

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 944**

51 Int. Cl.:

C08F 283/12 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

D06M 15/356 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2009 E 09788070 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2331595**

54 Título: **Polímeros de fluorosilicona y agente para el tratamiento de superficies**

30 Prioridad:

15.09.2008 US 96919 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.06.2016

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (50.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8323, JP y
DOW CORNING CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

MINAMI, SHINICHI;
ENOMOTO, TAKASHI;
MASUTANI, TETSUYA;
MIYAHARA, MASAHIRO;
USUGAYA, MITSUHIRO;
TAKEUCHI, RUMI;
YAMAMOTO, IKUO y
HUPFIELD, PETER CHESHIRE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 573 944 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

Polímeros de fluorosilicona y agente para el tratamiento de superficies

5 Campo técnico

Esta invención se relaciona con un producto de reacción de fluorosilicona de un organopolisiloxano funcional y un monómero que contiene flúor y con métodos de preparación de la fluorosilicona.

10 El producto de reacción de fluorosilicona (es decir, un polímero que contiene flúor y silicio) es útil para un agente de tratamiento de superficies (es decir, un agente de tratamiento de superficies que contiene flúor y silicio) que imparte una excelente repelencia al agua, repelencia a aceites, resistencia a la suciedad y tacto a un sustrato, tal como un tejido.

15 Técnica anterior

Los polímeros fluorocarbonados son ampliamente utilizados en la industria textil para impartir oleofobicidad/repelencia a los aceites a un tejido. Por ejemplo, US-A-5247008 describe agentes de acabado para tejidos, cuero, papel y sustratos minerales, los cuales 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.

US-A-5068295 describe un repelente de agua y aceites consistente en un copolímero de un acrilato o metacrilato de perfluoroalquilo, un poliorganosiloxano que contiene un grupo vinilo y un monómero de vinilo que contiene un grupo isocianato o isocianato bloqueado.

25 US-A-6582620 y US-A-5883185 describen una composición de tratamiento para tejidos para hacerlos repelentes de agua y aceites obtenido por cohidrólisis y condensación de (A) un alcoxisilano portador de alquilo fluorado, (B) un alcoxisilano portador de amino y (C) un poliorganosiloxano portador de alcoxisililo.

30 US-A-5536304 describe la aplicación de una mezcla de un polidimetilsiloxano terminado en anhídrido succínico y un poli(metacrilato de fluoroalquilo) al algodón para obtener un tejido con repelencia a aceites.

US-A-6472019 describe el tratamiento de un tejido con un agente repelente de agua y aceites consistente en un polímero que contiene flúor y un compuesto de ácido graso sulfatado, y WO 2004/069935 y WO 2004/069955 describen un polímero que contiene flúor suministrado como dispersión acuosa para el tratamiento de tejidos.

40 Uno de los principales inconvenientes de los acabados tópicos preparados con polímeros fluorocarbonados es que imparten un tacto áspero a la superficie del tejido. Se necesitan agentes de tratamiento de tejidos que impartan oleofobicidad y repelencia a aceites a los tejidos sin impartir un tacto áspero a la superficie de los tejidos, y preferiblemente que impartan al mismo tiempo una mejora en el tacto en comparación con el tejido no tratado.

Hasta ahora, con objeto de impartir tanto repelencia al agua y a los aceites como suavidad a un sustrato, tal como un tejido, se ha empleado ampliamente una composición repelente de agua y aceites que contiene un grupo perfluoroalquilo que da repelencia al agua y a los aceites y un compuesto de silicona que da suavidad. Rogamos vean, por ejemplo, JP-A-58-42682, JP-A-60-190408, JP-A-63-075082, JP-A-09-143877 y USP4070152.

50 Existe, por ejemplo, un método de utilización de un copolímero de un monómero de acrilato que contiene flúor y un monómero de acrilato de silicona con el mismo fin (por ejemplo, JP-A-02-214791 y JP-A-03-231986). Este método, sin embargo, presenta el problema de que disminuye la repelencia al agua y a los aceites.

US 5.258.458 desvela una composición para tratar sustratos fibrosos, donde dicha composición comprende (a) un terpolímero que tiene (i) unidades aleatoriamente distribuidas que contienen un grupo fluoroalifático R_f, (ii) unidades hidrocarbonadas libres de flúor y (iii) unidades que contienen una silicona, y (b) un polímero que contiene flúor que tiene grupos de unión derivados de isocianato y restos de isocianato bloqueado.

60 WO 2006/121171 se relaciona con un producto de reacción de fluorosilicona de un organopolisiloxano mercapto-funcional y un monómero que contiene flúor, donde el producto de reacción de fluorosilicona es adecuado para aplicación a sustratos tales como tejidos para impartirles propiedades de repelencia a los aceites, y donde el producto de reacción de fluorosilicona es preparado a partir de (A) un monómero que contiene flúor de fórmula CH₂=C(X)C(=O)OYR_f y (B) un organopolisiloxano mercapto-funcional.

Problemas que la invención ha de resolver

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un agente repelente de agua y de aceites consistente en un polímero de acrilato que contiene flúor que imparte una repelencia al agua y a los aceites y una resistencia a la suciedad excelentes y duraderas y un buen tacto a un substrato cuando se trata el substrato con el agente repelente de agua y de aceites.

Resumen de la invención

10 Los presentes inventores descubrieron que se puede conseguir el objeto antes mencionado mediante un polímero formado a partir de un monómero consistente en un monómero que contiene flúor y que se polimeriza en presencia de un organopolisiloxano funcional.

15 La presente invención proporciona un polímero que contiene flúor que comprende unidades repetitivas derivadas de un monómero consistente en un monómero que contiene flúor, donde el polímero que contiene flúor tiene un resto de silicona poseído por (o derivado de) un organopolisiloxano funcional.

20 La presente invención también proporciona un método de producción de un polímero que contiene flúor que comprende unidades repetitivas derivadas de un monómero consistente en un monómero que contiene flúor, donde el método consiste en la polimerización del monómero en presencia de un organopolisiloxano funcional para obtener el polímero que contiene flúor.

Esta invención proporciona un polímero que contiene flúor que comprende:

25 A) un monómero que comprende:

(A1) un monómero que contiene flúor de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$, donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno; Y es -O- o -NH-; Z es un enlace directo o un grupo orgánico divalente, y Rf es fluoroalquilo C_{1-20} , y

30 (A2) un monómero de (met)acrilato que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico, y

(B) un organopolisiloxano funcional que comprende unidades siloxi de fórmula media $(\text{R}_2\text{SiO})_a(\text{RR}^{\text{N}}\text{SiO})_b(\text{RR}^{\text{F}}\text{SiO})_c$, donde a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000, cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente, R^{N} es un grupo orgánico amino-funcional monovalente y R^{F} es un grupo orgánico mercapto-, vinil-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional monovalente.

35 La presente invención también proporciona un método de producción de un polímero que contiene flúor, consistente en la polimerización de:

40 (A) un monómero que comprende;

(A1) un monómero que contiene flúor de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$, donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno; Y es -O- o -NH-; Z es un enlace directo o un grupo orgánico divalente, y Rf es un grupo fluoroalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y

45 (A2) un monómero de (met)acrilato que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico, en presencia de:

(B) al menos un organopolisiloxano funcional que comprende unidades siloxi de fórmula media $(\text{R}_2\text{SiO})_a(\text{RR}^{\text{N}}\text{SiO})_b(\text{RR}^{\text{F}}\text{SiO})_c$, donde a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000, cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente, R^{N} es un grupo orgánico amino-funcional monovalente y R^{F} es un grupo orgánico mercapto-, vinil-, (met)acrilamida o (met)acrilato-funcional monovalente.

50 El polímero que contiene flúor (es decir, un producto de fluorosilicona) de la presente invención es útil para aportar propiedades repelentes de aceites a una variedad de superficies. Cuando se tratan tejidos, la fluorosilicona de la presente invención puede también aportar una mano o tacto más suave que los tratamientos repelentes de aceites basados en fluorocarburos convencionales.

Efectos de la invención

60 Según la presente invención, cuando se trata un substrato, el agente repelente de agua y de aceites que incluye el polímero de acrilato que contiene flúor puede impartir una repelencia al agua y a los aceites y una resistencia a la suciedad excelentes y duraderas al substrato. Cuando el substrato es un tejido, el tejido tratado tiene un buen tacto.

Modo de realización de la invención

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

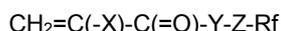
- 5 (A1) un monómero que contiene flúor,
 (A2) un monómero de (met)acrilato que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico, y
 (A3) eventualmente presente, un monómero distinto de los monómeros (A1) y (A2).

10 El polímero que contiene flúor puede ser preparado polimerizando los monómeros (A1) y (A2) y eventualmente (A3) en presencia del organopolisiloxano funcional (B).

(A) Monómero

(A1) Monómero que contiene flúor

15 El componente (A1) de la presente invención es un monómero que contiene flúor de fórmula:



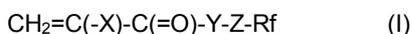
20 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno;

Y es -O- o -NH-;

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

25 Rf es un grupo fluoroalquilo de 1 a 20 átomos de carbono; Z puede ser, por ejemplo, un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo de fórmula $-(\text{CH}_2)_x-$, donde x es de 1 a 10, un grupo de fórmula $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2-$ o de fórmula $-\text{CON}(\text{R}^1)\text{R}^2-$, donde R^1 es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y R^2 es un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-$, donde R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo acilo de 1 a 10 átomos de carbono, tal como formilo o acetilo, o un grupo de fórmula $-\text{Ar}-\text{CH}_2-$, donde Ar es un grupo arileno que tiene eventualmente un sustituyente, o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$, o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ (donde m es de 1 a 10 y n es de 0 a 10.). X puede ser, por ejemplo, H, Me (grupo metilo), Cl, Br, I, F, CN y/o CF_3 .

El monómero que contiene flúor (A1) es preferiblemente un éster de acrilato de fórmula:



35 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son 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 de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

Y es -O- o -NH-;

40 Z es un enlace directo, un grupo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático de 6 a 18 átomos de carbono, un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ (donde R^1 es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ (donde Z^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo.), un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-$
 45 $(\text{CH}_2)_n-$ o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ (donde m es de 1 a 10 y n es de 0 a 10); y Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado de 1 a 20 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) (o en el monómero que contiene flúor), X puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado de 2 a 21 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son 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 de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

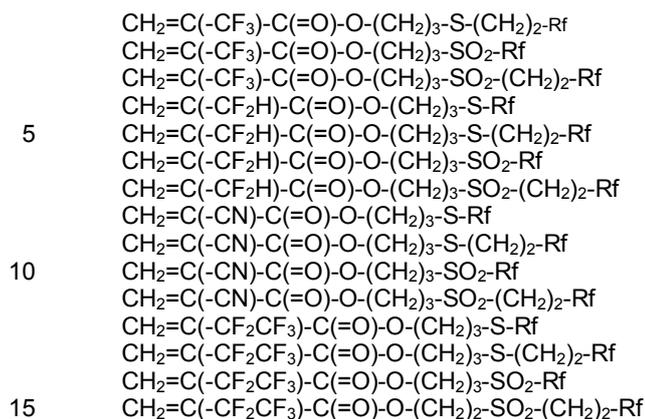
55 En la fórmula (I), el grupo Rf es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo. El número de carbonos del grupo Rf es de 1 a 20, por ejemplo, de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 8, en particular de 1 a 6, especialmente de 4 a 6.

Z es preferiblemente un grupo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o un grupo cicloalifático de 6 a 18 átomos de carbono, un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ (R^1 es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono), un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$ (Y^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo), un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ (donde m es de 1 a 10 y n es de 0 a 10). El grupo alifático es preferiblemente un grupo alquileo (en particular, el número de carbonos es de 1 a 4, por ejemplo, 1 ó 2.). El grupo aromático y el grupo

cicloalifático pueden estar substituidos o sin substituir. Cuando n es 0, el grupo -SO₂- o -S- se une directamente al grupo Rf.

Los ejemplos no limitativos del monómero que contiene flúor (A1) son los siguientes:

- 5
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-C₆H₄-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-CH₃)SO₂-Rf
 10
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-C₂H₅)SO₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-CH₂CH(-OH)CH₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-CH₂CH(-OCOCH₃)CH₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 15
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 20
 CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 25
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 30
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 35
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 40
 CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 45
 CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 50
 CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Rf
 55
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Rf
 60
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf



donde Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono.

(A2) Monómero de (met)acrilato que tiene a grupo hidrocarbonado cíclico

20 El polímero que contiene flúor tiene unidades repetitivas derivadas del monómero de (met)acrilato que contiene un grupo hidrocarbonado cíclico (A2).

25 En general, el monómero de (met)acrilato (A2) que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico es un monómero libre de átomos de flúor. El monómero de (met)acrilato (A2) que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico es un compuesto que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico (preferiblemente monovalente) y un grupo (met)acrilato monovalente. El grupo hidrocarbonado cíclico puede unirse directamente al grupo (met)acrilato. El grupo hidrocarbonado cíclico incluye grupos monocíclicos saturados o insaturados, grupos policíclicos y grupos de anillos con puentes. El grupo hidrocarbonado cíclico es preferiblemente saturado. Preferiblemente, el monómero de (met)acrilato (A2) tiene
30 de 4 a 20 átomos de carbono. Como ejemplos del grupo hidrocarbonado cíclico, se incluyen un grupo cicloalifático de 4-20 átomos de carbono, en particular de 5-12 átomos de carbono, un grupo aromático de 6-20 átomos de carbono y un grupo aralifático de 7-20 átomos de carbono. El grupo hidrocarbonado cíclico tiene preferiblemente a lo sumo 15 átomos de carbono, en particular a lo sumo 10 átomos de carbono. Preferiblemente, un átomo de carbono de un anillo del grupo hidrocarbonado cíclico se une directamente a (un átomo de oxígeno de) un grupo éster del monómero de (met)acrilato. El grupo hidrocarbonado cíclico es preferiblemente un grupo cicloalifático saturado. Como ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado cíclico, se incluyen un grupo ciclohexilo, un grupo t-butilciclohexilo, un grupo isobornilo, un grupo dicitropentaniilo y un grupo dicitropentenilo. El grupo (met)acrilato es un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y es preferiblemente un grupo metacrilato.

40 Como ejemplos específicos del monómero de (met)acrilato (A2) que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico, se incluyen metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de t-butilciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de dicitropentaniilo, acrilato de dicitropentaniilo y acrilato de dicitropentenilo.

(A3) Otros monómeros

45 El polímero que contiene flúor de la presente invención puede contener unidades repetitivas derivadas de (A3) otro monómero distinto de los monómeros (A1) y (A2). Preferiblemente, el otro monómero (A3) está libre de átomos de flúor. Como ejemplos del otro monómero (A3), se incluyen (A3-1) un monómero no entrecruzable y (A3-2) un monómero entrecruzable.

50 (A3-1) Monómero no entrecruzable

El monómero no entrecruzable (A3-1) es diferente del monómero entrecruzable (A3-2) y es no entrecruzable. El monómero no entrecruzable (A3-1) es preferiblemente un monómero libre de flúor que tiene un doble enlace carbono-carbono. El monómero no entrecruzable (A3-1) es generalmente un compuesto de vinilo libre de flúor. El monómero no entrecruzable (A3-1) es generalmente un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono. Como ejemplos preferibles del monómero no entrecruzable (A3-1), se 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 y vinil alquil éter. El monómero no entrecruzable (A3-1) no se limita a estos
60 ejemplos. El monómero no entrecruzable (A3-1) es preferiblemente haluro de vinilo y/o haluro de vinilideno.

ES 2 573 944 T3

El monómero no entrecruzable (A3-1) puede ser un éster de (met)acrilato con un grupo alquilo. El número de átomos de carbono del grupo alquilo puede ser de 1 a 30, por ejemplo, de 6 a 30, v.g., de 10 a 30. Por ejemplo, el monómero no entrecruzable (A3-1) puede ser un acrilato de fórmula general:



donde 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 = 1 a 30).

10 (A3-2) Monómero entrecruzable

El polímero que contiene flúor puede contener unidades repetitivas derivadas del monómero entrecruzable (A3-2). El monómero entrecruzable (A3-2) puede ser un compuesto libre de flúor que tenga al menos dos grupos reactivos y/o dobles enlaces carbono-carbono. El monómero entrecruzable (A3-2) puede ser un compuesto que tenga al menos dos dobles enlaces carbono-carbono o un compuesto que tenga al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo reactivo. Como ejemplos del grupo reactivo, se incluyen un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo clorometilo, un grupo isocianato bloqueado, un grupo amino y un grupo carboxilo.

20 Como ejemplos del monómero entrecruzable (A3-2), se incluyen diacetona acrilamida, (met)acrilamida, N-metilolacrilamida, (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de glicidilo, a los que no se limita el monómero entrecruzable.

25 La copolimerización con el monómero no entrecruzable (A3-1) y/o el monómero entrecruzable (A3-2) puede eventualmente mejorar diversas propiedades, tales como la repelencia al agua y la resistencia a la suciedad, la durabilidad de la limpieza y la durabilidad del lavado de dichas repelencia y resistencia, la solubilidad en solventes, la dureza y el tacto.

30 En el polímero que contiene flúor, la cantidad del monómero de (met)acrilato (A2) puede ser de 0,1 a 300 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 80 partes en peso, y la cantidad del otro monómero (A3) puede ser de a lo sumo 150 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 100 partes en peso, en base a 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (A1).

35 La cantidad del otro monómero (A3-1) puede ser de a lo sumo 100 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 50 partes en peso, y

La cantidad del otro monómero (A3-2) puede ser de a lo sumo 50 partes en peso, por ejemplo, de a lo sumo 20 partes en peso, en particular de 0,1 a 15 partes en peso, en base a 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (A1).

40 El monómero (A) puede ser polimerizado en presencia del organopolisiloxano (B). Como ejemplos de comonómero olefinicamente insaturado incluido en el otro monómero (A3), se incluyen ésteres de acrilato o metacrilato de alquilo 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 ser usado para ajustar la temperatura de transición del vidrio (T_g) del producto polimérico resultante de la reacción del monómero (A) y el organopolisiloxano (B); por ejemplo, se puede usar un acrilato que tenga un grupo alquilo de cadena larga de 4-20, en particular de 8-20, átomos de carbono, tal como acrilato o metacrilato de estearilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato o metacrilato de dodecilo, para formar un polímero más blando de menor T_g. Los copolímeros con un monómero de acrilato o metacrilato de alquilo pueden mejorar diversas propiedades, tales como la repelencia al agua y a los aceites y la liberabilidad de la suciedad, la durabilidad de la limpieza, la durabilidad del lavado y la resistencia a la abrasión de dichas repelencia y liberabilidad, la solubilidad en solventes, la dureza y el tacto (manipulación). Otros comonómeros de acrilato o metacrilato que pueden ser utilizados incluyen acrilato o metacrilato de polietilenglicol, acrilato o metacrilato de polipropilenglicol, acrilato o metacrilato de metoxipolietilenglicol y acrilato o metacrilato de metoxipolipropilenglicol. Otros comonómeros olefinicamente insaturados que pueden ser utilizados incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, un vinil alquil éter, isopreno o un éster vinílico, tal como acetato de vinilo o propionato de vinilo. Se puede usar un comonómero olefinicamente insaturado que contenga un grupo funcional que, aun no siendo reactivo con grupos amina, pueda ser reactivo con otros grupos funcionales para otorgar propiedades tales como una mayor substantividad sobre tejidos y otros sustratos. Son ejemplos de dichos grupos funcionales hidroxilo, amino y amida, y son ejemplos de comonómeros olefinicamente insaturados que los contienen acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato o metacrilato de 3-

cloro-2-hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato o metacrilato de dietilaminoetilo.

(B) Organopolisiloxano funcional

5 El organopolisiloxano funcional es un organopolisiloxano mercapto-, vinil-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional o una mezcla de éstos. Más concretamente, el organopolisiloxano funcional es un organopolisiloxano que tiene unidades siloxi de fórmula media $(R^2SiO)_a(RR^N SiO)_b(RR^F SiO)_c$, donde a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000, cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente, R^N es un grupo orgánico amino-funcional monovalente y R^F es un grupo orgánico mercapto-, vinil-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional monovalente; El organopolisiloxano funcional (B) funciona como un agente de transferencia de cadena. Mediante una reacción de polimerización, el organopolisiloxano funcional (B) se une al polímero que contiene flúor a través del grupo orgánico funcional.

15 El componente (B) de la presente invención puede ser un organopolisiloxano mercapto-funcional, es decir, un organopolisiloxano que tiene un grupo orgánico mercapto-funcional presente en la molécula. Tal como se usa aquí, un "grupo orgánico mercapto-funcional" es cualquier grupo orgánico que contenga un átomo de azufre, tal como $-(CH_2)_n-SH$ (n es un número de 0 a 10, en particular de 1 a 5).

20 El componente (B) de la presente invención puede ser un organopolisiloxano vinilo-funcional, es decir, un organopolisiloxano que tenga un grupo orgánico vinilo-funcional presente en la molécula. Tal como se usa aquí, un "grupo orgánico vinilo-funcional" es un grupo que contiene un grupo $-CH=CH_2$, tal como $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (n es un número de 0 a 10, en particular de 1 a 5). La silicona que contiene un grupo vinilo (B) (es decir, el organopolisiloxano vinilo-funcional (B)) es un compuesto de siloxano que tiene al menos un (por ejemplo, de 1 a 500, en particular de 2 a 50) grupo vinilo y un resto de silicona que tiene dos o más uniones siloxano.

25 El componente (B) de la presente invención puede ser un organopolisiloxano (met)acrilamida-funcional, es decir, un organopolisiloxano que tenga un grupo orgánico (met)acrilamida-funcional presente en la molécula. El término "(met)acrilamida" significa acrilamida o metacrilamida. Tal como se usa aquí, un "grupo orgánico (met)acrilamida-funcional" es un grupo que contiene un grupo $-NH-C(=O)-CQ=CH_2$, tal como $-(CH_2)_n-NH-C(=O)-CQ=CH_2$ (donde Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y n es un número de 0 a 10, en particular de 1 a 5). La silicona que contiene un grupo (met)acrilamida (B) (es decir, el organopolisiloxano (met)acrilamida-funcional (B)) es un compuesto de siloxano que tiene al menos un (por ejemplo, de 1 a 500, en particular de 2 a 50) grupo (met)acrilamida y un resto de silicona que tiene dos o más uniones siloxano.

35 El componente (B) de la presente invención puede ser un organopolisiloxano (met)acrilato-funcional, es decir, un organopolisiloxano que tenga un grupo orgánico (met)acrilato-funcional presente en la molécula. El término "(met)acrilato" significa acrilato o metacrilato. Tal como se usa aquí, un "grupo orgánico (met)acrilato-funcional" es un grupo que contiene $-Q-O-C(=O)CX=CH_2$, donde Q es un grupo orgánico divalente, por ejemplo, un grupo hidrocarbonado C_{1-20} , tal como un grupo alquileo C_{1-10} , y X es Me o H. La silicona que contiene un grupo (met)acrilato (B) (es decir, el organopolisiloxano (met)acrilato-funcional (B)) es un compuesto de siloxano que tiene al menos un (por ejemplo, de 1 a 500, en particular de 1 a 50, especialmente de 2 a 40) grupo (met)acrilato y un resto de silicona que tiene dos o más uniones siloxano.

45 Los organopolisiloxanos son bien conocidos en la técnica y con frecuencia se les designa por la fórmula general $R_nSiO_{(4-n)/2}$, donde los organopolisiloxanos pueden comprender cualquier número de unidades siloxi "M" (monofuncionales) $(R_3SiO_{0,5})$, de unidades siloxi "D" (difuncionales) (R_2SiO) , de unidades siloxi "T" (trifuncionales) $(RSiO_{1,5})$ o de unidades siloxi "Q" (SiO_2) , donde R es independientemente un grupo orgánico monovalente. Estas unidades siloxi pueden combinarse de varias 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 cauchos y resinas. R es independientemente un grupo orgánico monovalente; de manera alternativa, R es un grupo hidrocarbonado de 1 a 30 carbonos; de manera alternativa, R es un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, o, de manera alternativa, R es metilo.

55 Los organopolisiloxanos útiles como componente (B) en la presente invención se caracterizan por que al menos uno de los grupos R en la fórmula $R_nSiO_{(4-n)/2}$ es un grupo mercapto, vinilo o (met)acrilamida, o, de manera alternativa, por ser al menos uno de los grupos R un grupo mercapto, vinilo o (met)acrilamida y ser uno de los grupos R un grupo organofuncional, o, de manera alternativa, por ser uno de los grupos R un grupo organofuncional que también contiene un grupo mercapto, vinilo o (met)acrilamida. El grupo organofuncional y el grupo mercapto-, vinilo-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional pueden estar presentes sobre cualquier unidad siloxi que tenga un substituyente R, es decir, que pueden estar presentes sobre cualquier unidad M, D o T. Típicamente, los grupos organofuncionales y los grupos mercapto, vinilo, (met)acrilamida o (met)acrilato están presentes como un

substituyente R sobre una unidad siloxi D.

Tal como se usa aquí, "grupo organofuncional" significa un grupo orgánico que contiene cualquier número de átomos de carbono, pero el grupo contiene al menos un átomo diferente de carbono e hidrógeno. Como ejemplos representativos de tales grupos organofuncionales, se incluyen, aminas, amidas, sulfonamidas, cuaternarios, éteres, epoxi, fenoles, ésteres, carboxilos, cetonas y alquilos y arilos sustituidos con halógenos, por nombrar unos cuantos. De manera alternativa, el grupo organofuncional es un grupo orgánico amino-funcional.

Cuando el grupo organofuncional es un grupo orgánico amino-funcional, se designa el grupo orgánico amino-funcional en las fórmulas de la presente invención como R^N y se ilustra mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1NHR^2$, $-R^1NR_2^2$ o $-R^1NHR^1NHR^2$, donde cada R^1 es independientemente un grupo hidrocarbonado divalente de al menos 2 átomos de carbono y R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo, que puede tener de 1 a 10 átomos de carbono. Cada R^1 es típicamente un grupo alquileo de 2 a 20 átomos de carbono. R^1 es ilustrado mediante grupos tales como: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Los grupos alquilo R^2 son como se ha ilustrado anteriormente para R. Cuando R^2 es un grupo alquilo, es típicamente metilo.

Algunos ejemplos de grupos hidrocarbonados amino-funcionales adecuados son: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{NH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Típicamente, el grupo amino-funcional es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Se designa el grupo orgánico mercapto-funcional en las fórmulas de la presente invención como R^S y es ilustrado mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1SR^2$, donde cada R^1 y R^2 es como se ha definido anteriormente. El grupo mercapto-funcional es ilustrado mediante las fórmulas siguientes: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$. Típicamente, el grupo mercapto-funcional es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

Se designa el grupo orgánico vinilo-funcional en las fórmulas de la presente invención como R^V . El grupo orgánico vinilo-funcional es ilustrado mediante las fórmulas siguientes: $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Típicamente, el grupo vinilo-funcional es $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

El grupo orgánico (met)acrilamida-funcional es designado en las fórmulas de la presente invención como R^A y es ilustrado mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CQ}=\text{CH}_2$ (donde R^1 es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene al menos 2 átomos de carbono y Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo). El grupo (met)acrilamida-funcional es ilustrado mediante las fórmulas siguientes: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Típicamente, el grupo (met)acrilamida-funcional es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

El grupo orgánico (met)acrilato-funcional es designado en las fórmulas de la presente invención como R^{MA} y es ilustrado mediante grupos que tienen la fórmula: $-R^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CQ}=\text{CH}_2$ (donde R^1 es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene al menos 2 átomos de carbono y Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo). El grupo (met)acrilato-funcional es ilustrado mediante las fórmulas siguientes: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Típicamente, el grupo (met)acrilato-funcional es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

En la presente invención, el organopolisiloxano (B) comprende unidades siloxi que tienen la fórmula media:



donde: a es 0-4.000, de manera alternativa de 1 a 1.000, de manera alternativa de 2 a 400;

b es 0-1.000, de manera alternativa de 1 a 100, de manera alternativa de 2 a 50;

c es 1-1.000, de manera alternativa de 2 a 100, de manera alternativa de 3 a 50;

R es independientemente un grupo orgánico monovalente,

de manera alternativa, R es un hidrocarburo de 1- 30 átomos de carbono,

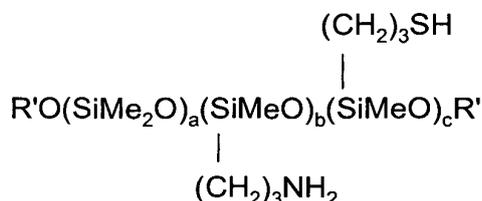
de manera alternativa, R es un grupo alquilo monovalente de 1 - 12 carbonos, o de manera alternativa, R es un grupo metilo;

R^N es un grupo orgánico amino-funcional monovalente como se ha definido anteriormente;

5 R^F es R^S (un grupo orgánico mercapto-funcional monovalente como se ha definido anteriormente), R^V (un grupo orgánico vinilo-funcional monovalente como se ha definido anteriormente), R^A (un grupo orgánico (met)acrilamida-funcional monovalente como se ha definido anteriormente) o R^{MA} (un grupo orgánico (met)acrilato-funcional monovalente).

10 El organopolisiloxano (B) puede terminar con un átomo de hidrógeno (para dar lugar a un grupo silanol en la unidad siloxi terminal del terpolímero), o con un grupo alquilo de 1 - 30 átomos de carbono (para dar lugar a un grupo alcoxi en la unidad siloxi terminal del terpolímero). Cuando se usa un grupo alquilo, el grupo alquilo puede ser un alquilo lineal o ramificado de 1 - 30 carbonos; de manera alternativa, el grupo alquilo puede ser un grupo alquilo de cadena larga de 4-20, de manera alternativa de 8-20, átomos de carbono, tal como estearilo. De manera alternativa, el organopolisiloxano puede terminar con un grupo trimetilsililo.

15 El organopolisiloxano (B) en una realización preferible (B') puede ser representado mediante la siguiente fórmula media, por ejemplo:



20

donde: a es 0-4.000, de manera alternativa de 1 a 1.000, de manera alternativa de 2 a 400;

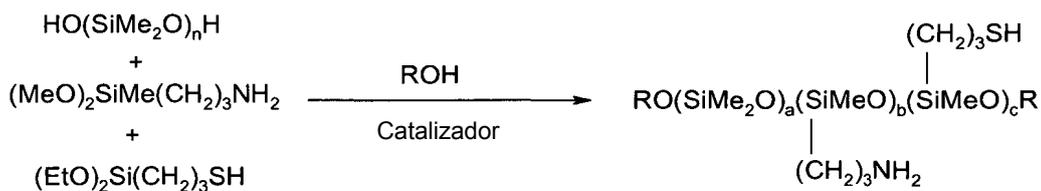
b es 0-1.000, de manera alternativa de 1 a 100, de manera alternativa de 2 a 50;

c es 1-1.000, de manera alternativa de 2 a 100, de manera alternativa de 3 a 50,

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

Los terpolímeros de organopolisiloxano amino-mercapto-funcionales de esta realización preferible (B') pueden ser preparados mediante cualquier técnica conocida en este campo para la preparación de terpolímeros de organopolisiloxano que contienen grupos amino y/o mercapto-funcionales. Típicamente, los organopolisiloxanos (B') son preparados mediante una reacción de polimerización por condensación de un alcoxisilano amino-funcional, un monómero de silano mercapto-funcional y un organopolisiloxano que tiene una terminación alcoxi o silanol, como se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción general.

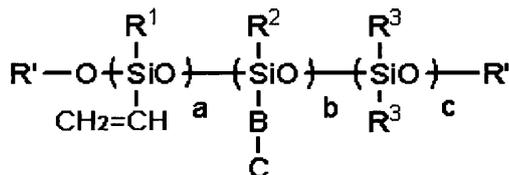
30



35

Los organopolisiloxanos de condensación son bien conocidos en la técnica y están típicamente catalizados por la adición de una base fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o un compuesto de estaño. De manera alternativa, se podría emplear la copolimerización de los ciclosiloxanos funcionalizados.

40 La silicona que contiene un grupo vinilo (B) es, por ejemplo, de la fórmula:

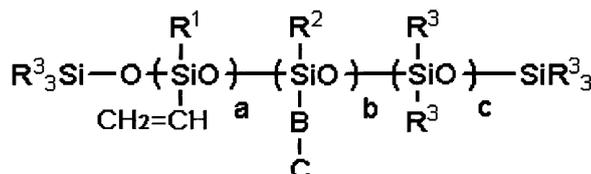


45 donde R¹ es un grupo metilo, un grupo metoxi, un grupo fenilo o un grupo hidroxilo;

R² es un grupo metilo, un grupo metoxi, un grupo fenilo o un grupo hidroxilo;

R³ es un grupo metilo, un grupo metoxi, un grupo fenilo o un grupo hidroxilo;
 R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 40 átomos de carbono o Me₃Si;
 B es un grupo hidrocarbonado saturado divalente de 1-10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido con una o dos uniones éter;
 C es hidroxilos, aminas, amidas, sulfonamidas, cuaternarios, éteres, epoxi, fenoles, ésteres, carboxilos, cetonas o alquilos o arilos sustituidos por halógenos;
 a, b y c son números enteros que muestran el número de unidades repetitivas; a es de 1 a 4.000, por ejemplo, de 2 a 2.000; b es de 1 a 1.000, preferiblemente de 1 a 800, y c es de 0 a 1.000, preferiblemente de 1 a 800.

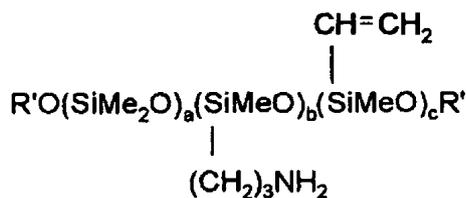
10 El ejemplo de silicona que contiene un grupo vinilo (B) es como sigue:



15 donde los grupos tales como el grupo R¹ y los subíndices se definen del mismo modo que como se ha mencionado anteriormente.

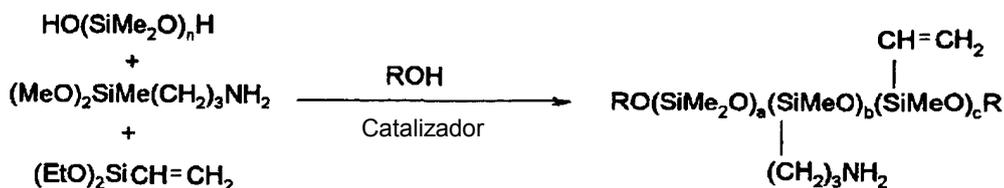
El grupo funcional C es un grupo amino (es decir, que la silicona que contiene un grupo vinilo (B) es una vinilaminosilicona). El grupo amino tiene el efecto de mejorar notablemente la afinidad con los otros materiales que constituyen el cosmético y con la piel del cuerpo humano.

20 El organopolisiloxano (B') de la realización preferible antes mencionada puede ser representado por la siguiente fórmula media, por ejemplo:



25 donde: a es 0-4.000, de manera alternativa de 1 a 1.000, de manera alternativa de 2 a 400;
 b es 0-1.000, de manera alternativa de 1 a 100, de manera alternativa de 2 a 50;
 c es 1-1.000, de manera alternativa de 2 a 100, de manera alternativa de 3 a 50,
 y R' es H, un grupo alquilo de 1 a 40 átomos de carbono o Me₃Si.

30 Los terpolímeros de organopolisiloxano vinilamino-funcionales de esta realización preferible (B') pueden ser preparados por cualquier técnica conocida en este campo para la preparación de terpolímeros de organopolisiloxano que contienen grupos amino- y/o vinil-funcionales. Típicamente, los organopolisiloxanos (B') son preparados por una reacción de polimerización por condensación de un alcóxilano amino-funcional, un monómero de silano vinil-funcional y un organopolisiloxano que tiene una terminación alcoxi o silanol, como ilustra el siguiente esquema de reacción general.



40 Los organopolisiloxanos de condensación son bien conocidos en la técnica y están típicamente catalizados por la adición de una base fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o un compuesto de estaño. De manera alternativa, se podría usar la copolimerización de los ciclosiloxanos funcionalizados.

45 Típicamente, el organopolisiloxano (met)acrilamida-funcional puede ser preparado por reacción del organopolisiloxano amino-funcional con anhídrido (met)acrílico. En la reacción, el grupo amino (-NH₂) se convierte

en un grupo (met)acrilamida ((-NH-C(=O)-CQ=CH₂ (donde Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)). Por ejemplo, el organopolisiloxano (met)acrilamida-funcional puede tener un grupo =Si-(CH₂)_nNH-C(=O)-CQ=CH₂ (donde Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y n es un número de 0 a 10, en particular de 1 a 5).

5 Típicamente, el organopolisiloxano (met)acrilato-funcional puede ser preparado por reacción de un organopolisiloxano carbinol-funcional con anhídrido (met)acrílico. En la reacción con un siloxano carbinol-funcional, el grupo carbinol (-OH) se convierte en un grupo (met)acrilato ((-O-C(=O)-CQ=CH₂ (donde Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)). Por ejemplo, el organopolisiloxano metacrilato-funcional puede tener un grupo =Si-(CH₂)_n-O-C(=O)-CQ=CH₂ (donde Q es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y n es un número de 0 a 10, en particular de 1 a 5).

10 El polímero que contiene flúor puede tener un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 5.000.000, en particular de 3.000 a 5.000.000, especialmente de 10.000 a 1.000.000. Se puede determinar el peso molecular medio ponderal (en términos de poliestireno) del polímero que contiene flúor por GPC (Gel Permeation Chromatography, cromatografía de permeación por gas).

En el polímero que contiene flúor, las unidades repetitivas pueden no situarse como se muestra en las fórmulas químicas, y el polímero que contiene flúor puede ser un polímero aleatorio o un copolímero de bloques.

20 El polímero que contiene flúor de la presente invención puede ser producido por polimerización en masa, polimerización en solución y polimerización en emulsión.

En la polimerización en masa, se adopta un método en el cual se purga una mezcla de los monómeros y el organopolisiloxano funcional con nitrógeno, se añade entonces un iniciador de la polimerización y se agita la mezcla a entre 30 y 80°C durante varias horas (de 2 a 15) para polimerizarla. Como ejemplos del iniciador de la polimerización, se incluyen azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo. El iniciador de la polimerización puede ser usado en una cantidad de 0,01 a 20 partes en peso, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros.

30 En el caso de la polimerización en solución, se disuelve la mezcla de los monómeros y el organopolisiloxano funcional en un solvente orgánico adecuado en el cual éstos puedan disolverse y al que éstos sean inertes y se polimeriza después del mismo modo que como se ha descrito anteriormente. Como ejemplos del solvente orgánico, se incluyen un solvente basado en hidrocarburos, un solvente basado en ésteres, un solvente basado en cetonas, un solvente basado en alcoholes, un solvente basado en silicona y un solvente que contiene flúor. El solvente orgánico es inerte al monómero y disuelve el monómero, y, como ejemplos del mismo, se incluyen acetona, cloroformo, HCHC225, alcohol isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoroetano y triclorotrifluoroetano. El solvente orgánico puede ser usado en una cantidad de 50 a 2.000 partes en peso, por ejemplo, de 50 a 1.000 partes en peso, en base a 100 partes en peso del total de los monómeros.

45 En la polimerización en solución, se puede emplear un método de disolución del/de los monómero(s) en un solvente orgánico en presencia de un iniciador de la polimerización, reemplazo de la atmósfera por nitrógeno y agitación de la mezcla con calentamiento, por ejemplo, a una temperatura de 30 grados C a 120 grados C durante 1 hora a 10 horas.

50 En el caso de la polimerización en emulsión, la polimerización es llevada a cabo del mismo modo que como se ha descrito anteriormente después de emulsionar una mezcla de los monómeros y el organopolisiloxano funcional en agua usando un emulsionante apropiado. En algunas combinaciones de los monómeros (a) a (c) y el organopolisiloxano funcional, una escasa compatibilidad de los monómeros y el organopolisiloxano funcional en agua da lugar a una escasa copolimerizabilidad. En tal caso, se adopta un método en el cual se añade un solvente auxiliar apropiado, tal como glicoles y alcoholes y/o un monómero de bajo peso molecular para aumentar la compatibilidad de la mezcla. Un grupo hidrofóbico del emulsionante para uso en la polimerización en emulsión puede ser cualquiera entre un tipo hidrocarbonado, un tipo que contiene silicio y un tipo que contiene flúor. En cuanto a la ionicidad del grupo hidrofílico, se puede usar cualquiera entre uno no iónico, uno aniónico, uno catiónico y uno anfotérico. Como iniciador de la polimerización para la polimerización en emulsión, por ejemplo, se usan iniciadores hidrosolubles (v.g., peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, perbenzoato de t-butilo, hidroperóxido de 1-hidroxiclohexilo, peróxido de 3-carboxipropionilo, peróxido de acetilo, diclorhidrato de azobisisobutilamidina, azobisisobutironitrilo, peróxido de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio) e iniciadores solubles en aceites (v.g., azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo). El iniciador de la polimerización puede ser

usado en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso en base a 100 partes en peso de los monómeros.

En la polimerización en emulsión, se puede emplear un método de emulsión de monómeros en agua en presencia de un iniciador de la polimerización y de un agente emulsionante, reemplazo de la atmósfera por nitrógeno y polimerización con agitación, por ejemplo, a una temperatura de entre 30 grados C y 120 grados C, por ejemplo, de entre 50 grados C y 80 grados C, durante 1 hora a 10 horas.

Cuando los monómeros no están completamente compatibilizados, se añade preferiblemente a estos monómeros un agente compatibilizador capaz de compatibilizarlos suficientemente (v.g., un solvente orgánico hidrosoluble y un monómero de bajo peso molecular). Gracias a la adición del agente compatibilizador, se pueden mejorar la emulsionabilidad y la polimerizabilidad.

Como ejemplos del solvente orgánico hidrosoluble, se incluyen acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, propilenglicol, dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol, tripropilenglicol y etanol. El solvente orgánico hidrosoluble puede ser usado en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, v.g., de 10 a 40 partes en peso, en base a 100 partes en peso de agua. Son ejemplos del monómero de bajo peso molecular metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo. El monómero de bajo peso molecular puede ser usado en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, v.g., de 10 a 40 partes en peso, en base a 100 partes en peso del total de los monómeros.

Como agente emulsionante, se pueden usar diversos agentes emulsionantes, tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico, en una cantidad de 0,5 a 20 partes en peso en base a 100 partes en peso de los monómeros. El agente emulsionante usado en la polimerización en emulsión puede tener un grupo hidrofóbico, que puede ser un hidrocarburo, una silicona o un compuesto que contenga flúor, y un grupo hidrofílico, que puede ser no iónico, aniónico, catiónico o anfotérico. Es preferible una combinación del agente emulsionante aniónico y el agente emulsionante no iónico para obtener tanto estabilidad de la emulsión como seguridad para la piel. La cantidad del agente emulsionante aniónico es del 5 al 80% en peso, preferiblemente del 10 al 60% en peso, en base al total del agente emulsionante aniónico y el agente emulsionante no iónico. Preferiblemente, el agente emulsionante aniónico es polioxietilén alquil (preferiblemente alquilo de C₁ a C₃₀) éter, sal sulfato, y el agente emulsionante no iónico es un éster de ácido graso y sorbitán, un éster de polioxietileno ácido graso y sorbitán, polioxietileno aceite de ricino endurecido y/o un éster de polioxietileno ácido graso y sorbitol.

Con objeto de obtener una dispersión polimérica en agua, que tenga un gran contenido en sólidos poliméricos y que tenga partículas muy finas y estables, es deseable dispersar la mezcla de los monómeros y el organopolisiloxano funcional en agua usando un dispositivo de emulsión capaz de aplicar una fuerte energía de cizalladura (v.g., un homogenizador de alta presión y un homogenizador ultrasónico) para preparar las partículas finas de la mezcla, y se lleva a cabo entonces la polimerización.

El producto de reacción de fluorosilicona del monómero (A) y el organopolisiloxano (B) puede ser preparado por cualquier procedimiento de reacción conocido en la técnica para efectuar la polimerización de dichos monómeros. Preferiblemente, la fluorosilicona puede ser preparada según el procedimiento de la presente invención, consistente en: la reacción del monómero (A) en presencia del organopolisiloxano funcional (B) por medio de una reacción de polimerización, preferiblemente una reacción de polimerización de radicales libres.

Los componentes (A) y (B) en el procedimiento son los mismos que los descritos anteriormente.

El procedimiento puede ser también llevado a cabo en presencia de un solvente orgánico polar. El solvente orgánico polar puede ser uno o más solventes a base de alcohol, cetona o éster seleccionados entre butanol, t-butanol, isopropanol, butoxietanol, metilisobutilcetona, metiletilcetona, 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 de radicales libres puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica para iniciar reacciones de radicales libres, tales como peróxidos orgánicos o compuestos azo. Son ejemplos representativos no limitantes: compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo o azobisisovaleronitrilo (AIVN), y peróxidos, tales como peróxido de benzoilo. La temperatura de polimerización varía típicamente entre 50 y 120°C.

De manera alternativa, el producto de reacción polimérico puede ser obtenido usando la técnica de polimerización en emulsión, donde todos los componentes son polimerizados en presencia de agua, surfactantes e iniciador de la polimerización.

El producto de reacción de fluorosilicona puede contener diversas proporciones del monómero (A) y del

organopolisiloxano (B), según se controla por la cantidad de cada uno de los (A) y (B). La fluorosilicona puede contener de un 5 a un 99,9% en peso, preferiblemente de un 10 a un 95% en peso, del monómero (A), y de un 0,1 a un 95% en peso, preferiblemente de un 5 a un 90% en peso, del organopolisiloxano (B), con la condición de que la suma de los % en peso de (A) y (B) sea igual al 100%. Un producto de fluorosilicona que tenga una gran proporción de organopolisiloxano puede dar una mayor substantividad a sustratos fibrosos o suavidad de manejo del material tratado. Un producto polimérico que tenga una gran proporción de monómero que contiene flúor puede dar una máxima hidrofobicidad y oleofobicidad.

El producto de reacción de fluorosilicona es generalmente obtenido como solución. Puede ser aislado por evaporación del solvente. Para aplicación como repelente de aceites, se requiere generalmente que el producto de reacción de fluorosilicona esté en forma líquida y la solución obtenida por la reacción puede con frecuencia ser diluida hasta obtener una solución adecuada para aplicación a tejidos. De manera alternativa, se puede disolver el producto de reacción de fluorosilicona en un solvente diferente para aplicación a tejidos, por ejemplo, en un solvente orgánico polar de mayor punto de ebullición. El producto de reacción de fluorosilicona puede de manera alternativa ser emulsionado mezclando con agua y un agente emulsionante, tal como un surfactante catiónico y/o un surfactante no iónico o aniónico. El producto de reacción de fluorosilicona puede ser aislado antes de la emulsión, o la solución de producto de polimerización puede ser emulsionada, eventualmente con eliminación de solvente. Si se obtiene el producto polimérico por polimerización en emulsión, se usa generalmente la emulsión, diluida según sea necesario, sin aislar el producto polimérico.

La solución o emulsión del producto de reacción de fluorosilicona puede ser aplicada a sustratos fibrosos, tales como tejidos, por cualquiera de los métodos conocidos para el tratamiento de tejidos con líquidos. La concentración del producto de reacción de fluorosilicona en la solución aplicada al tejido puede ser, por ejemplo, del 0,5 al 20% en peso, de manera alternativa del 1 al 5%. Cuando el tejido es una tela, se puede sumergir la tela en la solución o se puede mojar o pulverizar con la solución. El tejido tratado es secado y es preferiblemente calentado, por ejemplo a 100-200°C, para desarrollar la repelencia a aceites.

De manera alternativa, el producto de reacción de fluorosilicona puede ser aplicado a un tejido mediante un procedimiento de limpieza, tal como en una aplicación de lavandería o un procedimiento de limpieza en seco.

El tejido que se trata es típicamente una tela, incluyendo telas tejidas, de punto y no tejidas, telas en forma de ropa y alfombras, pero también puede ser una fibra o un hilo o un producto textil intermediario, tal como una mecha o una hebra. El material textil puede ser una fibra natural, tal como algodón o lana, una fibra artificial, tal como viscosa, rayón o lyocell, o una fibra sintética, tal como poliéster, poliamida o fibra acrílica, o puede ser una mezcla de fibras, tal como una mezcla de fibras naturales y sintéticas. El producto polimérico de la invención es, en particular, efectivo para hacer que fibras celulósicas, tales como algodón o rayón, sean oleofóbicas y repelentes de aceites. El procedimiento de la invención generalmente también hace que el tejido sea hidrofóbico y repelente de agua. El tratamiento de telas con el producto polimérico de la invención imparte repelencia a los aceites a las telas, impartiendo al mismo tiempo una mejora en el tacto en comparación con la tela no tratada, e impartiendo también una mejora en el tacto en comparación con la tela tratada con agentes de tratamiento de tejidos a base de fluoropolímeros conocidos.

El sustrato fibroso puede ser de manera alternativa cuero. El producto polimérico puede ser aplicado al cuero a partir de una solución o emulsión acuosa en diversas fases del procesamiento del cuero, por ejemplo durante el procesamiento final húmedo del cuero o durante el acabado del cuero, para hacer que el cuero sea hidrofóbico y oleofóbico.

El sustrato fibroso puede ser de manera alternativa papel. El producto polimérico puede ser aplicado a papel preformado o en diversas etapas de la producción de papel, por ejemplo durante el secado del papel.

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

El agente para el tratamiento de superficies puede ser aplicado a un sustrato que se ha de tratar mediante un procedimiento conocido. Se puede llevar a cabo la aplicación del agente para el tratamiento de superficies por inmersión, pulverización y revestimiento. Normalmente, se diluye el agente para el tratamiento de superficies con un solvente orgánico o agua, se adhiere a las superficies del sustrato mediante un procedimiento bien conocido, tal como un revestimiento por inmersión, un revestimiento por pulverización y un revestimiento con espuma, y se seca. Si es necesario, se aplica el líquido de tratamiento junto con un agente entrecruzante adecuado, seguido de curado.

Es también posible añadir agentes a prueba de polillas, suavizantes, agentes antimicrobianos, pirorretardantes, agentes antiestáticos, agentes fijadores de pintura, agentes a prueba de arrugas, etc. al agente para el tratamiento de superficies. La concentración del compuesto que contiene flúor en el líquido de tratamiento que contacta con el substrato puede ser del 0,01 al 10% en peso (en particular, para el revestimiento por inmersión), por ejemplo, del 0,05 al 10% en peso (en particular, para el revestimiento por pulverización), en base al líquido de tratamiento.

El substrato que ha de ser tratado con el agente para el tratamiento de superficies (por ejemplo, un agente repelente de agua y aceites) de la presente invención es preferiblemente un tejido. El tejido incluye diversos ejemplos. Como ejemplos del tejido, se 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.

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

El término "tratamiento" significa que el agente de tratamiento es aplicado al substrato por inmersión, pulverización, revestimiento o similar. El polímero que contiene flúor que es un componente activo del agente de tratamiento puede penetrar en el interior del substrato o puede adherirse a la superficie del substrato gracias al tratamiento.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos de preparación y Ejemplos dan una mayor ilustración de la presente invención con detalle, pero no han de ser considerados como limitantes de su alcance. Todas las partes y porcentajes que aparecen en los ejemplos son en base al peso, y todas las mediciones fueron obtenidas a aproximadamente 23°C, a menos que se indique lo contrario.

Prueba de repelencia al agua de ducha (JIS-L-1092)

Se realizó la prueba de repelencia al agua de ducha según JIS-L-1092. Se expresó la repelencia al agua de ducha mediante repelencia al agua N° (como se muestra en la Tabla 1 descrita a continuación).

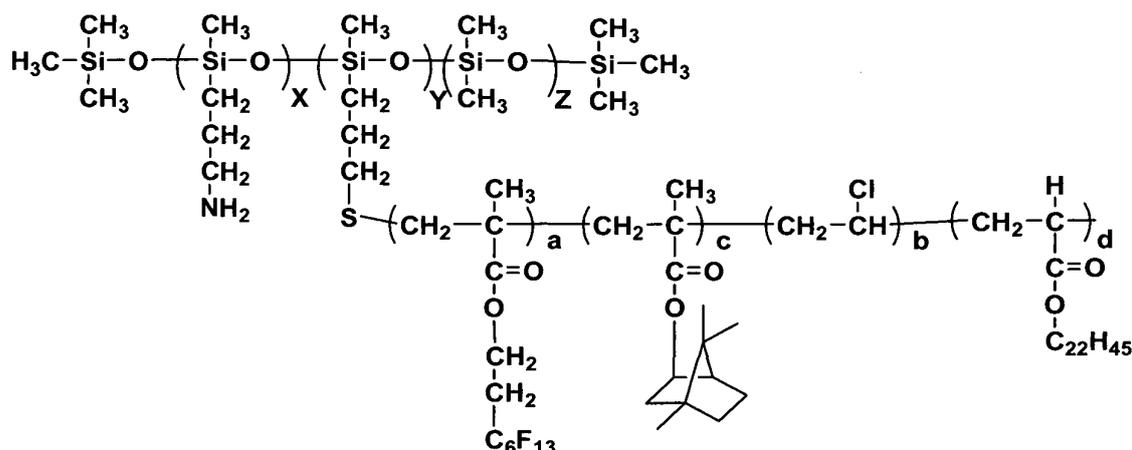
Se usan un embudo de vidrio que tiene un volumen de al menos 250 ml y una boquilla de pulverización que puede pulverizar 250 ml de agua durante 20-30 segundos. Un marco de pieza de ensayo es un marco metálico que tiene un diámetro de 15 cm. Se preparan tres láminas de una pieza de ensayo de un tamaño de aproximadamente 20 cm x 20 cm y se monta la lámina sobre un marco de sujeción de pieza de ensayo, de tal forma que la lámina no tenga arrugas. Se localizó el centro de la pulverización en 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 pieza de ensayo (durante un tiempo de 25-30 segundos). Se retira el marco de sujeción del soporte, se agarra un borde del marco de sujeción de tal forma que la superficie frontal esté hacia abajo y se golpea ligeramente el otro borde con una sustancia rígida. Se gira además el marco de sujeción 180° y se repite el mismo procedimiento para dejar caer el exceso de gotitas de agua. Se compara la pieza de ensayo húmeda con un patrón de comparación húmedo para obtener una graduación de 0, 50, 70, 80, 90 y 100 puntos en orden de pobre repelencia al agua a excelente repelencia al agua. Los resultados son obtenidos de una media de tres mediciones.

Tabla 1

Repelencia al agua N°	Estado
100	No hay humedad o adhesión de gotitas de agua sobre la superficie
90	No hay humedad, pero hay adhesión de pequeñas gotitas de agua sobre la superficie
80	Humedad de tipo pequeñas gotitas de agua separadas sobre la superficie
70	Humedad sobre la mitad de la superficie y pequeña humedad separada que penetra en la tela
50	Humedad en toda la superficie
0	Humedad en la totalidad de las superficies frontal y posterior

Durabilidad de lavado de la repelencia al agua

Se realiza un lavado repetidamente diez veces o veinte veces o treinta veces según el método JIS L-0217-103, y luego se evalúa la repelencia al agua y a los aceites (HL10 o HL20 o HL30). HL0 significa que se hace la evaluación después de no haber realizado ningún lavado.

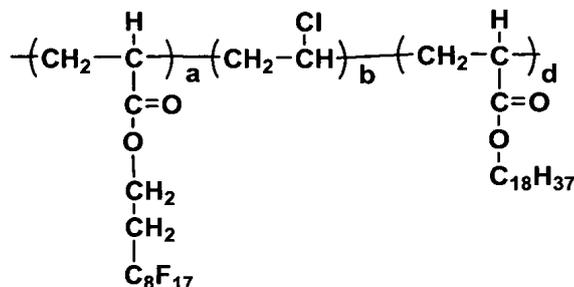


donde x, y y z son números tales que la razón molar de unidades es 1:7:50, y a, b, c y d son números tales que la razón ponderal de 13FMA:IBMA:VCM:VA es 60:10:20:10. La fórmula química es tal que la amina (Si-CH₂CH₂CH₂NH₂) no forma un aducto de Michael de los (met)acrilatos, sino que la amina puede formar el aducto de Michael de los (met)acrilatos, es decir, (Si-CH₂CH₂CH₂NH-CH₂C(R')HC(=O)O-R^v (donde R^v es un grupo CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂-, un grupo isobornilo o un grupo behenilo, y R' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo).

En el polímero, la razón ponderal de 13FMA:IBMA:VCM:VA:Si era 60:10:20:10:10.

Ejemplo de preparación comparativo 1

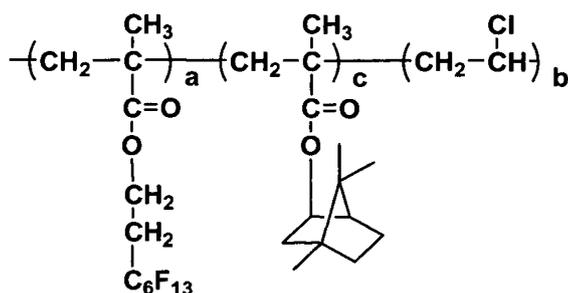
En un autoclave de 1 l, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOCH=CH₂ (media de n = 3,2) (17FA) (204 g), acrilato de estearilo (StA) (25,6 g), N-metilolacrilamida (6,4 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo (1,5 g), agua pura (486 g), tripropilenglicol (88 g), cloruro de alquiltrimetilamonio (3,4 g), monopalmitato de sorbitán (4,6 g), polioxietilén oleil éter (4,9 g) y polioxietilén lauril éter (20,0 g) y se emulsionaron por medio de ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. Después de reemplazar la atmósfera del autoclave con nitrógeno gaseoso, se inyectó cloruro de vinilo (VCM) (67 g). Se añadió entonces diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (2,2 g) y se llevó a cabo la reacción a 60°C durante 5 horas, para obtener una dispersión acuosa de un polímero que tenía la siguiente fórmula:



donde a, b y d son números tales que la razón ponderal de 17FA:VCM:StA es 69:9:22.

Ejemplo de preparación comparativo 2

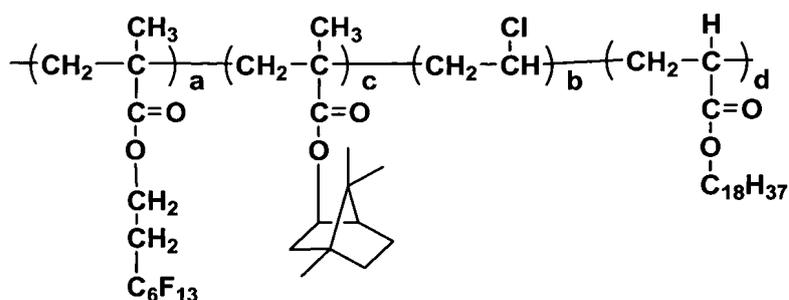
En un autoclave de 1 l, se cargaron CF₃CF₂-(CF₂CF₂)_n-CH₂CH₂OCOC(CH₃)=CH₂ (media de n = 2,0) (13FMA) (138 g), metacrilato de isobornilo (IBMA) (22,9 g), agua pura (439 g), tripropilenglicol (61 g), polioxietilén oleil éter (8,83 g) y polioxietilén tridecil éter (8,83 g) y se emulsionaron por medio de ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. Después de reemplazar la atmósfera del autoclave con nitrógeno gaseoso, se inyectó cloruro de vinilo (VCM) (52,5 g). Se añadió entonces diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (3,2 g) y se llevó a cabo la reacción a 60°C durante 5 horas, para obtener una dispersión acuosa de un polímero que tenía la siguiente estructura:



donde a, b y c son números tales que la razón ponderal de 13FMA:IBMA:VCM es 60:20:20.

5 Ejemplo de preparación comparativo 3

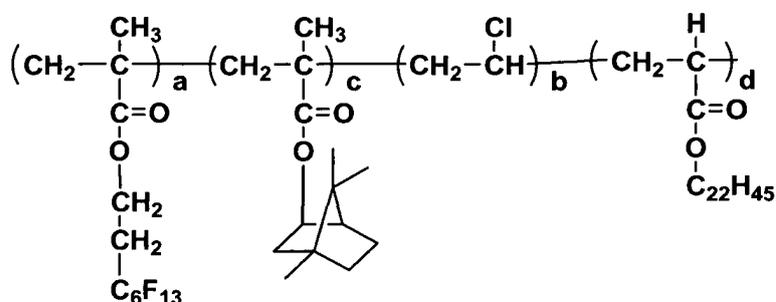
En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (media de $n = 2,0$) (13FMA) (138 g), acrilato de estearilo (StA) (11,5 g), metacrilato de isobornilo (IBMA) (11,5 g), agua pura (439 g), tripropilenglicol (61 g), polioxietilén oleil éter (8,83 g) y polioxietilén tridecil éter (8,83 g) y se emulsionaron por medio de ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. Después de reemplazar la atmósfera del autoclave con nitrógeno gaseoso, se inyectó cloruro de vinilo (VCM) (52,5 g). Se añadió entonces diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (3,2 g) y se llevó a cabo la reacción a 60°C durante 5 horas, para obtener una dispersión acuosa de un polímero que tenía la siguiente estructura:



donde a, b, c y d son números tales que la razón ponderal de 13FMA:IBMA:VCM:StA es 60:10:20:10.

Ejemplo de preparación comparativo 4

En un autoclave de 1 l, se cargaron $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (media de $n = 2,0$) (13FMA) (138 g), acrilato de behenilo (VA) (11,5 g), metacrilato de isobornilo (IBMA) (11,5 g), agua pura (439 g), tripropilenglicol (61 g), polioxietilén oleil éter (8,83 g) y polioxietilén tridecil éter (8,83 g) y se emulsionaron por medio de ondas ultrasónicas a 60°C durante 15 minutos con agitación. Después de reemplazar la atmósfera del autoclave con nitrógeno gaseoso, se inyectó cloruro de vinilo (VCM) (52,5 g). Se añadió entonces diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (3,2 g) y se llevó a cabo la reacción a 60°C durante 5 horas, para obtener una dispersión acuosa de un polímero que tenía la siguiente estructura:



donde a, b, c y d son números tales que la razón ponderal de 13FMA:IBMA:VCM:VA es 60:10:20:10.

Ejemplo 1

5 Se diluyó el líquido acuoso (4,8 g) preparado mediante el Ejemplo de preparación 1 con agua pura para preparar un líquido de ensayo que tenía una concentración polimérica del 0,2 ó 0,4% en peso. Se sumergió una lámina de una tela de ensayo de tafetán de nylon (510 mm × 205 mm) en este líquido de ensayo, se pasó a través de un escurridor y se trató en un bastidor de clavija a 160°C durante 2 minutos. Se cortó entonces la tela de ensayo para obtener tres tercios (cada uno de los cuales tenía un tamaño de 170 mm × 205 mm). Se usó cada uno de los tres tercios de tela para no lavado, lavado diez veces y lavado veinte veces, respectivamente. Se sometieron las telas a la prueba de repelencia al agua de ducha y a la prueba de tacto. Se repitió el mismo procedimiento que antes para una lámina de 10 una tela de ensayo blanca de nylon (510 mm x 205 mm), una tela de ensayo de tafetán de PET (510 mm × 205 mm) y una lámina de tela de ensayo tropical de PET (510 mm × 205 mm). Los resultados son mostrados en la Tabla 3 (Repelencia al agua) y la Tabla 4 (Durabilidad de la repelencia al agua y tacto).

Ejemplos 2 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 4

15 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, se procesó el polímero preparado mediante cada uno de los Ejemplos de preparación 2 a 3 y los Ejemplos de preparación comparativos 1 a 4 y se realizaron después la prueba de repelencia al agua de ducha y la prueba de tacto. Los resultados son mostrados en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

		Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3	
Monómero		13FMA/IBMA/ VCM/Si		13FMA/IBMA/ StA/VCM/Si		13FMA/IBMA/ VA/VCM/Si	
		60/20/20/10		60/10/10/20/10		60/10/10/20/10	
Concentración nominal		0.2%	0.4%	0.2%	0.4%	0.2%	0.4%
Repelencia al agua	Tafetán nylon	100	100	100	100	100	100
	Tela blanca nylon	80	100+	100+	100+	70	100
	Tafetán PET	0	100+	70	100+	80	100
	Tropical PET	90	100+	100	100+	80	100

20

Tabla 3 (continuación)

		Ej. Comp. 1		Ej. Comp. 2		Ej. Comp. 3		Ej. Comp. 4	
Monómero		17FA/StA/VCM		13FMA/IBMA/VCM		13FMA/IBMA/StA/VCM		13FMA/IBMA/VA/VCM	
		69/9/22		60/20/20		60/10/10/20		60/10/10/20	
Concentración nominal		0.2%	0.4%	0.2%	0.4%	0.2%	0.4%	0.2%	0.4%
Repelencia al agua	Tafetán nylon	100	100	90+	100	80	100	80	100
	Tela blanca nylon	70→0	100+	100+	100+	50	80	50	80
	Tafetán PET	0	90+	70	100+	0	50	50	90
	Tropical PET	80	100+	100	100+	0	80	0	90

Tabla 4

		Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3	
Monómero		13FMA/IBMA/VCM/Si		13FMA/IBMA/StA/VCM/Si		13FMA/IBMA/VA/VCM	
		60/20/20/10		60/10/10/20/10		60/10/10/20/10	
Concentración nominal		2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
Tela		Tafetán nylon	Tafetán PET	Tafetán nylon	Tafetán PET	Tafetán nylon	Tafetán PET
Repelencia al agua	HL0	100	100	100	100	100	100
	HL10	80	100	100	100	100	100
	HL20	70	90	80	100	80	100
	HL30	0	90	70	100	70	100
Tacto	HL 0	2	2	2	2	2	2

Tabla 4 (continuación)

		Ej. Comp. 1		Ej. Comp. 2		Ej. Comp. 3		Ej. Comp. 4	
Monómero		17FA/StA/VCM		13FMA/IBMA/VCM		13FMA/IBMA/StA/VCM		13FMA/IBMA/VA/VCM	
		69/9/22		60/20/20		60/10/10/20		60/10/10/20	
Concentración nominal		2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
Tela		Tafetán nylon	Tafetán PET	Tafetán nylon	Tafetán PET	Tafetán nylon	Tafetán PET	Tafetán nylon	Tafetán PET
Repelencia al agua	HL0	100	100	100	100	100	100	100	100
	HL10	100	100	80	100	0	100	70	100
	HL20	80	100	0	90	0	100	70	100
	HL30	70	100	0	90	0	100	0	100
Tacto	HL 0	3	3	1	1	1	1	1	1

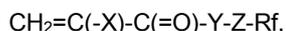
Los significados de las abreviaturas en las Tablas son los siguientes:

5	13FMA:	$\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (media de $n = 2,0$)
	17FMA:	$\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (media de $n = 3,2$)
	IBMA:	Metacrilato de isobornilo
	VCM:	Cloruro de vinilo
	StA:	Acrilato de estearilo
10	VA:	Acrilato de behenilo
	Si:	Siloxano A preparado en el Ejemplo sintético 1

REIVINDICACIONES

1. Un polímero, que es un polímero que contiene flúor que comprende unidades derivadas de

5 (A1) un monómero que contiene flúor de fórmula (I):



donde

10

X es H, halógeno o un grupo orgánico monovalente;

Y es -O- o -NH-;

Z es un enlace o un grupo orgánico divalente, y

Rf es fluoroalquilo C₁₋₂₀;

15

(A2) un monómero de (met)acrilato que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico; y

(B) un organopolisiloxano funcional que tiene unidades siloxi de fórmula media:



20

donde

a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000,

cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente,

25

R^N es un grupo orgánico amino-funcional monovalente, y

R^F es un grupo orgánico mercapto-, vinil-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional monovalente.

2. El polímero de la reivindicación 1, donde, en el monómero (A1) de fórmula (I)

30

X es H, F, Cl, Br, I, alquilo C₁₋₂₁ lineal o ramificado, -CFX¹X² (donde X¹ y X² son H, F, Cl, Br o I), ciano, fluoroalquilo C₁₋₂₁ lineal o ramificado o bencilo o fenilo eventualmente sustituido;

Z es un enlace, un grupo alifático C₁₋₁₀, un grupo aromático o cicloalifático C₆₋₁₈, -CH₂CH₂N(R¹)SO₂- (donde R¹ es alquilo C₁₋₄), -CH₂CH(OZ¹)CH₂- (donde Z¹ es H o acetilo) o -(CH₂)_m-SO₂-(CH₂)_n- o -(CH₂)_m-S-(CH₂)_n- (donde m es 1-10 y n es 0-10); y

35

Rf es fluoroalquilo C₁₋₂₀ lineal o ramificado.

3. El polímero de la reivindicación 1, donde el monómero (A2) tiene un grupo hidrocarbonado cíclico saturado.

4. El polímero de la reivindicación 1, donde el monómero (A2) tiene 4-20 átomos de carbono.

40

5. El polímero de la reivindicación 1, donde, en el monómero (A2), un átomo de carbono en un anillo del grupo hidrocarbonado cíclico se une directamente a un grupo éster del monómero de (met)acrilato.

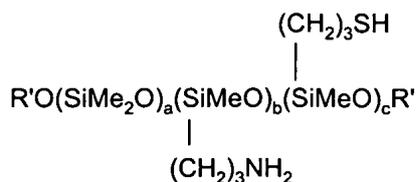
6. El polímero de la reivindicación 1, donde el grupo hidrocarbonado cíclico en el monómero (A2) es al menos uno seleccionado entre ciclohexilo, t-butilciclohexilo, isobornilo, dicitropentanilo y dicitropentenilo.

45

7. El polímero de la reivindicación 1, que además contiene un monómero (A3) distinto de los monómeros (A1) y (A2).

8. El polímero de la reivindicación 1, donde el organopolisiloxano (B) es un organopolisiloxano amino-mercapto-funcional que tiene la fórmula media:

50



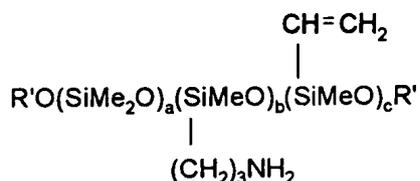
donde

55

a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000 y

R' es H, alquilo C₁₋₄₀ o Me₃Si-

9. El polímero de la reivindicación 1, donde el organopolisiloxano vinilo-funcional (B) es un organopolisiloxano vinilamino-funcional de fórmula media:



5

donde

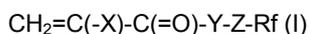
a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000, y
R' es H, alquilo C₁₋₄₀ o Me₃Si-

10

10. Un método de producción de un polímero que contiene flúor, consistente en polimerizar:

(A1) un monómero que contiene flúor de fórmula (I):

15



donde

20

X es H, halógeno o un grupo orgánico monovalente;
Y es -O- o -NH-;
Z es un enlace o un grupo orgánico divalente, y
Rf es fluoroalquilo C₁₋₂₀;

(A2) un monómero de (met)acrilato que tiene un grupo hidrocarbonado cíclico;

25

en presencia de al menos

(B) un organopolisiloxano funcional que tiene unidades siloxi de fórmula media:

30



donde

35

a es 0-4.000, b es 1-1.000, c es 1-1.000,
cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente,
R^N es un grupo orgánico amino-funcional monovalente, y
R^F es un grupo orgánico mercapto-, vinil-, (met)acrilamida- o (met)acrilato-funcional monovalente.

40

11. Un agente repelente de agua y aceites que comprende el polímero que contiene flúor de la reivindicación 1.

12. El agente repelente de agua y aceites de la reivindicación 11, que además contiene un medio acuoso.

13. Un método de tratamiento de un sustrato, consistente en aplicar el agente repelente de agua y aceites de la reivindicación 11 al sustrato.

45

14. Un tejido tratado con el agente repelente de agua y aceites de la reivindicación 11.