



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 345 272**

(51) Int. Cl.:

C08F 283/12 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

D06M 15/19 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06746356 .2**

(96) Fecha de presentación : **08.05.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1899392**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

(54) Título: **Fluorosilicona y agentes de tratamiento superficial que contienen flúor y silicio.**

(30) Prioridad: **09.05.2005 US 679150 P**
25.08.2005 US 711335 P

(73) Titular/es: **DAIKIN INDUSTRIES, Ltd.**
Umeda Center Building
4-12, Nakazaki-Nishi 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP
DOW CORNING CORPORATION

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2010

(72) Inventor/es: **Yamamoto, Ikuo;**
Minami, Shinichi;
Masutani, Tetsuya;
Hupfield, Peter, C. y
Surgenor, Avril, E.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2010

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 345 272 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fluorosilicona y agentes de tratamiento superficial que contienen flúor y silicio.

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud tiene prioridades respecto a las Solicitudes de Estados Unidos Nº 60/679.150 y 60/711.335, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia.

10 Campo técnico

La invención se refiere a un producto de reacción de fluorosilicona de un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto y un monómero que contiene flúor, y a métodos para preparar la fluorosilicona. Los productos de fluorosilicona son adecuados para aplicarlos a sustratos tales como telas, particularmente tejidos, para conferir propiedades de repelencia de aceite (oleofobicidad) a la tela.

El producto de reacción de fluorosilicona (es decir, un polímero que contiene flúor y silicio) es útil para un agente de tratamiento superficial que confiere una excelente repelencia de agua, repelencia de aceite, resistencia a manchas y sensación a un sustrato, tal como una tela.

20 Antecedentes de la técnica

Los polímeros de fluorocarbono se usan extensivamente en la industria textil para conferir oleofobicidad/repelencia de aceite a un tejido. Por ejemplo, el documento US-A-5247008 describe agentes de acabado para telas, piel, papel y sustratos minerales, que son dispersiones acuosas de un copolímero de un acrilato o metacrilato de perfluoroalquilo, un acrilato o metacrilato de alquilo y un acrilato o metacrilato de aminoalquilo.

El documento US-A-5068295 describe un repelente de agua y aceite que comprende un copolímero de un acrilato o metacrilato de perfluoroalquilo, un pliorganosiloxano que contiene un grupo vinilo y un monómero de vinilo que contiene un isocianato o grupo isocianato bloqueado.

Los documentos US-A-658620 y US-A-5883185 describen una composición de tratamiento para telas, para hacerla repelentes del agua y aceite, obtenida por co-hidrólisis y condensación de (A) un alcoxisilano que lleva alquilo fluorado, (B) un alcoxisilano que lleva amino y (C) un poliorganosiloxano que lleva alcoxisililo.

El documento US-A-5536304 describe la aplicación de una mezcla de un polidimetilsiloxano terminado en anhídrido succínico y un poli(fluoroalquil metacrilato) a algodón para dar un tejido con repelencia de aceite.

El documento US-A-6472019 describe tratar una tela con un agente repelente de agua y aceite que comprende un polímero que contiene flúor y un compuesto de ácido graso sulfatado, y los documentos WO 2004/069935 y WO 2004/069955 describen un polímero que contiene flúor suministrado como una dispersión acuosa para el tratamiento de telas.

Una de las desventajas principales de los acabados tópicos preparados con polímeros de fluorocarbono es que confieren una sensación áspera a la superficie del tejido. Hay una necesidad de agentes de tratamiento de telas que confieran oleofobicidad y repelencia de aceite a los tejidos, sin conferir una sensación áspera a la superficie del tejido y, preferiblemente, mientras que al mismo tiempo confieren una mejora en la sensación, comparado con el tejido sin tratar.

Hasta ahora, para dar repelencia tanto de agua como de aceite y suavidad a un sustrato tal como una tela, una composición repelente de agua y aceite que comprende un grupo perfluoroalquilo, que da repelencia de agua y aceite, y un compuesto de silicona, que da suavidad, se ha usado ampliamente. Véanse, por favor, por ejemplo, los documentos JP-A-58-42682, JP-A-60-190408, JP-A-63-075082, JP-A-09-143877, y USP4070152.

Existe, por ejemplo, un método para usar un copolímero de un monómero de acrilato que contiene flúor y un monómero de acrilato de silicona para el mismo propósito (por ejemplo, documentos JP-A-02-214791 y JP-A-03-231986). Este método, sin embargo, tiene el problema de que se reduce la repelencia de agua y aceite.

A propósito, el polímero de fluoroacrilato usado como el agente de tratamiento superficial convencional necesita al menos 8 átomos de carbono en el grupo fluoroalquilo para dar una repelencia de agua y aceite suficiente. Como dicho polímero de fluoroacrilato tiene una alta hidrofobicidad, en el caso de la polimerización en emulsión, es necesario que la cantidad de emulsionante usado sea grande, el problema de que el tipo de emulsionante está limitado y la necesidad de que un adyuvante de disolvente debería usarse debido a una mala compatibilidad con otro monómero sin flúor. En el caso de una polimerización en solución, se da el problema de que la solubilidad en el disolvente de polimerización disminuye por la misma razón.

Los resultados de un estudio reciente (Informe de la EPA "PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS

SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>) y similares aclaran que un PFOA (ácido perfluorooctanoico) tiene un riesgo potencial de carga medioambiental. La EPA (Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos) anunció el 14 de abril de 2003 que la EPA intensificaba la investigación científica.

- 5 Por otro lado, el Registro Federal (FR Vol. 68, Nº 73/16 de abril de 2003 [FRL-2303-8]) (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), EPA Environmental News para publicación en abril de 2003 (lunes) "EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>), y EPA OPPT FACT SHEET 14 de abril de 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) anunció que un "telómero" fluorado puede metabolizarse o descomponerse a PFOA. Se anunció también que el telómero se
- 10 usa en un gran número de productos comerciales, incluyendo espumas contrafuego, productos para higiene y productos de limpieza, así como para el recubrimiento resistente a manchas, suciedad y grasa sobre alfombras, telas, papel y piel.

- 15 El documento EP 1 217 119 A1 describe el producto de reacción obtenido por co-hidrólisis y condensación de (A) un alcoxisilano que lleva alquilo fluorado, (B) un alcoxisilano que lleva amino y (C) un poliorganosiloxano que lleva un alcoxisililo, para proporcionar una composición de tratamiento repelente de agua/aceite, soluble en agua, que confiere repelencia de agua, suavidad y tacto a las telas.

- 20 Diversos resultados de investigaciones recientes indican que, en vista del tratamiento práctico de las fibras con el agente de tratamiento superficial (particularmente, el agente repelente de agua y aceite), la propiedad superficial importante no es un ángulo de contacto estático, sino un ángulo de contacto dinámico, particularmente un ángulo de contacto inverso. Es decir, el ángulo de contacto en avance del agua no depende del número de carbonos de la cadena secundaria de fluoroalquilo, sino del ángulo de contacto inverso del agua en el caso de que un número de carbonos de, como máximo, 7, que es notablemente bajo, comparado con el caso de que el número de carbonos sea de al menos 8.
- 25 Correspondientemente a esto, un análisis por rayos X muestra que la cadena secundaria cristaliza cuando el número de carbonos de la cadena secundaria es al menos 7. Se sabe que la repelencia de agua real tiene una relación con la cristalización de la cadena secundaria y que la movilidad de las moléculas del agente de tratamiento superficial es un factor importante para la expresión de los rendimientos actuales (por ejemplo, MAEKAWA takashige, FINE CHEMICAL, Vol. 23, Nº 6, página 12 (1994)). Por consiguiente, se cree que el polímero de acrilato que tiene un bajo número de carbono del grupo fluoroalquilo en la cadena secundaria, que es como máximo 7 (particularmente como máximo 6) tiene una baja cristalinidad, de manera que el polímero no puede satisfacer los rendimientos reales (particularmente repelencia de agua).

- 30 Hasta ahora, se sabe que el polímero de acrilato que contiene flúor que tiene una posición alfa sustituida con flúor, cloro o similares tiene una buena adhesión a un sustrato, forma una película que tiene una gran resistencia y confiere una buena repelencia al agua y aceite (documentos JP-A-63-90588, JP-A-63-99285 y JP-A-01-315471). Estas publicaciones muestran también que el número de carbonos del grupo fluoroalquilo usado en los ejemplos de trabajo es al menos 8, y estas publicaciones no hablan del uso de monómero de acrilato que tiene un grupo fluoroalquilo, que tiene como máximo 6 átomos de carbono.

- 40 Se propone el uso de un polímero de acrilato que contiene flúor que tiene el grupo fluoroalquilo con, como máximo, 4 átomos de carbono, y en el que la posición alfa está sustituida con flúor, cloro o similares (por ejemplo, el documento WO2004-096939). Puesto que la película de polímero, sin embargo, es fuerte, la sensación de la tela tratada se deteriora problemáticamente.

- 45 Un método para añadir un polímero de silicona o de copolimerizar un monómero que contiene silicio se propone para el grupo fluoroalquil alquilo que tiene, como máximo, 4 átomos de carbono para dar tanto una buena repelencia de agua y aceite como una sensación (por ejemplo, documento WO2004-108855). El aumento del contenido de polímero de silicona, sin embargo, disminuye problemáticamente la repelencia de agua y aceite.

50 Problemas a resolver por la invención

- Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente repelente de agua y aceite que comprende un polímero de acrilato que contiene flúor que confiere una excelente repelencia de agua y aceite y resistencia a manchas a un sustrato, cuando el sustrato se trata con el agente repelente de agua y aceite.

Sumario de la invención

- Los presentes inventores descubrieron que el objeto mencionado anteriormente puede conseguirse mediante un polímero que se forma a partir de un monómero que comprende un monómero que contiene flúor y que se polimeriza en presencia de un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto.

- La presente invención proporciona un polímero que contiene flúor que comprende unidades de repetición derivadas de un monómero que comprende un monómero que contiene flúor, en el que el polímero que contiene flúor tiene un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto que posee un resto de silicona.

- La presente invención proporciona también un método para producir un polímero que contiene flúor que comprende unidades de repetición derivadas de un monómero que comprende un monómero que contiene flúor, comprendiendo

ES 2 345 272 T3

el método polimerizar el monómero en presencia de un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto para dar el polímero que contiene flúor.

Esta invención proporciona un polímero que contiene flúor que comprende unidades de repetición derivadas de:

(A) un monómero que comprende:

(a) Un monómero que contiene flúor de la fórmula:

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})\text{COOYRf.}$$

en la que

X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno,

Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente y

Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, y

(B) un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto.

La presente invención proporciona también un método para producir un polímero que contiene flúor que comprende polymerizar:

(A) un monómero que comprende:

(a) un monómero que contiene flúor de la fórmula:

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})\text{COOYRf.}$$

en la que

X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno.

Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente, y

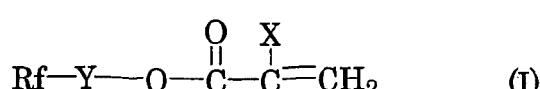
Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono,

en presencia de:

(B) un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto.

El polímero que contiene flúor (es decir, un producto de fluorosilicona) de la presente invención es útil para proporcionar propiedades de repelencia de aceite a diversas superficies. Cuando se tratan telas, la fluorosilicona de la presente invención puede proporcionar también una sensación manual más suave que los tratamientos con repelente de aceite basados en fluorocarbono convencionales.

El monómero que contiene flúor (*a*) es, preferiblemente, un compuesto de la fórmula:



en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo CFX^1X^2 (en la que X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo)), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido, Y es un enlace directo, un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$ (en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$ (en la que Y^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo), Rf es grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, cuando se trata un sustrato, el agente repelente de agua y aceite que comprende el polímero de acrilato que contiene flúor puede conferir una excelente repelencia de agua y aceite, y resistencia a manchas al sustrato. Cuando el sustrato es una tela, la tela tratada tiene una buena sensación.

Modo para realizar la invención

En la presente invención, el monómero (A) que forma el polímero que contiene flúor comprende:

- 10 (a) un monómero que contiene flúor,
- (b) opcionalmente presente, un monómero sin flúor distinto de un monómero reticulable, y
- 15 (c) opcionalmente presente, un monómero reticulable.

El polímero que contiene flúor puede ser un homopolímero formado a partir de un monómero o copolímero formado a partir de al menos dos monómeros.

- 20 El homopolímero tiene las unidades de repetición derivadas del monómero que contiene flúor (a). El copolímero puede tener las unidades de repetición derivadas de al menos dos monómeros que contienen flúor (a) o puede tener, además de las unidades de repetición derivadas del monómero que contiene flúor (a), las unidades de repetición derivadas del monómero (b) y, opcionalmente, el monómero reticulable (c).
- 25 El polímero que contiene flúor puede prepararse por polimerización del monómero (A) en presencia del organopolisiloxano con funcionalidad mercapto (B).

El polímero que contiene flúor que constituye el agente de tratamiento superficial de la presente invención comprende

- 30 (a) el monómero que contiene flúor, y
- opcionalmente, (b) el monómero sin flúor distinto del monómero reticulable, y
- 35 (c) el monómero reticulable.

(A) Monómero

- 40 (a) *Monómero que contiene flúor*

El componente (a) de la presente invención es un monómero que contiene flúor de la fórmula:



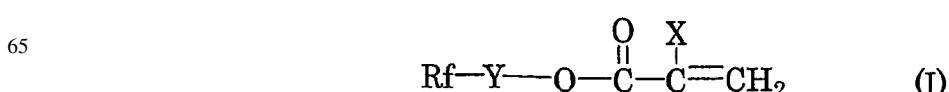
45 donde

Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono,

- 50 X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno, y

Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente. Y puede ser, por ejemplo, un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo de la fórmula $-(\text{CH}_2)_x-$ donde x es de 1 a 10, un grupo de la fórmula $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2-$ o de la fórmula $-\text{CON}(\text{R}^1)\text{R}^2-$, donde R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y R² es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-$, donde R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como formilo o acetilo, o un grupo de la fórmula $-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ donde Ar es un grupo arílico, que opcionalmente tiene un sustituyente. X puede ser, por ejemplo, H, Me (grupo metilo), cloro, bromo, yodo, flúor, CN, CF³.

El monómero que contiene flúor (a) es, preferiblemente, un compuesto de la fórmula:



ES 2 345 272 T3

en la que

- X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo), un grupo CFX¹
 5 X² (en la que X¹ y X² es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido,

- Y es un enlace directo, un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático
 10 que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

un grupo -CH₂CH₂N(R¹)SO₂⁻ (en la que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono) o

- 15 un grupo -CH₂CH(OY¹)CH₂⁻ (en la que Y¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo), Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

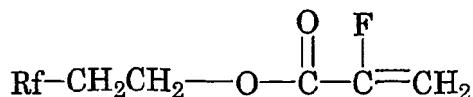
- La posición alfa del monómero que contiene flúor puede estar sustituida con un átomo de halógeno o similar. Por consiguiente, en la fórmula (I), X puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 21 átomos de carbono,
 20 un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX¹ X² (en la que X¹ y X²
 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o
 no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

- En la fórmula (I), el grupo Rf es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo. El número de carbonos del grupo Rf
 25 es de 1 a 21, por ejemplo, de 1 a 6, particularmente de 1 a 5, especialmente de 1 a 4.

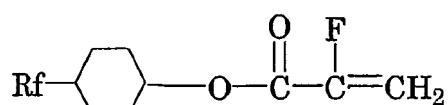
- Y es preferiblemente un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático, o un grupo
 30 cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo -CH₂CH₂N(R¹)SO₂⁻ (R¹ es un grupo alquilo que tiene
 de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo -CH₂CH(OY¹)CH₂⁻ (Y¹ es átomo de hidrógeno o un grupo acetilo). El grupo
 alifático es preferiblemente un grupo alquíleno (particularmente el número de carbono es de 1 a 4, por ejemplo, 1 ó
 2). El grupo aromático y el grupo cicloalifático pueden estar sustituidos o no sustituidos.

Los ejemplos del monómero que contiene flúor (a) son los siguientes:

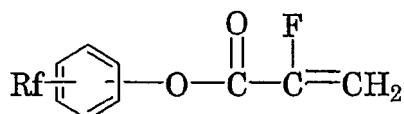
35



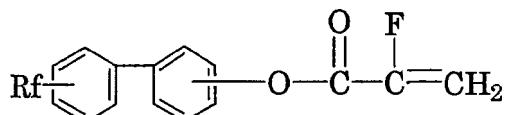
40



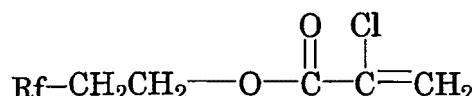
45



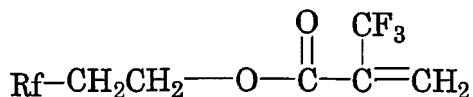
50



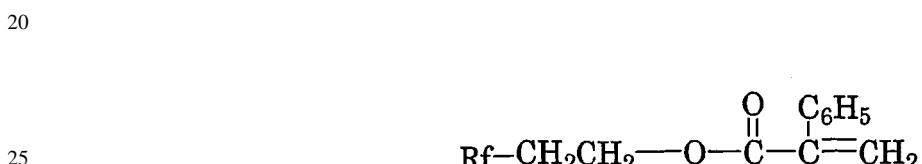
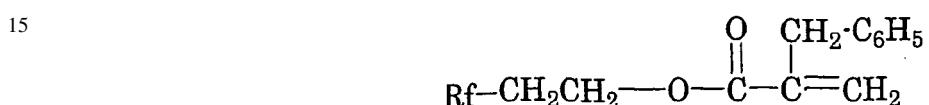
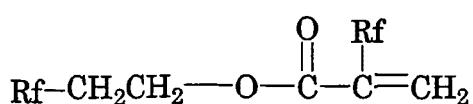
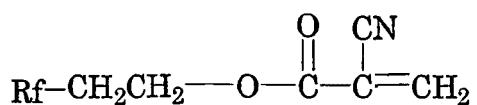
55



60

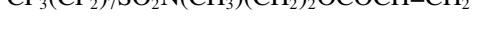
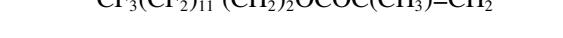
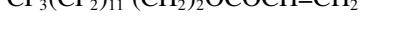
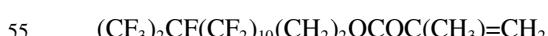
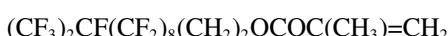
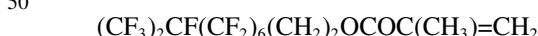
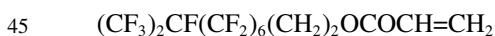
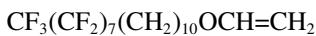
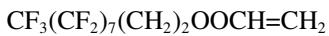


65



en las que Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono.

30 Otros ejemplos no limitantes representativos del monómero que contiene flúor (a) incluyen los siguientes:



ES 2 345 272 T3

- (CF₃)₂CF(CF₂)₈CH₂CH(OCOCH₃)CH₂OCOC(CH₃)=CH₂
- (CF₃)₂CF(CF₂)₆CH₂CH(OH)CH₂OCOCH=CH₂
- 5 C₈F₁₇-O-Ph-CH₂OCOCH=CH₂ (donde Ph representa 1,4-fenileno)
- C₅F₁₁-O-Ph-CH₂OCOC(CH₃)=CH₂
- 10 C₈F₁₇-O-Ph-COOCH₂CH(OH)CH₂OCOC(CH₃)=CH₂
- (CF₃)₂CFOCOC(CH₃)=CH₂
- (CF₃)₂CF(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂
- 15 CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(F)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(Cl)=CH₂
- 20 CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(Br)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(I)=CH₂
- 25 CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(CF₃)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(CN)=CH₂
- 30 CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOC(C₆H₅)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(F)=CH₂
- 35 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(Cl)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(Br)=CH₂
- 40 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(I)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(CF₃)=CH₂
- CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(CN)=CH₂
- 45 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(C₆H₅)=CH₂.

45 (b) *Monómero sin flúor*

El polímero que contiene flúor puede tener las unidades de repetición derivadas del monómero sin flúor (b). El monómero sin flúor (b) es distinto del monómero reticulable (c). El monómero (b) es preferiblemente un monómero sin flúor que tiene un doble enlace carbono-carbono. El monómero (b) es preferiblemente un monómero de vinilo que no tiene flúor. El monómero sin flúor (b) generalmente es un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono. Los ejemplos preferibles del monómero sin flúor (b) incluyen, por ejemplo, etileno, acetato de vinilo, haluro de vinilo tal como cloruro de vinilo, haluro de vinilideno tal como cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, vinil alquil éter e isopreno. El monómero sin flúor (b) no se limita a estos ejemplos. El monómero sin flúor (b) puede contener haluro de vinilo y/o haluro de vinilideno.

El monómero sin flúor (b) puede ser un éster de (met)acrilato que tiene un grupo alquilo. El número de átomos de carbono del grupo alquilo puede ser de 1 a 30, por ejemplo, de 6 a 30, por ejemplo, de 10 a 30. Por ejemplo, el monómero sin flúor (b) puede ser un acrilato de la fórmula general:

60



65 en la que A¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo) distinto de un átomo de flúor, y A² es un grupo alquilo representado por C_nH_{2n+1} (n = de 1 a 30).

(c) *Monómero reticulable*

El polímero que contiene flúor puede contener las unidades de repetición derivadas del monómero reticulable (c). El monómero reticulable (c) puede ser un monómero de vinilo sin flúor que tiene al menos dos grupos y/o átomos de carbono reactivos. El monómero reticulable (c) puede ser un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono o un compuesto que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo reactivo. Los ejemplos del grupo reactivo incluyen un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo clorometilo, un grupo isocianato bloqueado, un grupo amino y un grupo carboxilo.

Los ejemplos del monómero reticulable (c) incluyen diacetonaacrilmida, (met)acrilamida, N-metilolacrilamida, (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-diethylaminoetilo, butadieno, cloropreno y (met)acrilato de glicidilo, a los que no se limita el monómero reticulable.

La copolimerización con el monómero (b) y/o el monómero (c) puede mejorar opcionalmente diversas propiedades, tales como repelencia de agua y resistencia a manchas; la durabilidad de la limpieza y la durabilidad del lavado de dicha repelencia y resistencia; solubilidad en disolvente; dureza y sensación.

En el polímero que contiene flúor, la cantidad de monómero sin flúor (b) puede ser de 0,1 a 100 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 50 partes en peso, y la cantidad de monómero reticulable (c) puede ser, como máximo, 50 partes en peso, por ejemplo, como máximo, 20 partes en peso, particularmente, de 0,1 a 15 partes en peso; basado en 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (a).

El monómero (A) puede polymerizarse en presencia del mercapto organopolisiloxano (B). Los ejemplos de un comonómero olefínicamente insaturado incluidos en el monómero (A) incluyen ésteres de acrilato o metacrilato de alquilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alquilo tales como acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo o metacrilato de butilo. El acrilato o metacrilato de alquilo puede usarse para ajustar la temperatura de transición vítrea (Tg) del producto polimérico resultante que es el resultado de la reacción del monómero que contiene flúor (A) y el amino-mercaptopo organopolisiloxano (B); por ejemplo, un acrilato que tiene un grupo alquilo de cadena larga de 4-20, particularmente de 8-20 átomos de carbono, tal como acrilato o metacrilato de estearyl, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato o metacrilato de dodecilo, puede usarse para formar un polímero más suave de menor Tg. Los copolímeros con un monómero de acrilato o metacrilato de alquilo pueden mejorar diversas propiedades tales como repelencia de agua y aceite y capacidad de liberación de manchas, durabilidad de la limpieza, durabilidad del lavado y resistencia a abrasión de dicha repelencia y capacidad de liberación, solubilidad en disolvente, dureza y sensación (tacto). Otros comonómeros de acrilato o metacrilato que pueden usarse incluyen acrilato o metacrilato de polietilenglicol, acrilato o metacrilato de polipropilenglicol, acrilato o metacrilato de metoxipolietilenglicol y acrilato o metacrilato de metoxipolipropilenglicol. Otros comonómeros olefínicamente insaturados que pueden usarse incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, un vinil alquil éter, isopreno o un vinil éster, tal como acetato de vinilo o propionato de vinilo. Puede usarse un comonómero olefínicamente insaturado que contiene un grupo funcional que, aunque no es reactivo con los grupos amina, puede ser reactivo con otros grupos funcionales para dar propiedades tales como una mayor sustantividad a las telas y otros sustratos. Los ejemplos de dichos grupos funcionales son hidroxilo, amino y amida y los ejemplos de comonómeros olefínicamente insaturados que los contienen son acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato o metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de N,N-dimetil-aminoetilo y acrilato o metacrilato de dietilaminoetilo.

(B) *El Organopolisiloxano con Funcionalidad Mercapto*

El componente (B) de la presente invención es un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto, es decir, un organopolisiloxano que tiene un grupo orgánico funcional mercapto presente en la molécula. Como se usa en este documento, un "grupo orgánico funcional mercapto" es cualquier grupo orgánico que contenga un átomo de azufre.

Los organopolisiloxanos se conocen bien en la técnica y, a menudo, se designan con la fórmula general $R_nSiO_{(4-n)/2}$, donde los organopolisiloxanos pueden comprender cualquier número de unidades siloxi "M" (monofuncionales) ($R_3SiO_{0.5}$), unidades siloxi "D" (difuncionales) (R_2SiO), unidades siloxi "T" (trifuncionales) ($RSiO_{1.5}$), o unidades siloxi "Q" (SiO_2) donde R es, independientemente, un grupo orgánico monovalente. Estas unidades siloxi pueden combinarse de diversas maneras para formar estructuras cíclicas lineales o ramificadas. Las propiedades químicas y físicas de las estructuras poliméricas resultantes pueden variar. Por ejemplo, los organopolisiloxanos pueden ser fluidos volátiles o de baja viscosidad, fluidos/gomas de alta viscosidad, elastómeros o gomas y resinas. R es, independientemente, un grupo orgánico monovalente, como alternativa R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 carbonos, como alternativa R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono o como alternativa R es metilo.

Los organopolisiloxanos útiles como componente (B) en la presente invención se caracterizan por tener al menos uno de los grupos R en la fórmula $R_nSiO_{(4-n)/2}$ que es un grupo mercapto o, como alternativa, al menos uno de los grupos R es un grupo mercapto y uno de los grupos R es un grupo organofuncional o, como alternativa, uno de los grupos R es un grupo organofuncional que contiene también un grupo mercapto. El grupo organofuncional y el grupo funcional mercapto pueden estar presentes sobre cualquier unidad siloxi que tenga un sustituyente R, es decir, pueden

ES 2 345 272 T3

estar presentes sobre cualquier unidad M, D o T. Típicamente, los grupos organofuncionales y los grupos mercapto están presentes como un sustituyente R sobre una unidad siloxi D.

Como se usa en este documento, “grupo organofuncional” se refiere a un grupo orgánico que contiene cualquier número de átomos de carbono, aunque el grupo contiene al menos un átomo distinto de carbono e hidrógeno. Los ejemplos representativos de dichos grupos organofuncionales incluyen aminas, amidas, sulfonamidas cuaternarias, éteres, epoxi, fenoles, ésteres, carboxilos, cetonas, grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno; por nombrar algunos. Como alternativa, el grupo organofuncional es un grupo orgánico con funcionalidad amino.

Cuando el grupo organofuncional es un grupo orgánico con funcionalidad amino, el grupo orgánico con funcionalidad amino se designa en las fórmulas de este documento como R^N y como se ilustra mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1NHR^2$, $-R^1NR_2^2$, o $-R^1NHR^1NHR^2$, en las que cada R^1 es, independientemente, un grupo hidrocarburo divalente que tiene al menos 2 átomos de carbono; y R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo. Cada R^1 es típicamente un grupo alquílico que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. R^1 se ilustra mediante grupos tales como:

$-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CHCH_3-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, y $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$. Los grupos alquilo R^2 son como se ha ilustrado anteriormente para R. Cuando R^2 es un grupo alquilo, típicamente es metilo.

Algunos ejemplos de grupos hidrocarburo con funcionalidad amino adecuados son:

$-CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CHCH_3NH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_3$, y $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_3$.

Típicamente, el grupo funcional amino es $-CH_2CH_2CH_2NH_2$.

El grupo orgánico con funcionalidad mercapto se designa en las fórmulas de este documento como R^S y se ilustró mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1SR^2$, en la que cada R^1 y R^2 es como se ha definido anteriormente. El grupo con funcionalidad mercapto se ilustra mediante las siguientes fórmulas:

$CH_2CH_2CH_2SH$, $-CH_2CHCH_3SH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2SH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SH$, $-CH_2CH_2SCH_3$.

Típicamente, el grupo funcional mercapto es $-CH_2CH_2CH_2SH$.

En una realización preferible, el organopolisiloxano con funcionalidad mercapto (designado B') comprende unidades siloxi que tienen la fórmula media:



donde;

a es 0-4000, como alternativa de 0 a 1000, como alternativa de 0 a 400,

b es 1-1000, como alternativa de 1 a 100, como alternativa de 1 a 50,

c es de 1-1000, como alternativa de 1 a 100, como alternativa de 1 a 50;

R es, independientemente, un grupo orgánico monovalente,

como alternativa, R es un hidrocarburo que contiene 1-30 átomos de carbono,

como alternativa R es un grupo alquilo monovalente que contiene 1-12 carbonos, o

como alternativa R es un grupo metilo;

R^N es un grupo orgánico con funcionalidad amino monovalente como se ha definido anteriormente,

R^S es un grupo orgánico con funcionalidad mercapto monovalente como se ha definido anteriormente.

ES 2 345 272 T3

El organopolisiloxano (B') puede terminarse con un átomo de hidrógeno (dando como resultado un grupo silanol sobre la unidad siloxi terminal del terpolímero), o con un grupo alquilo que contiene 1-30 átomos de carbono (dando como resultado un grupo alcoxi sobre la unidad siloxi terminal del terpolímero). Cuando se usa un grupo alquilo, el grupo alquilo puede ser un alquilo lineal o ramificado, que contiene 1-30 carbonos, como alternativa, el grupo alquilo puede ser un grupo alquilo de cadena larga de 4-20, como alternativa 8-20 átomos de carbono, tal como estearilo. Como alternativa, el organopolisiloxano puede terminarse con un grupo trimetilsililo.

El organopolisiloxano (B') de esta realización preferible puede representarse mediante la siguiente fórmula media, por ejemplo;

10



20 donde:

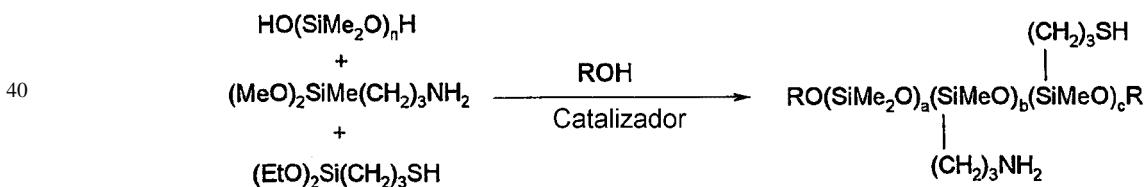
a es 0-4000, como alternativa de 0 a 1000, como alternativa de 0 a 400,

b es 1-1000, como alternativa de 1 a 100, como alternativa de 1 a 50,

c es 1-1000, como alternativa de 1 a 100, como alternativa de 1 a 50;

y R' es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono o Me₃Si.

30 Los terpolímeros de organopolisiloxano con funcionalidad amino-mercápto de esta realización preferible (B') pueden prepararse por cualquier técnica conocida en la técnica para la preparación de terpolímeros de organopolisiloxano que contienen grupos funcionales amino y/o mercápto. Típicamente, los organopolisiloxanos (B') se preparan mediante una reacción de polimerización por condensación de un alcoxi silano con funcionalidad amino, un monómero de silano con funcionalidad mercápto y un organopolisiloxano que tiene terminación alcoxi o silano como se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción general.



La condensación de los organopolisiloxano se conoce bien en la técnica y, típicamente, está catalizada por la adición de una base fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o un compuesto de estaño. Como alternativa, podría usarse la copolimerización de los ciclosiloxanos funcionalizados.

El polímero que contiene flúor puede tener un peso molecular medio en peso de 2.000 a 5.000.000, particularmente de 3.000 a 5.000.000, especialmente de 10.000 a 1.000.000. El peso molecular promedio en peso (en términos de poliestireno) del polímero que contiene flúor puede determinarse por GPC (Cromatografía de Permeación en Gel).

El polímero que contiene flúor puede producirse por cualquier método de polimerización. El método de polimerización incluye, por ejemplo, polimerización en solución y polimerización en emulsión.

En la polimerización en solución, puede usarse un método para disolver el monómero o monómeros en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador de polimerización, sustituyendo la atmósfera por nitrógeno y agitando la mezcla con calentamiento, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 30°C a 120°C durante 1 hora a 10 horas. Los ejemplos de iniciador de polimerización incluyen azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxyipivalato de t-butilo y peroxydicarbonato de diisopropilo. El iniciador de polimerización puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 20 partes en peso, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros.

65 El disolvente orgánico es inerte al monómero y disuelve el monómero y los ejemplos del mismo incluyen acetona, cloroformo, HCHC225, alcohol isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoroetano y tricloro-

ES 2 345 272 T3

trifluoroetano. El disolvente orgánico puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 50 a 2.000 partes en peso, por ejemplo, de 50 a 1.000 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de los monómeros.

En la polimerización en emulsión, puede usarse un método para emulsionar monómeros en agua en presencia de 5 un iniciador de polimerización y un agente emulsionante, sustituyendo la atmósfera por nitrógeno y polimerizando con agitación, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 50°C a 80°C durante 1 hora a 10 horas. Como el iniciador de polimerización se usan, por ejemplo, iniciadores solubles en agua (por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, benzoato de t-butilo, hidroperóxido de 1-hidroxi-ciclohexilo, peróxido de 3-carboxipropionilo, peróxido de acetilo, diclorhidrato de azobisbutilamidina, azobisisbutironitrilo, peróxido de sódico, persulfato sódico y 10 persulfato amónico) e iniciadores solubles en aceite (por ejemplo, azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxyipivalato de t-butilo y peroxydicarbonato de diisopropilo). El iniciador de polimerización puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de los monómeros.

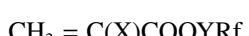
15 Para obtener una dispersión de polímero en agua, que tenga una mejor estabilidad durante el almacenamiento, es deseable que los monómeros se atomicen en agua usando un dispositivo de emulsión capaz de aplicar una fuerte energía de fragmentación (por ejemplo, un homogeneizador a alta presión y un homogeneizador ultrasónico) y, después, se polimeriza con el uso de un iniciador de polimerización soluble en aceite. Como el agente de emulsión, pueden usarse diversos agentes de emulsión tales como un agente de emulsión aniónico, un agente de emulsión catiónico 20 y un agente de emulsión no iónico en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 20 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros. Cuando los monómeros no se han compatibilizado completamente, un agente de compatibilización capaz de compatibilizarlos suficientemente (por ejemplo, un disolvente orgánico soluble en agua y un monómero de bajo peso molecular) se añade preferiblemente a estos monómeros. Mediante la adición del agente de compatibilización, puede mejorarse la capacidad de emulsión y polimerización.

25 Los ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, propilen-glicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y etanol. El disolvente orgánico soluble en agua puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, basado en 100 partes en peso de agua. Los ejemplos de monómero de bajo peso molecular son metacrilato de 30 metilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo. El monómero de bajo peso molecular puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de monómeros.

35 El producto de reacción de fluorosilicona del monómero que contiene flúor (A) y el mercapto organopolisiloxano (B) puede prepararse por cualquier proceso de reacción conocido en la técnica para efectuar la polimerización de dichos monómeros. Preferiblemente, la fluorosilicona puede prepararse de acuerdo con el proceso de la presente invención, que comprende:

I) hacer reaccionar,

40 (A) un monómero que comprende un monómero que contiene flúor de la fórmula:



45 X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno,

Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y

50 Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, en presencia de

(B) un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto,

mediante una reacción de polimerización, preferiblemente una reacción de polimerización por radicales libres.

55

Los componentes (A) y (B) en el proceso son iguales a los descritos anteriormente.

El proceso puede realizarse también en presencia de un disolvente orgánico polar. El disolvente orgánico polar 60 puede ser uno o más disolventes de alcohol, cetona o éster seleccionados entre butanol, t-butanol, isopropanol, butoxietanol, metil isobutil cetona, metil etil cetona, acetato de butilo o acetato de etilo y/o un hidrocarburo aromático tal como xileno, tolueno o trimetilbenceno, o una mezcla de uno o más de éstos.

El iniciador para la reacción de polimerización por radicales libres puede ser cualquier compuesto conocido en 65 la técnica para iniciar reacciones por radicales libres, tal como peróxidos orgánicos o compuestos azo. Los ejemplos representativos, no limitantes, son: compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo o azobisisovaleronitrilo (AIVN), peróxidos tales como peróxido de benzoílo. La temperatura de polimerización típicamente varía de 50-120°C.

ES 2 345 272 T3

Como alternativa, el producto de reacción polimérico puede obtenerse usando la técnica de polimerización en emulsión, donde todos los componentes se polimerizan en presencia de agua, tensioactivos y un iniciador de polimerización.

5 El producto de reacción de fluorosilicona puede contener diversas proporciones de monómero que contiene flúor (A) y mercapto organopolisiloxano (B), controladas por la cantidad de cada componente (A) y (B). La fluorosilicona puede contener del 5 al 99,9% en peso, preferiblemente del 10 al 95% en peso del monómero (A) y del 0,1 al 95% en peso, preferiblemente del 5 al 90% en peso del mercapto organopolisiloxano (B), con la condición de que la suma del porcentaje en peso de (A) y (B) sea igual al 100%. Un producto de fluorosilicona que tiene una proporción alta de mercapto organopolisiloxano puede proporcionar mayor sustantividad a los sustratos fibrosos o suavidad de tacto al material tratado. Un producto polimérico que tiene una alta proporción de monómero que contiene flúor puede proporcionar una hidrofobicidad y oleofobicidad máximas.

10 15 El producto de reacción de fluorosilicona generalmente se obtiene en forma de solución. Puede aislarse por evaporación del disolvente. Para la aplicación en forma de un repelente de aceite, generalmente se requiere que el producto de reacción de fluorosilicona esté en forma líquida y la solución obtenida por reacción puede diluirse a menudo a una solución adecuada para aplicación a telas. Como alternativa, el producto de reacción de fluorosilicona puede disolverse en un disolvente diferente para la aplicación a telas, por ejemplo, en un disolvente orgánico polar de mayor punto de ebullición. El producto de reacción de fluorosilicona puede emulsionarse, como alternativa, mezclando 20 con agua y un agente emulsionante, tal como un tensioactivo catiónico y/o un tensioactivo no iónico o aniónico. El producto de reacción de fluorosilicona puede aislarse antes de la emulsión o la polimerización de la solución del producto puede emulsionarse, opcionalmente con retirada del disolvente. Si el producto polimérico se obtiene por polimerización en emulsión, generalmente se usa la emulsión, se diluye según se requiera, sin aislar el producto polimérico.

25 La solución o emulsión del producto de reacción de fluorosilicona puede aplicarse a sustratos fibrosos, tales como telas, por cualquier método conocido para el tratamiento de telas con líquidos. La concentración del producto de reacción de fluorosilicona en la solución aplicado a la tela puede ser, por ejemplo, del 0,5 al 20% en peso, como alternativa del 1 al 5%. Cuando la tela es un tejido, el tejido puede sumergirse en la solución o puede impregnarse o 30 pulverizarse con la solución. La tela tratada se seca y, preferiblemente, se calienta, por ejemplo, a 100-200°C, para desarrollar la repelencia de aceite.

Como alternativa, el producto de reacción de fluorosilicona puede aplicarse a una tela mediante un proceso de limpieza, tal como en una aplicación para lavandería o proceso de limpieza en seco.

35 La tela que se trata típicamente es un tejido, incluyendo tejidos que están tejidos, tricotados o no tejidos, tejidos en forma de prendas de vestir y alfombras, aunque pueden ser también un producto textil de tipo fibra, hilo o intermedio, tal como un torzal u ovillo. El material textil puede ser una fibra natural, tal como algodón o lana, una fibra hecha por el hombre tal como viscosa, rayón o lyocell, o una fibra sintética tal como poliéster, poliamida o fibra acrílica, 40 o puede ser una mezcla de fibras tal como una mezcla de fibras naturales y sintéticas. El producto polimérico de la invención es particularmente eficaz para hacer a las fibras celulosicas, tales como algodón o rayón, oleófobas y repelentes de aceite. El proceso de la invención generalmente hace también a la tela hidrófoba y repelente de agua. El tratamiento del tejido con el producto polimérico de la invención confiere repelencia de aceite a los tejidos, mientras que al mismo tiempo confiere una mejora en la sensación, comparado con el tejido sin tratar y también confiere una 45 mejora en la sensación, comparado con el tejido tratado con agentes de tratamiento de telas de fluoropolímero conocidos.

50 El sustrato fibroso puede ser, como alternativa, piel. El producto polimérico puede aplicarse a la piel desde la solución o emulsión acuosa a diversas fases del procesado de la piel, por ejemplo, durante el procesado final en húmedo de la piel o durante el acabado de la piel, para hacer a la piel hidrófoba y oleófoba.

El sustrato fibroso puede ser, como alternativa, papel. El producto polimérico puede aplicarse al papel preformado en diversas fases de la fabricación de papel, por ejemplo, durante el secado del papel.

55 60 El agente de tratamiento superficial de la presente invención está preferiblemente en forma de una solución, en una emulsión o un aerosol. El agente de tratamiento superficial generalmente comprende el polímero que contiene flúor y el medio (particularmente un medio líquido, por ejemplo, un disolvente orgánico y/o agua). La concentración del polímero que contiene flúor en el agente de tratamiento superficial puede ser, por ejemplo, del 0,1 al 50% en peso.

65 El agente de tratamiento superficial puede aplicarse a un sustrato a tratar por un procedimiento conocido. La aplicación del agente de tratamiento superficial puede realizarse por inmersión, pulverización y recubrimiento. Normalmente, el agente de tratamiento superficial se diluye con un disolvente orgánico o agua, se adhiere a las superficies del sustrato por un procedimiento bien conocido tal como un recubrimiento por inmersión, un recubrimiento por pulverización y un recubrimiento con espuma, y se seca. Si fuera necesario, el líquido de tratamiento se aplica junto con un agente de reticulación adecuado, seguido de curado. También es posible añadir agentes antipolillas, ablandadores, agentes antimicrobianos, retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes de fijación de pintura, agentes antiarrugas, etc., al agente de tratamiento superficial. La concentración del compuesto que contiene flúor en el líqui-

ES 2 345 272 T3

do de tratamiento que se pone en contacto con el sustrato puede ser del 0,01 al 10% en peso (particularmente para un recubrimiento por inmersión), por ejemplo, del 0,05 al 10% en peso (particularmente para un recubrimiento por pulverización), basado en el líquido de tratamiento.

5 El sustrato a tratar con el agente de tratamiento superficial (por ejemplo, un agente repelente de agua y aceite) de la presente invención es, preferiblemente, una tela. La tela incluye diversos ejemplos. Los ejemplos de la tela incluyen fibras naturales de origen animal o vegetal, tales como algodón, cáñamo, lana y seda; fibras sintéticas tales como poliamida, poliéster, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo y polipropileno; fibras semisintéticas tales como rayón y acetato; fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra de asbestos; y una mezcla de estas fibras.

10 La tela puede estar en cualquier forma, tal como una fibra, un hilo y un tejido.

15 El término "tratamiento" significa que el agente de tratamiento se aplica al sustrato por inmersión, pulverización, recubrimiento o similares. El polímero que contiene flúor, que es un componente activo del agente de tratamiento, puede penetrar en la parte interna del sustrato o puede adherirse sobre la superficie del sustrato mediante el tratamiento.

Ejemplos

20 Los siguientes Ejemplos Preparativos y Ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención en detalle, aunque no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos están en una base en peso y todas las mediciones se obtuvieron a aproximadamente 23°C, a menos que se indique lo contrario.

25 1. *Ensayo de repelencia de agua de ducha (JIS-L-1092)*

El ensayo de repelencia de agua de ducha se realizó de acuerdo con JIS-L-1092. La repelencia del agua de ducha se expresó como repelencia de agua Nº (como se muestra en la Tabla 1 descrita más adelante).

30 Se usan un embudo de vidrio que tenía un volumen de al menos 250 ml y una boquilla de pulverización que puede pulverizar 250 ml de agua durante 20-30 segundos. Una probeta de la pieza de ensayo es una probeta de metal que tiene un diámetro de 15 cm. Se preparan tres láminas de una pieza de ensayo que tiene un tamaño de aproximadamente 20 cm x 20 cm, y la lámina se monta sobre un soporte de la pieza de ensayo, de manera que la lámina no tiene arrugas. El centro del pulverizador se localizó sobre el centro de la lámina. Se carga agua a temperatura ambiente (250 ml) en el embudo de vidrio y se pulveriza sobre la lámina de la pieza de ensayo (durante un tiempo de 25-30 segundos). El soporte se retira de su posición, un borde del soporte se sujetó de manera que una superficie delantera está hacia abajo y el otro borde se golpea ligeramente con una sustancia rígida. El soporte se hace girar 180° más y se repite el mismo procedimiento, para dejar caer el exceso de gotas de agua. La pieza de ensayo húmeda se compara con un patrón de comparación húmedo para graduar 0, 50, 70, 80, 90 y 100 puntos, en orden, de mala repelencia de agua a excelente repelencia de agua. Los resultados se obtienen a partir de una media de tres mediciones.

TABLA 1

Nº de repelencia de agua	Estado
100	No está húmedo ni hay gotas de agua adheridas a la superficie
90	No está húmedo pero hay pequeñas gotas de agua adheridas a la superficie
80	Humedad de tipo pequeñas gotas de agua separadas sobre la superficie
70	Húmedo en la mitad de la superficie y pequeña humedad separada que penetra en el tejido
50	Húmedo en toda la superficie
0	Húmedo en toda la superficie delantera y trasera

ES 2 345 272 T3

2. *Ensayo de repelencia de agua (de acuerdo con el Método de Ensayo AATCC 118-1992)*

Un tejido tratado se almacena en un termo-higrostato que tiene una temperatura de 21°C y una humedad del 65% durante al menos 4 horas. Se usa un líquido de ensayo (alcohol isopropílico (IPA), agua, y una mezcla de los mismos como se muestra en la tabla 2) que se ha almacenado también a 21°C. El ensayo se realiza en una habitación con aire acondicionado que tiene una temperatura de 21°C y una humedad del 65%. Cinco gotas del líquido de ensayo, donde una gota tiene una cantidad de 50 µl se echan gota a gota suavemente, mediante una micropipeta, sobre el tejido. Si 4 ó 5 gotas permanecen sobre el tejido después de 30 segundos, el líquido de ensayo pasa el ensayo. La repelencia de agua se expresa mediante un punto que corresponde a un contenido máximo de alcohol isopropílico (% en volumen) en el líquido de ensayo que pasa el ensayo. La repelencia de agua se evalúa como doce niveles que son: Falla, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, en orden desde un mal nivel a un nivel excelente.

TABLA 2

Repelencia de agua del líquido de ensayo

Punto	(% en volumen)	
	Alcohol isopropílico	Agua
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
Falla	Menor de alcohol isopropílico 0/agua 100	

3. *Ensayo de repelencia de aceite (de acuerdo con el Método de Ensayo AATCC 118-1992)*

Un tejido tratado se almacena en un termo-higrostato que tiene una temperatura de 21°C y una humedad del 65% durante al menos 4 horas. Se usa un líquido de ensayo (mostrado en la Tabla 3) que se ha almacenado a 21°C. El ensayo se realiza en una habitación con aire acondicionado que tiene una temperatura de 21°C y una humedad del 65%. Cinco gotas del líquido de ensayo, donde una gota tiene una cantidad de 50 µl se echan gota a gota suavemente, mediante una micropipeta, sobre el tejido. Si 4 ó 5 gotas permanecen sobre el tejido después de 30 segundos, el líquido de ensayo pasa el ensayo. La repelencia de aceite se expresa por un punto máximo del líquido de ensayo que pasa del ensayo. La repelencia de aceite se evalúa como nueve niveles que son: Fallo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, en orden, desde un mal nivel a un excelente nivel.

ES 2 345 272 T3

TABLA 3
Repelencia de aceite del líquido de ensayo

Punto	Líquido de ensayo	Tensión superficial (dina/cm, 25°C)
8	n-Heptano	20,0
7	n-Octano	21,8
6	n-Decano	23,5
5	n-Dodecano	25,0
4	n-Tetradecano	26,7
3	n-Hexadecano	27,3
2	Mezcla líquida de n-Hexadecano 35 / Nujol 65	29,6
1	Nujol	31,2
Falla	Menor de 1	-

4. Sensación

La sensación de un tejido de PET tratado se determina tocándolo con la mano, de acuerdo con los siguientes criterios.

Muy buena: Notablemente más suave que el tejido sin tratar

Buena: La misma suavidad o más suave que el tejido sin tratar

Mala: Más duro que el tejido sin tratar

5. Estabilidad del líquido de tratamiento

Se observa la presencia o ausencia de sedimentación de un líquido de tratamiento preparado para el tratamiento.

Buena: Ausencia de sedimentación

Mala: Presencia de sedimentación

Síntesis de siloxanos con funcionalidad amino-mercaptopo

Siloxano 1

En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con un condensador, agitador superior y termopar, se cargaron un polidimetilsiloxano terminado en silanol (708 g, Mn ~ 900), mercaptopropilmetildimetoxisilano (37 g), aminopropilmeltidietoxisilano (22 g), hidróxido de bario (0,5 g) y ortofosfato sódico (0,2 g). La mezcla de reacción se calentó a 75°C y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas, después de lo cual los volátiles se retiraron a una presión reducida (200 mbar) a 85°C durante 90 minutos. Al producto bruto se le añadió después trimetiletoxisilano (50 g) y la reacción se mantuvo a 85°C durante 3 horas más, seguido de la retirada adicional de los volátiles a 70°C/50 mbar de presión durante 30 minutos.

Siloxano 2

En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con un condensador, agitador superior y termopar, se cargaron un polidimetilsiloxano terminado en silanol (323 g, Mn ~ 900 y 380 g, Mn ~ 300), mercaptopropilmetildimetoxisilano (230 g), aminopropilmeltidietoxisilano (27 g), trimetiletoxisilano (42 g), hidróxido de bario (0,62 g) y ortofosfato sódico (0,25 g). La mezcla de reacción se calentó a 75°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas, después de lo cual la retirada de los volátiles se realizó a 75°C y una presión reducida de 200 mbar durante cuatro horas.

Siloxano 3

En un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con un condensador, agitador superior y termopar, se cargaron un polidimetilsiloxano terminado en silanol (743 g, Mn ~ 300), mercaptopropilmetildietoxisilano (230 g), 5 aminopropilmeltidietoxisilano (27 g), trimetiletoxisilano (39 g), hidróxido de bario (0,62 g) y ortofosfato sódico (0,25 g). La mezcla de reacción se calentó a 75° y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas, después de lo cual la retirada de los volátiles se realizó a 75°C y una presión reducida de 200 mbar durante cuatro horas.

Las propiedades físicas y estructurales de los aminomercaptosiloxanos se describen en la siguiente tabla:

10

15

20

25

Lote	Mn	Viscosidad (cts)	% N (p/p)	% SH (p/p)	% SiMe ₃ Grupos Finales	% OR o SiOH Grupos Finales
Siloxano 1	11219	477	0,21	0,80	51	49
Siloxano 2	4396	74	0,26	4,10	9	91
Siloxano 3	4502	69	0,26	4,49	35	65

Ejemplo Preparativo 1

En un matraz de 300 cc, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCl=CH₂ (n = 1,0) (33 g), acrilato de estearyl (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), Siloxano 2 (2,5 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), éter de polioxialquileno (o polioxialquilo) (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimétal amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y 30 después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

35

Ejemplo Preparativo 2

En un matraz de 300 cc, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCl=CH₂ (n = 1,0) (33 g), acrilato de estearyl (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), Siloxano 2 (1,5 g), 40 metil isobutil cetona (1,3 g), metanol (1,3 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimétal amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas 45 a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

50

Ejemplo Preparativo 3

En un matraz de 300 cc, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCl=CH₂ (n = 1,0) (33 g), acrilato de estearyl (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), Siloxano 1 (6,2 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimétal amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas 55 a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

60

Ejemplo Preparativo 4

En un autoclave de 1 l, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCl=CH₂ (n = 1,0) (87,2 g), acrilato de estearyl (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), Siloxano 3 (30,4 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimétal amonio (3,0 g), 65 monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g), polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un

ES 2 345 272 T3

polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

5 Ejemplo Preparativo 5

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearilo (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), Siloxano 2 (15,2 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimetil amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

Ejemplo Preparativo 6

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearilo (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), Siloxano 1 (38 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimetil amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

30 Ejemplo Preparativo Comparativo 1

En un matraz de 300 cc, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearilo (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), n-dodecilmercaptano (0,04 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimetil amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

40

Ejemplo Preparativo Comparativo 2

En un matraz de 300 cc, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearilo (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), metacrilato de polidimethylsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por Chisso Corp.) (1,51 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimetil amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

55 En un matraz de 300 cc, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearilo (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), metacrilato de polidimethylsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por Chisso Corp.) (0,25 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimetil amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

60 Ejemplo Preparativo Comparativo 4
Un aceite de silicona modificado con amino (SF8417 fabricado por Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd.) (0,23 g) se añadió a la dispersión acuosa (15 g) preparada en el Ejemplo Preparativo Comparativo 1 y se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

ES 2 345 272 T3

Ejemplo Preparativo Comparativo 5

En un matraz de 300 cc, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI}=\text{CH}_2$ ($n = 1,0$) (33 g), acrilato de estearyl (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), mercaptosiloxano (Mn ~ 11.000 y ~ 0,84% p/p de SH de Dow Corning Corp.) (5,31 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimetil amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

10

Ejemplo Preparativo Comparativo 6

En un matraz de 300 cc, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n = 1,0$) (R-1420 fabricado por Daikin Chemicals Sales Co., Ltd.) (33 g), acrilato de estearyl (18 g), N-metilol acrilamida (1,1 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,53 g), Siloxano 2 (2,5 g), agua pura (66,1 g), tripropilenglicol (14,4 g), ácido acético (0,11 g), polioxialquilen éter (0,7 g), monolaurato de polioxietilen sorbitano (2,8 g) y cloruro de esteariltrimetil amonio (2,1 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del matraz se sustituyó por nitrógeno, y después se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (0,3 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 3 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero.

20

Ejemplo Preparativo Comparativo 7

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI}=\text{CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearyl (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimiel amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. Se añadió n-dodecil mercaptano (0,69 g). La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

35

Ejemplo Preparativo Comparativo 8

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI}=\text{CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearyl (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por Chisso Corp.) (30,5 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimiel amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

50

Ejemplo Preparativo Comparativo 9

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI}=\text{CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearyl (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), metacrilato de polidimetilsiloxano (SILAPLANE FM0721 fabricado por Chisso Corp.) (0,64 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimiel amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g) y polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se inyectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

60

Ejemplo Preparativo Comparativo 10

Un aceite de silicona modificado con amino (SF8417 fabricado por Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd.) (0,3 g) se añadió a la dispersión acuosa (20 g) preparada en el Ejemplo Preparativo Comparativo 7 y se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

ES 2 345 272 T3

Ejemplo Preparativo Comparativo 11

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCI=CH}_2$ ($n = 1,0$) (87,2 g), acrilato de estearilo (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), mercaptosiloxano (Mn ~ 11.000 y ~ 0,84% p/p de SH de Dow Corning Corp.) (32,5 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimiel amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se injectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

Ejemplo Preparativo Comparativo 12

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2$ ($n = 1,0$) (R-1420 fabricado por Daikin Chemicals Sales Co., Ltd.) (87,2 g), acrilato de estearilo (11,3 g), N-metilol acrilamida (2,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,67 g), agua pura (236 g), tripropilenglicol (36,6 g), ácido acético (0,67 g), cloruro de dialquildimiel amonio (3,0 g), monopalmitato de sorbitano (2,1 g), polioxietilen oleil éter (2,1 g) y polioxietilen-polioxipropilen cetil éter (6,4 g) y se emulsionaron mediante ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. La atmósfera del autoclave se sustituyó por nitrógeno, y después se injectó cloruro de vinilo (33 g). Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (1,12 g) y la reacción transcurrió a 60°C durante 5 horas para dar una dispersión acuosa de un polímero. Se añadió polioxialquilen alquil éter (14 g) a esta dispersión acuosa y la mezcla se agitó durante una hora para dar una dispersión acuosa.

Ejemplo 1

El líquido acuoso (cada uno de 1 g, 2 g y 4 g) preparado mediante el Ejemplo Preparativo 1 se diluyó con agua pura para preparar una solución de ensayo (200 g). Una lámina de un tejido de ensayo de nylon (510 mm x 205 mm) se sumergió en esta solución de ensayo, se hizo pasar a través de un escurridor, y se trató en un tensor de clavija a 160°C durante 2 minutos. Despues, el tejido de ensayo se cortó para dar dos mitades (cada una de las cuales tenía un tamaño de 255 mm x 205 mm). Una mitad se usó para el ensayo de repelencia de agua de ducha y la otra se usó para el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Se repitió el mismo procedimiento que en la manera anterior para una lámina de un tejido de ensayo de PET (510 mm x 205 mm), una lámina de tejido de ensayo de mezcla PET/algodón (510 mm x 205 mm) y una lámina de tejido de ensayo de algodón (510 mm x 205 mm). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 2

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo 2 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 3

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo 3 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 4

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo 4 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 5

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo 5 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

ES 2 345 272 T3

Ejemplo 6

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo 6 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 1

10 El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 1 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

15 Ejemplo Comparativo 2

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 2 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

20

Ejemplo Comparativo 3

25 El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 3 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 4

30

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 4 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

35

Ejemplo Comparativo 5

40 El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 5 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 6

45

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 6 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

50

Ejemplo Comparativo 7

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 7 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5

55

Ejemplo Comparativo 8

60

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 8 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

65

Ejemplo Comparativo 9

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 9 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

ES 2 345 272 T3

Ejemplo Comparativo 10

El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 10 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 11

10 El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 11 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 12

15 El polímero preparado por el Ejemplo Preparativo Comparativo 12 se procesó como en el Ejemplo 1 y después se realizaron el ensayo de repelencia de agua de ducha, el ensayo de repelencia de agua y el ensayo de repelencia de aceite. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

		Ejemplo 1			Ejemplo 2			Ejemplo 3		
Evaluación del rendimiento	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/EPA	Aceite	
Nylon	0,5% p	100	1	0	100	1	0	100	1	0
	1% p	100	1	0	100	1	0	100	1	0
	2% p	100	2	0	100	1	0	100	1	0
PET	0,5% p	100	2	1	100	2	1	100	2	0
	1% p	90	4	2	90	3	2	90	3	2
	2% p	90	4	3	90	4	3	90	3	3
PET/Algodón	0,5% p	100	2	1	90	1	0	90	1	0
	1% p	100	3	2	100	3	2	100	2	1
	2% p	100	3	3	100	3	3	100	2	2
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	80	1	0	70	1	0	80	1	0
	2% p	80	2	1	80	2	1	80	2	1
Sensación	Muy Buena			Muy Buena			Muy Buena			
Estabilidad líquido tratamiento	Buena			Buena			Buena			

Tabla 4 (continuación)

		Ejemplo 4			Ejemplo 5			Ejemplo 6		
Evaluación del rendimiento	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	
Nylon	0,5% p	100	1	0	100	1	0	100	1	0
	1% p	100	2	0	100	2	0	100	2	0
	2% p	100	3	0	100	3	1	100	3	0
PET	0,5% p	100	2	0	100	2	0	100	Falla	0
	1% p	100	3	2	100	3	2	100	1	0
	2% p	100	4	5	100	4	4	100	2	0
PET/Algodón	0,5% p	100	2	1	100	2	2	80	Falla	0
	1% p	100	3	2	100	3	3	100	1	0
	2% p	100	3	4	100	3	4	100	1	0
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	80	1	0	80	1	0	0	0	0
	2% p	80	2	1	90	2	2	80	1	0
Sensación		Muy Buena			Muy Buena			Muy Buena		
Estabilidad líquido tratamiento		Buena			Buena			Buena		

Tabla 5

		Ejemplo Comparativo 1			Ejemplo Comparativo 2			Ejemplo Comparativo 3	
Evaluación del rendimiento	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/TPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite
Nylon	0,5% p	100	1	0	50	Falla	0	100	1
	1% p	100	1	0	50	Falla	0	100	1
	2% p	100	1	0	50	Falla	0	100	1
PET	0,5% p	100	2	0	0	0	0	90	2
	1% p	90	3	2	0	0	0	90	4
	2% p	90	4	3	0	0	0	90	4
PET/Algodón	0,5% p	90	1	0	0	0	0	100	2
	1% p	100	2	0	0	0	0	100	3
	2% p	100	2	0	0	0	0	100	3
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	80	1	0	0	1	0	80	1
	2% p	80	2	1	0	2	0	80	2
Sensación		Buena			Muy Buena			Buena	
Estabilidad líquido tratamiento		Buena			Mala			Buena	

Tabla 5 (continuación)

		Ejemplo Comparativo 4			Ejemplo Comparativo 5			Ejemplo Comparativo 6		
Evaluación del rendimiento	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	
Nylon	0,5% p	90	1	0	100	1	0	50	1	0
	1% p	100	1	0	100	1	0	50	1	0
	2% p	100	1	0	100	2	0	50	1	0
PET	0,5% p	100	1	0	90	2	0	0	Falla	0
	1% p	80	2	1	90	2	0	0	Falla	0
	2% p	80	3	3	90	3	0	0	Falla	0
PET/Algodón	0,5% p	90	2	0	80	1	0	0	0	0
	1% p	100	2	1	100	2	0	0	1	0
	2% p	100	3	3	100	2	0	0	Falla	0
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	80	0	0	70	0	0	0	0	0
	2% p	80	2	1	70	2	0	0	0	0
Sensación	Muy Buena			Buena			Buena			
	Estabilidad líquido tratamiento			Buena			Buena			

Tabla 5 (continuación)

Evaluación del rendimiento		Ejemplo Comparativo 7			Ejemplo Comparativo 8			Ejemplo Comparativo 9		
	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	
Nylon	0,5% p	100	1	0	100	2	0	100	2	0
	1% p	100	2	0	100	2	0	100	3	0
	2% p	100	3	0	100	3	0	100	4	0
PET	0,5% p	100	Falla	0	80	Falla	0	80	3	2
	1% p	100	1	2	80	2	0	80	4	3
	2% p	100	2	4	90	4	0	70	4	4
PET/Algodón	0,5% p	80	1	0	80	1	0	100	3	0
	1% p	100	2	2	80	2	0	100	3	0
	2% p	100	3	4	90	3	1	100	3	1
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	0	0	0	70	0	0	70	1	0
	2% p	80	Falla	0	80	2	0	80	2	1
Sensación		Mala	Muy Buena			Buena			Buena	
Estabilidad líquido tratamiento		Buena			Buena			Buena		

Tabla 5 (continuación)

Evaluación del rendimiento		Ejemplo Comparativo 10			Ejemplo Comparativo 11			Ejemplo Comparativo 12		
		Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite	Ensayo pulveriz.	H ₂ O/IPA	Aceite
Nylon	0,5% p	100	1	0	100	1	0	80	2	0
	1% p	100	2	0	100	1	0	80	2	0
	2% p	100	2	0	100	1	0	80	2	0
PET	0,5% p	100	1	0	80	Falla	0	70	Falla	0
	1% p	100	2	2	100	Falla	0	70	Falla	0
	2% p	100	4	4	90	1	0	70	Falla	0
PET/Algodón	0,5% p	80	2	0	80	1	0	50	1	0
	1% p	100	3	2	80	1	0	50	1	0
	2% p	100	3	4	80	1	0	50	2	0
Algodón	0,5% p	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1% p	0	0	0	70	Falla	0	50	Falla	0
	2% p	70	Falla	0	70	1	0	50	Falla	0
Sensación	Muy Buena				Buena			Buena		
Estabilidad líquido tratamiento	Mala				Buena			Buena		

Métodos de Ensayo

La repelencia de aceite de los tejidos tratados se evaluó usando el método de ensayo AATCC 118-1997. La repelencia de agua de los tejidos tratados se evaluó usando el método de ensayo de pulverización, AACC 22-1996.

5

La repelencia de agua se midió también por el ensayo IPA/agua, en el que diversas soluciones de agua/isopropanol que tenían proporciones en volumen comprendidas entre 100/0 a 0/100, como se presenta en la siguiente tabla.

Solución de H ₂ O/PA (vol/vol)	Índice de repelencia agua
100/0	0
90/10	1
80/20	2
70/30	3
60/40	4
50/50	5
40/60	6
30/70	7
20/80	8
10/90	9
0/100	10

Se depositan cuatro gotas con un diámetro de aproximadamente 3 mm de solución de isopropanol/agua sobre una muestra de tejido tratado. El comportamiento de las cuatro gotas se observa durante un tiempo de 30 segundos. Si tres de cada cuatro gotas no muestran ninguna absorción ni oscurecimiento del tejido, entonces se pasa a la siguiente solución, con un mayor contenido de isopropanol. El índice/clasificación de repelencia de agua está relacionado con la última solución de ensayo que no se absorbió u oscureció la superficie del tejido. El tacto de los tejidos de algodón tratados se evaluó en una escala de 1 a 10, donde 1 = áspero, 10 = muy suave.

35

Ejemplo Preparativo 7

Se cargaron polidimetilsiloxanos terminados en silanol, [HO(SiMe₂O)_{~40}H] (95,6 g) y [HO(SiMe₂O)_{~12}H] (32,5 g) en un recipiente de reacción, seguido de aminopropilmetil dimetoxisilano (4,8 g) y mercaptopropilmetil dietoxisilano (4,4 g). A la mezcla de reacción se le añadió después hidróxido de bario (0,72 g) y ortofosfato sódico (0,23 g). El recipiente de reacción se calentó después a 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas, después de lo cual la mezcla de reacción se puso a presión reducida (200 mbar) durante varias horas, después de lo cual se añadió un alcohol C13 alifático lineal (10,5 g) y la reacción se mantuvo a 80°C y presión atmosférica durante dos horas más para producir un terpolímero de siloxano de viscosidad 1.050 Cp (mPa.s). El polímero se filtró después para retirar el catalizador y se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo Preparativo 8

Se cargaron polidimetilsiloxanos terminados en silanol, [HO(SiMe₂O)_{~40}H] (95,8 g) y [HO(SiMe₂O)_{~12}H] (32,9 g) en un recipiente de reacción, seguido de aminopropilmetil dimetoxisilano (4,2 g) y mercaptopropilmetil dietoxisilano (4,8 g). A la mezcla de reacción se le añadió después hidróxido de bario (0,68 g) y ortofosfato sódico (0,23 g). El recipiente de reacción se calentó después a 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas, después de lo cual la mezcla de reacción se puso a presión reducida (200 mbar) durante varias horas, después de lo cual se añadió un alcohol C13 alifático lineal (10,9 g) y la reacción se mantuvo a 80°C y presión atmosférica durante dos horas más para producir un terpolímero de siloxano de viscosidad 2.160 Cp (mPa.s). El polímero se filtró después para retirar el catalizador y se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

65

ES 2 345 272 T3

Ejemplo Preparativo 9

Se cargaron polidimetilsiloxanos terminados en silanol, $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{\sim 40}\text{H}]$ (94,3 g) y $[\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{\sim 12}\text{H}]$ (31,5 g) en un recipiente de reacción, seguido de aminopropilmethyl dimetoxisilano (4,9 g) y mercaptopropilmethyl dietoxisilano (4,1 g). A la mezcla de reacción se le añadió después hidróxido de bario (0,70 g) y ortofosfato sódico (0,26 g). El recipiente de reacción se calentó después a 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas, después de lo cual la mezcla de reacción se puso a presión reducida (200 mbar) durante varias horas, después de lo cual se añadió un alcohol C13 alifático lineal (10,1 g) y la reacción se mantuvo a 80°C y presión atmosférica durante dos horas más para producir un terpolímero de siloxano de viscosidad 4.380 Cp (mPa.s). El polímero se filtró después para retirar el catalizador y se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo 7

Se cargaron un terpolímero de siloxano con funcionalidad amino, del Ejemplo Preparativo 7, (30,5 g), acrilato de estearilo (10,2 g), fluoromonómero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (60,7 g) y acetato de butilo (201 g) a un recipiente de reacción, después de lo cual se añadió 1,1'-azo-bis-ciclohexanocarbonitrilo (0,62 g). La mezcla de reacción se calentó después a 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante ocho horas para producir una solución de un polímero suave repelente de agua y aceite. La solución resultante se diluyó después con acetato de butilo para producir una solución que contenía un 2% p/p de polímero. La solución resultante se aplicó después a diversos tejidos. La solución se aplicó al tejido (trozo de 6 cm x 6 cm) dando una recogida en húmedo del 100%. Los tejidos se secaron después al aire durante 24 horas y se después se curaron con calor a 150°C durante tres minutos.

Ejemplo 8

Se cargaron un terpolímero de siloxano con funcionalidad amino, del Ejemplo Preparativo 8, (28,7 g), acrilato de estearilo (9,5 g), fluoromonómero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (62,5 g) y acetato de butilo (205 g) a un recipiente de reacción, después de lo cual se añadió 1,1'-azo-bis-ciclohexanocarbonitrilo (0,58 g). La mezcla de reacción se calentó después a 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante ocho horas para producir una solución de un polímero suave repelente de agua y aceite. La solución resultante se diluyó después con acetato de butilo para producir una solución que contenía un 2% p/p de polímero. La solución resultante se aplicó después a diversos tejidos. La solución se aplicó al tejido (trozo de 6 cm x 6 cm) dando una recogida en húmedo del 100%. Los tejidos se secaron después al aire durante 24 horas y se después se curaron con calor a 150°C durante tres minutos.

35

Ejemplo 9

Se cargaron un terpolímero de siloxano con funcionalidad amino, del Ejemplo Preparativo 9, (27,6 g), acrilato de estearilo (11,2 g), fluoromonómero $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (59,5 g) y acetato de butilo (208 g) a un recipiente de reacción, después de lo cual se añadió 1,1'-azo-bis-ciclohexanocarbonitrilo (0,58 g). La mezcla de reacción se calentó después a 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante ocho horas para producir una solución de un polímero suave repelente de agua y aceite. La solución resultante se diluyó después con acetato de butilo para producir una solución que contenía un 2% p/p de polímero. La solución resultante se aplicó después a diversos tejidos. La solución se aplicó al tejido (trozo de 6 cm x 6 cm) dando una recogida en húmedo del 100%. Los tejidos se secaron después al aire durante 24 horas y se después se curaron con calor a 150°C durante tres minutos.

45

Ejemplo Comparativo 13

50

Se cargaron fluoromonómero $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (60,5 g), acrilato de estearilo (30,3 g), dodecanotiol (1,05 g), acetato de butilo (190 g) y, 1,1'-azo-bis-ciclohexanocarbonitrilo (0,61 g) a un recipiente de reacción y se calentaron a 90°C y se mantuvieron durante ocho horas para producir un polímero de fluorocarbono repelente de aceite y agua de referencia.

55

60

65

ES 2 345 272 T3

Se evaluó la repelencia de aceite y agua y el tacto de los tejidos y los resultados se muestran en las Tablas I a IV, a continuación.

5

TABLA I

Resultados para repelencia de aceite

10

Muestra	Algodón	Algodón/Poliéster	Poliéster	Nylon
Ejemplo 7	5	5	6	5
Ejemplo 8	5	5	6	6
Ejemplo 9	5	6	6	6
Comparativo 13	5	5	6	6

20

Los resultados de la Tabla I muestran que la repelencia de aceite de los tejidos tratados con los productos de reacción poliméricos híbridos de fluorosilicona de la invención son tan buenos como los tejidos tratados con el polímero de fluorocarbono de control.

25

TABLA II

Resultados para el ensayo de pulverización de repelencia de agua

30

Muestra	Algodón	Algodón /Poliéster	Poliéster	Nylon
Ejemplo 7	80	80	90	100
Ejemplo 8	80	90	90	100
Ejemplo 9	80	90	90	100
Comparativo 13	80	90	90	100

40

45

TABLA III

Resultados para el ensayo de IPA/agua

50

Muestra	Algodón	Algodón /Poliéster	Poliéster	Nylon
Ejemplo 7	8	9	9	9
Ejemplo 8	8	9	9	9
Ejemplo 9	8	9	9	9
Comparativo 13	9	9	9	9

55

60

Los datos en las Tablas II y III muestran que la repelencia de agua de los tejidos tratados con los productos de reacción poliméricos híbridos de fluorosilicona de la invención son tan buenos como los tejidos tratados con el polímero de fluorocarbono de control.

65

ES 2 345 272 T3

TABLA IV

Evaluación de Manipulación

Muestra	Manipulación
Ejemplo 7	6
Ejemplo 8	6
Ejemplo 9	7
Comparativo 13	2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

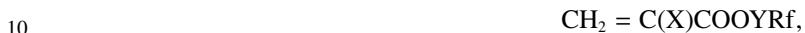
65

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que contiene flúor que comprende unidades de repetición derivadas de:

5 (A) un monómero que comprende;

(a) un monómero que contiene flúor de la fórmula:



en la que

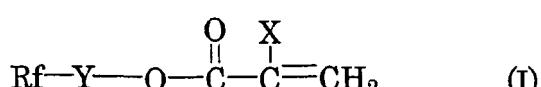
X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno,

15 Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente, y

Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, y

20 (B) un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto.

2. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el monómero que contiene flúor (a) es un compuesto de la fórmula:



30

en la que X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo CFX^1X^2

35

en la que X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno,

Y es un enlace directo,

40

un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

un grupo aromático o cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$,

45

en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo



50 en la que

Y^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo y

55

Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

60

3. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el organopolisiloxano con funcionalidad mercapto (B) es un organopolisiloxano con funcionalidad amino-mercápato que comprende unidades siloxi que tienen una fórmula media:



en la que

65

a es 0-4000, b es 1-1000, c es 1-1000,

R es, independientemente, un grupo orgánico monovalente,

ES 2 345 272 T3

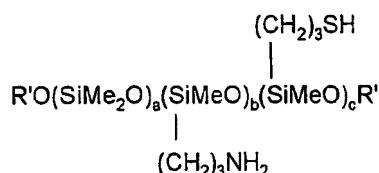
R^N es un grupo orgánico con funcionalidad amino monovalente, y

R^S es un grupo orgánico con funcionalidad mercapto monovalente.

5

4. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el organopolisiloxano con funcionalidad amino-mercápto tiene la fórmula media:

10



15

en la que a es 0-4000, b es 1-1000, c es 1-1000, y R' es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono o Me_3Si .

20

5. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el monómero (A) comprende adicionalmente:

25

(b) un monómero sin flúor, y

(c) opcionalmente presente, un monómero reticulable,

además de (a) el monómero que contiene flúor.

30

6. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el monómero sin flúor (b) es un acrilato de la fórmula general:

35



en la que A^1 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor y A^2 es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente un grupo alquilo representado por $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ a 30).

40

7. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el monómero reticulable (c) es un monómero que tiene al menos dos grupos reactivos, un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono o un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo reactivo.

45

8. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el monómero reticulable (c) no tiene flúor.

50

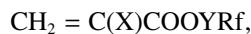
9. El polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X es cloro.

55

10. Un método para producir un polímero que contiene flúor que comprende polimerizar:

(A) un monómero que comprende;

(a) un monómero que contiene flúor de la fórmula:



60

en la que

X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno,

65

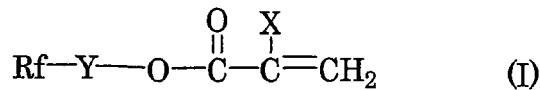
Y es un enlace directo o un grupo orgánico divalente, y

Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 21 átomos de carbono,

en presencia de;

B) un organopolisiloxano con funcionalidad mercapto.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el monómero que contiene flúor es un compuesto de
5 la fórmula:



en la que

15 X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencílico sustituido o no sustituido, un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo CFX^1X^2 ,

en la que X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno,

20 Y es un enlace directo,

un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

25 un grupo aromático o cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2^-$,

en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o

30 un grupo $-\text{CH}_2\text{CH(OY}^1\text{)}\text{CH}_2^-$,

en la que Y^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo, y

35 Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el organopolisiloxano con funcionalidad mercapto (B) es un organopolisiloxano con funcionalidad amino-mercado que comprende unidades siloxi que tienen la fórmula media:

40



45 en la que

a es 0-4000, b es 1-1000, c es 1-1000,

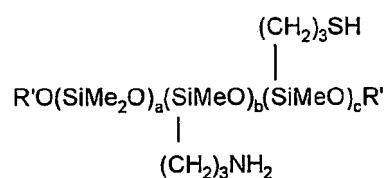
R es, independientemente, un grupo orgánico monovalente,

50 R^N es un grupo orgánico con funcionalidad amino monovalente, y

R^S es un grupo orgánico con funcionalidad mercapto monovalente.

55 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el organopolisiloxano con funcionalidad amino-mercado tiene la fórmula media:

60



65

donde a es 0-4000, b es 1-1000, c es 1-1000 y R' es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono o Me_3Si .

ES 2 345 272 T3

14. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero (A) comprende adicionalmente:

- (b) un monómero sin flúor, y
- 5 (c) opcionalmente presente, un monómero reticulable,

además de (a) el monómero que contiene flúor.

10 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el monómero sin flúor (b) es un acrilato de fórmula general:



15 en la que A¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor y A² es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, particularmente un grupo alquilo representado por C_nH_{2n+1} (n = 1 a 30).

20 16. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el monómero reticulable (c) es un monómero que tiene al menos dos grupos reactivos, un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono o un monómero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo reactivo.

25 17. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el monómero reticulable (c) no tiene flúor.

18. El método de acuerdo con la reivindicación 10 en el X es cloro.

30 19. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-18, en el que

30 del 5 al 99,9% en peso del monómero (A), y

del 0,1 al 95% en peso del organopolisiloxano con funcionalidad mercapto (B),

35 se usan en el método, con la condición de que la suma de (A) y (B) sea igual al 100%.

40 20. El polímero que contiene flúor preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-19.

40 21. Un agente de tratamiento superficial que comprende el polímero que contiene flúor de acuerdo con la reivindicación 1 ó 20.

45 22. El agente de tratamiento superficial de acuerdo con la reivindicación 21, que comprende adicionalmente un medio líquido.

45 23. Un método para tratar un sustrato con el agente de tratamiento superficial de acuerdo con la reivindicación 21 ó 22.

50 55 24. Una tela que se trata con el agente de tratamiento superficial de acuerdo con la reivindicación 21 ó 22.

60

65