sólidos filtrados foram lavados com éter etílico. A mistura de reação foi seca sobre $MgSO_4$, filtrada e concentrada em vácuo em um evaporador rotatório em alto vácuo para gerar um líquido (10,1 g). A análise por GC e NMR revelou que a mistura de reação era $CF_3(CF_2)_3CH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$.

Uma composição de emulsão de polímero de primeiro estágio foi preparada pela dispersão através de partículas de óxido inorgânico hidrofobizadas de sonicação (0,20 g, VP R825) no ácido 2-metil-2-propenoico, 2-etylhexil éster (12,20 g) em um bêquer de plástico. Água (14 g); ARMEEN DM 18 D (0,4 g); poli(oxi-1,2-etanodiil), α -(2-metil-1-oxo-2-propenil)- ω -hidroxi- (1,75 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)-(0,24 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); propilenoglicol (3,5 g), cloreto de sódio (0,07 g, 2% p/p em água), ácido acético (0,2 g) foram, então, também adicionados ao bêquer de plástico e sonificados para formar a pré-emulsão de estágio 1. Os conteúdos dos bêqueres foram transferidos para um frasco de fundo arredondado que foi equipado com um purga de nitrogênio, um agitador mecânico superior, uma placa de aquecimento e uma sonda de temperatura. Água (5 g) foi usada para enxaguar o bêquer e o enxágue de água foi, então, adicionado ao frasco de fundo arredondado. A pré-emulsão foi agitada e aspergida com nitrogênio por 30 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre VAZO-56 (0,09 g

mantida por 1 hora sob uma atmosfera de nitrogênio. Isso resultou na formação da emulsão de estágio 1.

Posteriormente, uma pré-emulsão separada foi preparada em um bêquer de plástico sonificando-se uma mistura de: água deionizada (12,3 g); 5 ETHAL TDA-5 (0,59 g); ETHOQUAD 18/25 (2,1 g, 20% de solução); F(CF₂)₄(CH₂CF₂)₂CH₂CH₂OC(O)-C(CH₃)=CH₂ (6,59 g, disponível a partir da E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE); poli(oxi-1,2- etanodiil), α-(2-metil-1-oxo-2-propenil)-ω-hidroxi-) (0,17 g); ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster octadecílico (2,1 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)- (0,2 g); ácido 2-10 propenoico, 2-metil-, 2-hidroxietil éster (0,09 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); e dipropilenoglicol (2,5 g). A pré-emulsão separada foi, então, adicionada ao frasco de fundo arredondado contendo a emulsão de estágio 1. A mistura foi, então, purificada com nitrogênio por 30 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre VAZO-56 (0,05 g em 4,5 g de água). O frasco permaneceu a 65 °C por 4 horas adicionais após as quais foi resfriado a 15 temperatura ambiente. O tensoativo de lauril sulfato de sódio (0,05 g) em água (15,0 g) foi, então, adicionado. Finalmente, a solução/mistura resultante foi filtrada por gravidade com o uso de um filtro de leite e diluída a 25% de sólidos. O produto continha 4,86 % de flúor. O produto foi aplicado ao pano com o uso 20 do Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para repelência e durabilidade com o uso dos Métodos de teste 2 a 5. Os resultados estão na Tabela 3.

EXEMPLO COMPARATIVO B

O processo do Exemplo 2 foi repetido, com a exceção de que a 25 partícula não foi incluída na preparação da emulsão de primeiro estágio. O produto foi, então, aplicado ao pano com o uso do Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para

estão na Tabela 3.

EXEMPLO 3

Um álcool de perfluoropropilvinil éter ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) foi preparado para o uso no Exemplo 3 conforme segue. Em uma caixa seca, uma garrafa Pirex de 500 ml foi carregada com dietileno glicol (175 ml, 99%, comercialmente disponível a partir da Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) e 80 ml de tetraidrofurano anidro. Hidreto de sódio (3.90 g) foi adicionado lentamente com agitação magnética até a finalização da evolução de hidrogênio. A garrafa tampada foi removida da caixa seca e a solução foi transferida para um tubo sacudidor de metal de 400 ml em um saco de luva preenchido com nitrogênio. O tubo sacudidor foi resfriado a uma temperatura interna de - 18 °C, a agitação foi iniciada e o perfluoropropilvinil éter (41 g) foi adicionado de um cilindro de metal. Permitiu-se que a mistura aquece-se a temperatura ambiente e foi sacudida por 20 horas. A mistura de reação foi combinada com uma reação duplicada executada em um tubo sacudidor de 400 ml separado. As misturas de reação combinadas foram adicionadas a 600 ml de água e essa mistura foi extraída com 3 x 200 ml de diéter etílico em um funil de separação. Os extratos de éter foram secados sobre MgSO_4 , filtrados e concentrados em vácuo em um evaporador rotatório para gerar um líquido (119,0 g) 1 H NMR em CD_3OD e a análise por cromatografia gasosa ambos mostraram uma quantidade pequena de dietileno glicol. Esse material foi dissolvido em 150 ml de diéter etílico e extraído com água (3 x 150 ml) em um funil de separação. A camada de éter foi secada sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada em vácuo em um evaporador rotatório a um alto vácuo para gerar $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99,1 g)

O álcool de perfluoropropilvinil éter, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, (400 g) e ciclohexano (308,6 g) foram adicionados a um frasco de

Stark e um funil de adição. Ácido p-toluenossulfônico monoidrato (9,2 g) e 4-metoxifenol (1,4 g) foram carregados separadamente ao frasco, enquanto o frasco estava sendo aquecido. Quando a temperatura alcançou 70 °C, o ácido metacrílico (130,4 g) foi adicionado gota a gota. Após todo o ácido metacrílico ser adicionado, o frasco foi isolado e a temperatura do frasco foi elevada a 85 °C. A reação foi monitorada por GC para a formação de metacrilato de perfluoropropilvinil éter. Uma vez que todo o álcool de perfluoropropilvinil éter reagiu, o frasco foi resfriado a temperatura ambiente. A mistura foi, então, transferida para um funil de separação. O frasco foi enxaguado com éter etílico e a lavagem de éter etílico foi, então, adicionada à mistura no funil de separação. A mistura de reação foi lavada três vezes com bicarbonato de sódio (150 ml, 10% p/p de solução) e gelo e a camada aquosa foi removida cada vez. A mistura de reação foi, então, lavada com água deionizada (150 ml) e a camada aquosa foi removida. Uma parte alíquota da mistura de reação foi tomada e analisada por GC para garantir que todo o ácido metacrílico não reagido fosse removido durante as lavagens. A mistura de reação foi transferida para um frasco de fundo arredondado e sulfato de magnésio foi adicionado para secar a mistura de reação. A mistura de reação foi, então, filtrada e os sólidos filtrados foram lavados com éter etílico. A mistura de reação foi secada sobre MgSO₄, filtrada e concentrada em vácuo em um evaporador rotatório a um alto vácuo para gerar um líquido (10,1 g). A análise por GC revelou que a mistura de reação era CF₃(CF₂)₂OCHFCF₂CH₂CH₂O-C(O)-C(CH₃)=CH₂.

Uma composição de emulsão de polímero de primeiro estágio foi preparada pela dispersão através de partículas de óxido inorgânico hidrofobizadas de sonicação (0,20 g, VP R825) no ácido 2-metil-2-propenoico, 2-etylhexil éster (12,20 g) em um bêquer de plástico. Água (14 g); ARMEEN DM

(1,75 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)-(0,24 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); propilenoglicol (3,5 g), cloreto de sódio (0,07 g, 2% p/p em água), ácido acético (0,2 g) foram, então, também adicionados ao béquer de plástico e sonificados para formar a pré-emulsão de estágio 1. Os conteúdos dos bêqueres foram 5 transferidos para um frasco de fundo arredondado que foi equipado com um purga de nitrogênio, um agitador mecânico superior, uma placa de aquecimento e uma sonda de temperatura. Água (5 g) foi usada para enxaguar o bêquer e o enxágue de água foi, então, adicionado ao frasco de fundo arredondado. A pré-emulsão foi agitada e aspergida com nitrogênio por 30 10 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre VAZO-56 (0,09 g em 4,75 g de água). A temperatura foi, então, aumentada para 65 °C (149 °F) e mantida por 1 hora sob uma atmosfera de nitrogênio. Isso resultou na formação 15 da emulsão de estágio 1.

Posteriormente, uma pré-emulsão separada foi preparada em um bêquer de plástico sonificando-se uma mistura de: água deionizada (12,3 g); 20 ETHAL TDA-5 (0,59 g); ETHOQUAD 18/25 (2,1 g, 20% de solução); $F(CF_2)_3OCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ (6,59 g); poli(oxi-1,2- etanodiil), α - (2-metil-1-oxo-2-propenil)- ω -hidroxi-) (0,17 g); ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster octadecílico (2,1 g); 2-propenamida, N-(hidroximetil)- (0,2 g); ácido 2- 25 propenoico, 2-metil-, 2-hidroxietil éster (0,09 g); 1-dodecanotiol (0,05 g); e dipropilenoglicol (2,5 g). A pré-emulsão separada foi, então, adicionada ao frasco de fundo arredondado contendo a emulsão de estágio 1. A mistura foi, então, purificada com nitrogênio por 30 minutos seguida pela adição de um iniciador de radical livre (0,05 g de VAZO-56 em 4,5 g de água). O frasco permaneceu a 65 °C por 4 horas adicionais após as quais foi resfriado a 25 temperatura ambiente. O tensoativo de lauril sulfato de sódio (0,05 g) em água (15,0 g) foi, então, adicionado. Finalmente, a solução/mistura resultante foi

O produto continha 4,6 % de flúor. O produto foi aplicado ao pano com o uso do Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para repelência e durabilidade com o uso dos Métodos de teste 2 a 5. Os resultados estão na Tabela 3.

5

EXEMPLO COMPARATIVO C

O processo do Exemplo 3 foi repetido, com a exceção de que a partícula não foi incluída na preparação da emulsão de primeiro estágio. O produto foi aplicado ao pano com o uso do Método de teste 1 para alcançar 1900 microgramas por grama de flúor no pano e foi testado para repelência e 10 durabilidade com o uso dos Métodos de teste 2 a 5. Os resultados estão na Tabela 3.

EXEMPLO 4

O produto do Exemplo 1 foi aplicado ao pano com o uso do Método de teste 1, Mas a um nível de 3% em peso no banho de impregnação 15 para fornecer 140 microgramas por grama de flúor no pano e o pano foi testado para repelência e durabilidade com o uso dos Métodos de teste 2 a 5. Os resultados estão na Tabela 3.

EXEMPLO COMPARATIVO D

O Exemplo Comparativo D era um copolímero baseado em 20 metacrilato fluorado comercialmente disponível contendo uma mistura de homólogos de grupos perfluoroalquila que tem de 6 a 14 carbonos. A mistura típica compreendia o seguinte: 6 carbonos, 27% a 37%; 8 carbonos, 28% a 32%; 10 carbonos, 14% a 20%; 12 carbonos, 8% a 13%; 14 carbonos, 3% a 6%. O produto continha 10 % de flúor. O Exemplo Comparativo E foi aplicado 25 ao pano com o uso do Método de teste 1, mas a um nível de 3% em peso no banho de impregnação para fornecer 2375 microgramas por grama de flúor no pano e o pano foi testado para repelência e durabilidade com o uso dos

TABELA 4 – RESULTADOS DE TESTE PARA REPELÊNCIA A ÓLEO, ÁGUA E ASPERSÃO.

Exemplo	μg/g de F no Pano	Repelência a Óleo				Repelência à Água				Repelência à Água Dinâmica (Aspersão)			
		Inicial	5HW	10 HW	20 HW	Inicial	5HW	10 HW	20 HW	Inicial	5HW	10 HW	20 HW
1	1900	6	6	6	5	12	12	11	10	85	80	75	70
Comparativo A	1900	3	2	2	2	8	8	7	6	70	70	70	50
2	1900	5	5	5	4	11	10	9	8	70	60	60	50
Comparativo B	1900	4	4	3	1	5	5	5	5	70	60	60	50
3	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	70	60	60	50
Comparativo C	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	60	60	60	50
4	1140	6	6		6	12	12		11	100	85		60
Comparativo D	2375	6	6		3	10	9		7	100	85		70

As composições que contêm polímeros de 2 estágios contendo partículas hidrofobizadas desta invenção mostram repelência a óleo, água e/ou aspersão comparável ou melhorada quando comparadas a essas que não contêm as partículas hidrofobizadas conforme mostrado na Tabela 4. O Exemplo 1 melhorou a repelência a óleo, água e aspersão para 0 (inicial), 5, 10, e 20 HW (lavagens domésticas) em comparação ao Exemplo Comparativo A que não contém partícula a carregamentos de flúor iguais. O Exemplo 2 teve uma melhora de repelência a óleo e repelência à água e repelência à água dinâmica equivalente para 0 (inicial) e 5 HW e uma melhora maior a 10 e 20 HW em comparação ao Exemplo Comparativo B que não contém partícula a carregamentos de flúor iguais. Exemplo 3 teve repelência a óleo, água e aspersão equivalente para 5, 10, e 20 HW (lavagens domésticas) em

comparação ao Exemplo Comparativo C que não contém partícula a carregamentos de flúor iguais.

O Exemplo Comparativo D era um produto baseado metacrilato em comercialmente disponível que não contém partículas e que tem uma mistura de grupos perfluoroalquila de diferentes comprimentos de cadeia de carbono que variam de 6 a 14 carbonos. O conteúdo total flúor do Exemplo Comparativo D foi 10%, versus 4,8% para os Exemplos da invenção. O Exemplo 4 foi aplicado ao pano a um nível de 1140 microgramas por grama flúor, enquanto o Exemplo Comparativo D foi aplicado ao pano a um nível de 2375 microgramas por grama de flúor. Apesar do Exemplo 4 ter menos que metade do conteúdo de flúor do Exemplo Comparativo D, o Exemplo 4 forneceu repelência à água e repelência a óleo superior e repelência à água dinâmica comparável. Isso demonstrou que os polímeros da presente invenção fornecem os mesmos efeitos de superfície ou efeitos superiores com menos flúor dessa forma fornecendo eficiência de flúor em comparação aos agentes de tratamento convencionais.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 A) um primeiro polímero que compreende, em uma base livre de água,

(a) de cerca de 0,1% a cerca de 1,0% em peso de nanopartículas hidrofobizadas;

(b) de cerca de 89% a cerca de 99,8% em peso de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila C₁ a C₁₈ linear, ramificado, ou cíclico;

10 (c) de cerca de 0,1% a cerca de 10,0% em peso de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros de fórmula (I)

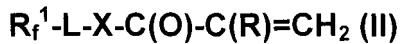


em que R é hidrogênio, alquila C₁-C₄, ou -C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou -CH₃;

15 em que o dito primeiro polímero está em contato com

B) um segundo polímero que compreende, em uma base livre de água,

(d) de cerca de 70% a cerca de 90% em peso de monômero fluorado de fórmula (II)

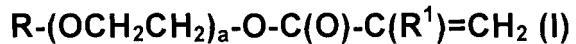


20 em que R_f¹ é um radical alquila monovalente, parcial ou totalmente fluorado, linear ou ramificado, que tem de 2 a cerca de 7 átomos de carbono; opcionalmente interrompido por 1 a cerca de 6 átomos catenários de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono para átomos de oxigênio é de pelo menos 2:1 e nenhum dos átomos de oxigênio estão ligados entre si;

25 L é uma ligação ou um grupo de ligação bivalente linear ou

ligação interrompeu opcionalmente de 1 a cerca de 4 hetero-radicais selecionados a partir do grupo que consiste em -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, e -N(R⁶)C(O)- em que R⁶ é H ou alquila C₁ a C₆, e o dito grupo de ligação opcionalmente substituído por CH₂Cl;

- 5 X é -O-, -N(R)-, ou -S-, em que R é H ou CH₃;
- (e) de cerca de 10% a 30% em peso de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila C₁ a C₁₈ linear, ramificado ou cíclico; e
- (f) de cerca de 0,1 % a cerca de 10% em peso de um ou mais monômeros selecionados a partir do grupo que consiste em N-metilol-metacrilamida e monômeros de fórmula (I)

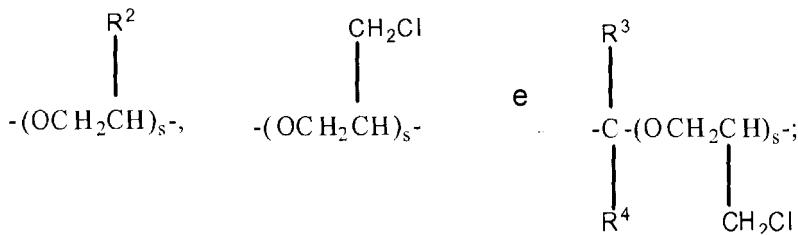


- em que R é hidrogênio, alquila C₁-C₄, ou -C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou -CH₃;
- desde que o primeiro polímero compreenda de cerca de 20% a cerca de 75 % em peso da composição polimérica.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R_f¹ é F(CF₂)_n, F(CF₂)_n(CH₂)_x[(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q]_m, F(CF₂)_nO(CF₂)_n, F(CF₂)_nOCFHCF₂, ou F(CF₂)_n[OCF₂CF(CF₃)]_p[OCF₂CF₂]_q, em que n é de 1 a cerca de 6; x é de 1 a cerca de 6; e cada um entre p, q, e m é independentemente de 1 a cerca de 3.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que L é uma ligação, R⁵, R⁶-A, A, ou óxido de etileno, em que:

- 25 A é alquila C₁-C₆ e R⁵ é um radical bivalente selecionado a partir do grupo que consiste em -S(CH₂)_u-,



u é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 4;

s é um número inteiro de 1 a cerca de 50; e

cada um dentre R^2 , R^3 , e R^4 é independentemente hidrogênio ou

5 um grupo alquila contendo de 1 a cerca de 6 átomos de carbono.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que a fórmula (II) é selecionada a partir do grupo que consiste em $F(CF_2)_n(CH_2)_tX-C(O)-C(R)=CH_2$, $F(CF_2)_n(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^5)_rX$
 $-C(O)-C(R)=CH_2$, $F(CF_2)_nO(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m(R^5)_rX-C(O)-C(R)=CH_2$,

10 $F(CF_2)_n(CF_2)_nCH_2(C_2H_{2t})X-C(O)-C(R)=CH_2$, $F(CF_2)_n-OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_vX-C$
 $(O)-C(R)=CH_2$

em que:

t é um número inteiro de 1 a 10;

n é um número inteiro de cerca de 1 a 6;

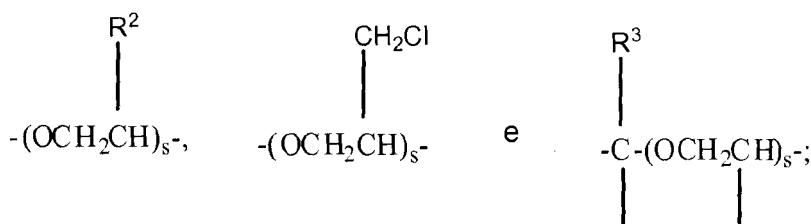
15 cada um dentre p, q, e m é independentemente um número inteiro de 1 a 3;

x é um número inteiro de 1 a 6

r é 0 ou 1;

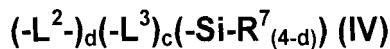
X é -O-, -NH- ou -S-;

20 R^5 é um radical bivalente selecionado a partir do grupo que consiste em $-S(CH_2)_u-$,



u é um número inteiro de 2 a 4;
 s é um número inteiro de 1 a 50;
 v é um número inteiro de 2 a 4;
 cada um dentre R², R³, e R⁴ é independentemente hidrogênio ou
 5 um grupo alquila contendo de 1 a 6 átomos de carbono.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as nanopartículas são uma partícula de óxido inorgânico com superfície modificada que compreende um óxido de átomos M selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em Si, Ti, Zn, 10 Zr, Mn, Al, e combinações dos mesmos; pelo menos uma partícula tem uma superfície ligada de maneira covalente a pelo menos um grupo representado pela fórmula (IV)



em que:

L² representa um oxigênio ligado de maneira covalente a M; e 15 cada L³ é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em H, uma alquila C₁-C₂, e OH; d e c são números inteiros tal que: d é maior ou igual a 1, c é maior ou igual a 0, e a soma (d+c) é menor ou igual a 3; e

R⁷ é um grupo alquila linear, ramificado ou cíclico contendo de 1 a 18 átomos de carbono.

20. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as nanopartículas hidrofobizadas têm um tamanho médio de partícula de cerca de 10 a cerca de 500 nm.

25. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o segundo polímero compreende ainda, pelo menos um tensoativo.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,

como um núcleo completa ou parcialmente circundado pelo segundo polímero como uma cobertura.

9. MÉTODO PARA PROPORCIONAR REPELÊNCIA A ÓLEO, REPELÊNCIA À ÁGUA, E REPELÊNCIA DINÂMICA À ÁGUA, em 5 relação a um substrato, caracterizado pelo fato de que compreende colocar o substrato em contato com uma composição polimérica, conforme definida na reivindicação 1.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o substrato, após contato com o polímero, tem um teor de flúor 10 de cerca de 0,05% a cerca de 0,5% em peso.

11. SUBSTRATO, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato fibroso que foi tratado com o método, conforme definido na reivindicação 9.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO PARA PROPORCIONAR
REPELÊNCIA A ÓLEO, REPELÊNCIA À ÁGUA, E REPELÊNCIA DINÂMICA
À ÁGUA E SUBSTRATO”**

5 A presente invenção está relacionada a uma composição polimérica que compreende A) um primeiro polímero que compreende (a) nanopartícula hidrofobizada; (b) metacrilato de alquila linear, ramificado ou cíclico C₁ a C₁₈; (c) N-metilol-metacrilamida ou um monômero de fórmula (I): R (OCH₂CH₂)_a-O-C(O) C(R¹)=CH₂ (I) em que R é hidrogênio, alquila C₁-C₄, ou -

10 C(O)-C(R¹)=CH₂, e R¹ é H ou -CH₃; em que o dito primeiro polímero está em contato com B) um segundo polímero que compreende (d) um monômero fluorado de fórmula (II): R_f¹-L-X-C(O)-C(R)=CH₂ (II) em que R_f¹ é um radical alquila monovalente, linear ou ramificado, parcial ou totalmente fluorado que tem de 2 a cerca de 100 átomos de carbono; interrompido opcionalmente por 1

15 a cerca de 50 átomos de oxigênio; em que a razão de átomos de carbono em relação aos átomos de oxigênio é de pelo menos 2:1 e os átomos de oxigênio não são ligados entre si; L é uma ligação ou um grupo de ligação bivalente linear ou ramificado que tem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, em que dito grupo de ligação foi interrompido opcionalmente por 1 a cerca de 4 hetero

20 radicais selecionados do grupo que consiste em O, NR⁶, S, SO-, SO₂, e -N(R⁶)C(O)- em que R⁶ é H ou alquila C₁ a C₆, e em que o dito grupo de ligação é substituído opcionalmente por CH₂Cl; X é -O-, N(R)-, ou -S-, em que R é H ou CH₃; (e) um monômero conforme descrito em (b) acima; e (f) um monômero conforme descrito em (c) acima; desde que o primeiro polímero compreenda

25 de cerca de 50% a cerca de 70 % em peso da composição polimérica, e seu uso para fornecer repelência a óleo, repelência à água, e repelência dinâmica à água aos substratos.