

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 048**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 67/00</b>	(2006.01)	<b>D06M 15/705</b>	(2006.01)
<b>B05D 3/00</b>	(2006.01)	<b>D06M 15/643</b>	(2006.01)
<b>C08J 7/04</b>	(2006.01)	<b>B05D 3/04</b>	(2006.01)
<b>C09D 183/04</b>	(2006.01)		
<b>H01L 21/56</b>	(2006.01)		
<b>D06M 11/34</b>	(2006.01)		
<b>B05D 3/02</b>	(2006.01)		
<b>D06M 14/02</b>	(2006.01)		
<b>D06M 14/08</b>	(2006.01)		
<b>D06M 15/263</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2016 PCT/US2016/044904**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17020018**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2016 E 16751731 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3329046**

54 Título: **Proceso hiperbárico para la aplicación y curado de un tratamiento orgánico polimerizable**

30 Prioridad:

**30.07.2015 US 201562199195 P**

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

**27.02.2020**

73 Titular/es:

**GREEN THEME TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)  
2815 Broadbent Parkway NE, Suite F  
Albuquerque, NM 87107, US**

72 Inventor/es:

**SELWYN, GARY, S.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 745 048 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

Proceso hiperbárico para la aplicación y curado de un tratamiento orgánico polimerizable

5 La presente divulgación se refiere a un proceso para la aplicación y curado de un recubrimiento polimerizable sobre un sustrato.

Los recubrimientos poliméricos son usados sobre sustratos porosos y no porosos, para suministrar una variedad de atributos adicionales a estos materiales.

10 Los recubrimientos hidrofílicos son aplicados a sustratos para aumentar la propensión de un material o tela para absorber agua o para ayudar a esparcir el agua absorbida, a través de un área mayor para aumentar la tasa de evaporación del agua absorbida. Por ejemplo, la vestimenta atlética puede tener un recubrimiento hidrofílico aplicado a ella, para ayudar a absorber la transpiración y para ayudar a halar por capilaridad aquella transpiración sobre un área grande de la vestimenta, para acelerar la evaporación y el enfriamiento por evaporación.

15 A la inversa, los recubrimientos hidrófobos son aplicados a diferentes sustratos para protegerlos de la humedad. Por ejemplo, en aplicaciones textiles, los recubrimientos hidrófobos son usados para suministrar a la vestimenta un acabado que repele el agua, tal como ropa para la lluvia y ropa de calle tal como abrigos, sombreros y zapatos. Estos recubrimientos son aplicados en una amplia variedad de aplicaciones industriales, vehiculares y de construcción, en las cuales es importante prevenir que el agua moje o se filtre a través del sustrato. Algunos ejemplos de textiles técnicos que se benefician de los recubrimientos hidrófobos serían materiales "de envoltura" de casas y materiales para techos. El empaque de aparatos electrónicos es otra área que se beneficia de los recubrimientos hidrófobos.

20 Los recubrimientos oleófobos son aplicados a textiles u otros materiales para prevenir que los líquidos a base de aceite manchen o penetren el sustrato. Los recubrimientos oleófobos son frecuentemente oleófobos, lipófobos e hidrófobos.

25 Se han desarrollado materiales de recubrimiento altamente efectivos. Sin embargo, frecuentemente los métodos de aplicación son inadecuados, especialmente cuando se desean pesos de recubrimiento muy bajos, el cual frecuentemente es el caso. Por ejemplo, en aplicaciones textiles, los recubrimientos pesados añaden peso indeseable y pueden impartir una sensación pesada y rígida a una tela. Esto tiene un efecto adverso sobre las propiedades táctiles y físicas comúnmente conocidas en la industria como "capacidad para respirar", "cobertura" y "tacto". El peso es también un factor importante en el empaque de aparatos electrónicos y otras aplicaciones industriales. Así mismo los recubrimientos delgados tienen potencialmente una ventaja en coste, en la medida en que se requiere menos material de recubrimiento.

30 Los métodos para la aplicación de recubrimientos de polímero muy delgados sufren de elevado coste, inadecuado desempeño de recubrimiento, o ambos. Generalmente el inadecuado desempeño de recubrimiento se debe a defectos en el recubrimiento cuando es aplicado en bajos pesos de recubrimiento.

35 Por ejemplo, los textiles son usualmente materiales porosos hechos frecuentemente de fibras que se intersectan. Idealmente, se desea aplicar un recubrimiento efectivo sin bloquear la mayoría de los poros, dado que de hacerlo se disminuye la capacidad para respirar, la cobertura y el tacto. Convencionalmente, la forma más común para aplicar recubrimientos hidrófobos a textiles es usar un método de "aplicación y curado" que involucra halar una longitud de tela tejida o no tejida a través de un baño químico acuoso o a base de solvente, exprimir o retirar al vacío el exceso de líquido y entonces secar y curar la tela húmeda. Este proceso involucra muchas dificultades grandes, incluyendo el encogimiento del textil, aplicación inconsistente de los ingredientes activos, cambios en la concentración de los ingredientes del baño que varían con el tiempo, el uso de grandes cantidades de energía para retirar el agua o solvente, y grandes cantidades de desechos de sustancias químicas que requieren reciclaje o disposición. Adicionalmente, muchas sustancias químicas de acabado potencial no pueden ser aplicadas sobre un textil de esta manera, porque no son compatibles con agua o también reaccionan de manera prematura con sí mismas u otros ingredientes en el baño, o porque ellos precipitarán rápidamente en el baño. Los sistemas a base de solvente tienen los problemas de exposición del trabajador y preocupaciones ambientales, así como costes adicionales para la recuperación y reutilización de los solventes. El documento de EEUU 2008/0107822 describe un método de recubrimiento de un textil con una capa en nanoescala de monómeros condensados de vapor más sustancias químicas adicionales, seguido por un método de curado a base de plasma, para polimerizar el monómero aplicado. El curado a base de plasma requiere equipamiento costoso, opera lentamente y, siendo un método de línea de vista, no produce un curado uniforme. El documento US2014/220762A divulga un método para el recubrimiento de un sustrato sometido a un tratamiento oxidativo previo, que produce iones de oxígeno a partir de ozono en un recipiente que está bajo vacío, luego aplicación y curado de una composición curable sobre la superficie del sustrato.

60 Los sustratos no porosos, tales como dispositivos electrónicos pueden tener pequeñas rupturas o intersticios entre sus partes componentes, que son de difícil sellado sin aplicación de un recubrimiento pesado. Estos dispositivos están generalmente sellados encerrándolos en una caja de empaquetadura, o atomizándoles un tratamiento

hidrófobo, o mediante procesos de deposición de vapor de sustancias químicas, a base de plasma. Las cajas de empaquetadura contienen gas atrapado. Cuando están a presiones subatmosféricas, como se encuentran frecuentemente, por ejemplo, en aviones o altitudes elevadas, el gas atrapado se expande y puede romper la caja. Los tratamientos hidrófobos atomizados tienen problemas en el sellado, pequeñas rupturas y aberturas. La deposición en vapor de sustancias químicas mejorada por plasma es costosa, lenta y es un método de línea de vista que no cubre fácilmente todas las superficies del dispositivo.

Se divulga un método para la aplicación de un recubrimiento orgánico de polímero sobre un sustrato. El método comprende los pasos de:

1) bajo condiciones de no polimerización, aplicación de una composición de recubrimiento curable que a 22°C es un líquido o una suspensión de uno o más sólidos en una fase líquida, a por lo menos una superficie del sustrato, en la que la composición de recubrimiento curable contiene i) por lo menos un monómero polimerizable que polimeriza en la presencia de radicales libres, tiene exactamente un grupo polimerizable por radical libre por molécula y tiene una temperatura de ebullición de por lo menos 100°C a una atmósfera de presión, y 2) por lo menos un iniciador de polimerización activado por el calor, cuya composición curable contiene no más de 10% en peso de compuestos orgánicos que tienen temperaturas de ebullición por debajo de 100°C a una atmósfera de presión y no más de 5% en peso de agua, sobre la base de la totalidad del peso de la composición de recubrimiento; entonces

2) bajo condiciones de no polimerización, purga del oxígeno molecular desde el interior de un recipiente que contiene el sustrato con el recubrimiento curable aplicado,

3) durante y/o después del paso 2), aplicación de presión al recipiente purgado que contiene el sustrato con el recubrimiento curable aplicado, con un gas deficiente en oxígeno hasta una presión de gas de por lo menos 120 kPa efectiva, y entonces, sin exponer el sustrato con recubrimiento curable aplicado, a una atmósfera que contiene 1 por ciento molar o más de oxígeno,

4) curado por lo menos parcial de la composición de recubrimiento curable mediante calentamiento del sustrato con la composición de recubrimiento curable aplicado, bajo condiciones deficientes en oxígeno hasta una temperatura suficiente para activar el iniciador de polimerización activado con calor e iniciar la polimerización del por lo menos un monómero polimerizable, para formar sobre el sustrato un recubrimiento de polímero orgánico curado por lo menos parcialmente.

Se divulga también un recipiente de reacción para el curado de un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento curable, él comprende:

Paredes exteriores que definen un espacio interior del recipiente de reacción, para retener el sustrato recubierto; por lo menos una abertura sellable para insertar y retirar el sustrato recubierto; medios para sellar la abertura sellable;

por lo menos un puerto para gas para introducir y retirar un gas dentro del espacio interior; por lo menos un huso dispuesto dentro del espacio interior, teniendo dicho huso una perforación longitudinal y múltiples aberturas que crean rutas de fluido desde la perforación longitudinal dentro del espacio interior del recipiente de reacción, estando la perforación longitudinal también en comunicación de fluido con el por lo menos un puerto para gas;

medios para transportar un gas dentro de por lo menos uno de dicho por lo menos un puerto para gas, a través del huso, a través de las aberturas en el huso y a través del espacio interior y en contacto con un sustrato recubierto dispuesto en el espacio interior y fuera de por lo menos uno de dicho por lo menos un puerto para gas, medios para aplicar presión al espacio interior del recipiente de reacción y medios de calentamiento para calentar el espacio interior del recipiente de reacción.

La figura 1 es una vista frontal de un aparato para el uso en el proceso de la divulgación.

La figura 2 es una vista de sección frontal de un aparato para uso en la divulgación.

La figura 3 es una vista de sección frontal de un aparato para uso en la divulgación, con un textil enrollado dispuesto en un recipiente reactor y envuelto alrededor del huso 10 central de la figura 2 enrollando el textil alrededor del huso.

En el paso 1) del proceso de la divulgación, se aplica una composición de recubrimiento curable como se describe aquí, al sustrato. Dado que la composición curable es un líquido o suspensión, puede ser aplicada al sustrato por cualquiera de muchos métodos convenientes, tales como enrollado, aplicación con brocha, atomización, inmersión del sustrato dentro de la composición, aplicando una pasta de mezcla y raspando la composición sobre o dentro del sustrato usando, por ejemplo, un cuchillo de aire o cuchilla de doctor, y otros métodos. Pueden usarse métodos de inmersión, cuando la composición de recubrimiento curable contiene una gran cantidad de un vehículo líquido. Los métodos de inmersión son seguidos generalmente por medios para retirar el exceso de composición de recubrimiento, antes del curado.

Las condiciones durante el paso 1) son condiciones de no polimerización. Las condiciones de no polimerización son condiciones tales que ocurre poco curado (no más de 10 % molar, preferiblemente no más de 5 % molar) del(los)

monómero(s) o no ocurre, durante este paso. En particular, la temperatura durante el paso 1) es seleccionada tal que no se activa el iniciador de polimerización activado con el calor. La temperatura durante el paso 1) está preferiblemente por debajo de la temperatura de una hora de semivida del iniciador de polimerización activado con el calor. Adicionalmente, se prefiere que durante el paso de recubrimiento no esté presente otra fuente de radicales libres. Para propósitos de esta divulgación, las condiciones que incluyen una temperatura por debajo de la temperatura de una hora de semivida del iniciador de polimerización activado con el calor y que no incluyen otra fuente de radicales libres, son consideradas como condiciones de no polimerización.

Las condiciones de presión y temperatura durante el paso 1) son seleccionadas también tal que el(los) monómero(s) e iniciador de polimerización activado por calor no se volatilizan de manera apreciable. El paso 1) puede ser ejecutado, por ejemplo, bajo una presión atmosférica de aproximadamente 1 bar, es decir aproximadamente 50 a 150 kPa o aproximadamente 90 a 119 kPa.

Un peso de recubrimiento preferido es 1 a 150 gramos por metro cuadrado de área del sustrato que va a ser recubierto ( $\text{g/m}^2$ ), especialmente  $1.5 \text{ g/m}^2$  a  $70 \text{ g/m}^2$  o  $1.5$  a  $20 \text{ g/m}^2$ . En realizaciones específicas, el peso de recubrimiento puede ser, por ejemplo,  $1.5$  a  $10$  o  $1.5$  a  $5 \text{ g/m}^2$  o  $6$  a  $15 \text{ g/m}^2$ , mientras para sustratos más pesados (especialmente sustratos porosos), el peso del recubrimiento puede ser mayor. Pueden aplicarse pesos de recubrimiento mayores mediante relleno por inmersión o usando dos o más aparatos de transferencia química en serie o pasando el sustrato varias veces a través de un aparato de transferencia química. Una ventaja significativa es que son aplicados fácilmente pesos muy bajos de recubrimiento y existe mínimo "desperdicio" químico o pérdida por evaporación.

El oxígeno molecular es entonces purgado de un recipiente que contiene el sustrato recubierto. Se entiende por "purga", simplemente que el oxígeno molecular es retirado de la atmósfera dentro del recipiente. Preferiblemente, el paso de purga también retira oxígeno molecular que está en contacto con la superficie del sustrato, así como oxígeno molecular que existe en cualquier poro o espacio intersticial en el sustrato, que están en comunicación de fluido con una superficie de sustrato y así puede entrar en contacto con el recubrimiento curable aplicado durante el proceso. Por ejemplo, antes de la purga, el oxígeno molecular puede ocupar todos o una porción de aquellos poros o espacios intersticiales. En tales casos, el oxígeno molecular está presente típicamente como un componente del aire atrapado. Los textiles, por ejemplo, son usualmente materiales altamente porosos que tienen espacios intersticiales entre las fibras que se intersectan, que forman el material. Algo de oxígeno molecular puede estar quimiosorbido o fisiosorbido sobre una o más superficies del sustrato. Durante el paso de purga, preferiblemente se retira el oxígeno molecular quimiosorbido o fisiosorbido, y el oxígeno molecular es retirado preferiblemente de tales espacios intersticiales. Los dispositivos electrónicos pueden tener huecos de perforación, o pequeñas rupturas o aberturas en la unión de sus componentes constituyentes, de los cuales el oxígeno molecular es retirado preferiblemente durante el paso 2) de purga.

El paso 2) de purga es ejecutado bajo condiciones de no polimerización, como se describe respecto al paso 1). Adicionalmente, las condiciones de presión y temperatura durante el paso 2) de purga son seleccionadas tal que no se volatilizan el(los) monómero(s) e iniciador de polimerización activado por calor.

El paso de purga puede ser ejecutado por varias vías.

Una vía de ejecución del paso de purga es colocar el sustrato con recubrimiento curable aplicado en un contenedor, y reemplazar la atmósfera en el contenedor con un gas deficiente en oxígeno. Si el sustrato es poroso (como es el caso con la mayoría de los textiles), el gas deficiente en oxígeno puede fluir a través del sustrato para forzar mecánicamente el aire u oxígeno molecular atrapado, desde los poros. Así, por ejemplo, el sustrato con recubrimiento curable aplicado puede ser dispuesto en un contenedor e introducirse dentro del contenedor un flujo de gas deficiente en oxígeno, con retiro simultáneo de gases, tal que la ruta de flujo del gas deficiente en oxígeno es a través del sustrato y/o pasa la superficie del sustrato. Este flujo de gas a través de y/o pasado por el sustrato desplaza mecánicamente el aire u oxígeno molecular atrapado. Para el recubrimiento de aparatos electrónicos, se usa presión de gas para ayudar a desplazar el aire atrapado en aberturas diminutas y en pequeñas rupturas y espacios vacíos entre un elemento del circuito y un tablero de circuito impreso, por ejemplo. Frecuentemente es suficiente una caída de presión de aproximadamente 0.1 a 2 MPa a través del recipiente y/o a través del sustrato, para desalojar el oxígeno molecular de esta manera. Si se desea, puede hacerse seguimiento al contenido de oxígeno molecular de los gases retirados, y en tal caso el flujo de gas deficiente en oxígeno puede continuar hasta que el contenido de oxígeno molecular del gas retirado cae a menos de 1 por ciento molar, menos de 0.1 por ciento molar, o algún valor menor si se desea.

Un gas deficiente en oxígeno es un gas que contiene a lo sumo 1 por ciento molar de oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), preferiblemente no más de 0.1 por ciento molar de oxígeno molecular. El gas deficiente en oxígeno puede contener por lo menos 98 por ciento molar, preferiblemente por lo menos 99 por ciento molar y más preferiblemente por lo menos 99.9 por ciento molar, de un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, dióxido de carbono, vapor, helio o una mezcla de cualquiera de dos o más de ellos. En tales realizaciones, el gas deficiente en oxígeno puede contener uno o más monómeros en fase gaseosa polimerizables que tienen una temperatura de ebullición de  $40^\circ\text{C}$  o menos a una atmósfera de presión y uno o más enlaces dobles carbono-carbono polimerizables. Los ejemplos de tales

monómeros en fase gaseosa incluyen etileno, propileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno y similares. Un gas deficiente en oxígeno preferido incluye por lo menos 98 por ciento molar de nitrógeno y hasta 0.1 por ciento molar de oxígeno molecular, siendo el restante trazas de gases que son gases a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión. Otro gas deficiente en oxígeno preferido incluye por lo menos 50 por ciento molar de nitrógeno, hasta 1 por ciento molar o hasta 0.1 por ciento molar de oxígeno molecular, hasta 49.9 por ciento molar de un monómero en fase gaseosa, siendo el restante, si acaso, trazas de gases que son gases a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión. Otro gas deficiente en oxígeno incluye por lo menos 98 por ciento molar de vapor y hasta 0.1 por ciento molar de oxígeno molecular, siendo el restante trazas de gases que son gases a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión. Todavía otro gas deficiente en oxígeno preferido incluye por lo menos 50 por ciento molar de vapor, hasta 1 por ciento molar o hasta 0.1 por ciento molar de oxígeno molecular, hasta 49.9 por ciento molar de un monómero en fase gaseosa, siendo el restante, si acaso, trazas de gases que son gases a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión.

El paso de purga puede ser ejecutado mediante compresión mecánica del sustrato con recubrimiento curable aplicado, para retirar oxígeno molecular de los poros u otros sitios intersticiales, si la compresión mecánica puede ser hecha sin dañar el sustrato. Tal compresión puede ser ejecutada sobre un textil, por ejemplo, mediante compresión de los textiles recubiertos entre rodillos, uno o ambos de los cuales pueden ser calentados, mediante tensión de los textiles recubiertos contra un tambor u otra superficie (que nuevamente puede ser calentada), mediante compresión física y liberación de una pila doblada de tela, o de otro modo. La compresión mecánica puede ser ejecutada bajo un gas deficiente en oxígeno de modo que el oxígeno molecular no entre nuevamente en los espacios vacíos cuando se retira la fuerza de compresión.

Otra vía para purgar el oxígeno molecular es colocar el sustrato bajo presión atmosférica reducida, siempre y cuando el(los) monómero(s) e iniciador por radical libre no se volatilicen hasta una concentración de menos de 30% de su concentración inicial en la composición de recubrimiento curable.

Para retirar el aire pueden usarse combinaciones de las aproximaciones anteriores.

Durante y/o después del paso 2), se aumenta la presión de un recipiente de reacción que contiene el sustrato purgado con el recubrimiento curable aplicado, con un gas deficiente en oxígeno, hasta una presión de gas de por lo menos 120 kPa efectiva. Como con los pasos 1) y 2), este paso 3) de presurización es ejecutado bajo condiciones de no polimerización.

En el paso 3) de presurización, la presión de gas puede ser, por ejemplo, por lo menos 500 kPa o por lo menos 750 kPa. En principio no existe límite superior para la presión del gas, diferente a las limitaciones del recipiente de reacción y equipo asociado. Un límite superior práctico sobre la presión del gas es aproximadamente 15 MPa. En algunas realizaciones, la presión de gas es hasta aproximadamente 12 MPa, hasta 11 MPa, hasta 10 MPa, hasta 5 MPa, 3.5 MPa, hasta 2.5 MPa o hasta 1.5 MPa. Todas las presiones del gas son efectivas, a menos que se indique de otro modo.

Se ha hallado que la presión aplicada en el paso 3) de presurización influye en las propiedades del sustrato tratado. Cuando el sustrato es una tela, el incremento de la presión durante el paso 3) de presurización tiende a producir telas tratadas que tienen mayor permeabilidad al aire que cuando se usan presiones menores. Por ello, la selección de la presión aplicada durante el paso 3) de presurización puede ser usada como un parámetro operativo para variar la permeabilidad al aire de la tela tratada. Aunque la divulgación no está limitada a ninguna teoría, se cree que presiones mayores tienden a producir recubrimientos más delgados, lo cual aumenta el espacio entre los hilos, aumentando con ello la permeabilidad al aire.

Se cree que el paso de presurización ayuda a empujar el recubrimiento hacia el interior de los sustratos porosos, tales como textiles y también ayuda a esparcir el recubrimiento contra las fibras y/o filamentos individuales que componen el sustrato. Se cree que esto permite que la composición de recubrimiento penetre entre las fibras y/o filamentos individuales, incluso en casos tales como telas tejidas a partir de una fibra hilada, tal como fibra principal hilada, lo cual es muy difícil de lograr sin el paso de presurización.

Se cree que para sustratos electrónicos, la presurización empuja el recubrimiento dentro de los espacios diminutos entre los componentes del circuito, y los componentes del circuito y un tablero impreso del circuito (por ejemplo) y dentro de las aberturas diminutas, tales como contactos y vías de metal.

En algunas realizaciones, el paso 3) de presurización puede ser ejecutado como parte del paso 2) de purga. Por ejemplo, el paso 2) de purga puede ser ejecutado realizando uno o más ciclos de presurización/despresurización, en los cuales en cada ciclo el recipiente que contiene el sustrato recubierto es presurizado a presión superatmosférica (como se describió anteriormente respecto al paso 3) de presurización), con un gas deficiente en oxígeno y entonces despresurizado hasta una presión de, por ejemplo, 50 a 150 kPa efectiva. Pueden ejecutarse hasta 20, hasta 10 o hasta 3 de tales ciclos de presurización/despresurización. La(s) porción(es) de presurización de estos ciclos corresponde(n) al paso 3) de presurización; en tal caso no se requiere paso subsiguiente de presurización y por ello puede eliminarse si se desea, aunque puede ejecutarse un paso final de presurización, si se desea.

## ES 2 745 048 T3

5 La ejecución de los ciclos de presurización/despresurización exactamente como se describió es particularmente benéfica cuando el sustrato tiene una baja permeabilidad al aire antes de ser recubierto, tal como 3 pies cúbicos estándar/minuto/pie cuadrado (0.01524 m/segundo) o menor, como se mide de acuerdo con ASTM D797, usando un instrumento Textest FX 3300 y un área de prueba de 38 cm<sup>2</sup>.

10 La composición de recubrimiento curable es entonces curada por lo menos parcialmente calentando el sustrato con la composición de recubrimiento curable aplicado, bajo condiciones de deficiencia de oxígeno. "Condiciones de deficiencia de oxígeno" significa que la polimerización es ejecutada en una atmósfera que tiene deficiencia en oxígeno, como se describió antes, o mientras el sustrato es sumergido en un líquido o fluido supercrítico. Un líquido preferido tiene una temperatura de ebullición (a 1 atmósfera de presión) de 80 a 220°C, preferiblemente 80 a 145°C. Después de ser presurizado con un gas deficiente en oxígeno en el paso 3), el sustrato recubierto no es expuesto a una atmósfera que contiene 1 por ciento molar o más de oxígeno, hasta después de la ejecución del paso 4).

15 En algunas realizaciones, el paso 4) de polimerización es ejecutado mientras el sustrato recubierto del paso 3) está bajo un gas deficiente en oxígeno. En tales realizaciones, el paso 4) de polimerización puede ser ejecutado en el mismo recipiente en que se realiza el paso 3) de presurización. En tal caso, el paso 4) puede ser ejecutado bajo presión superatmosférica como se describe respecto al paso 3) de presurización.

20 En algunas realizaciones, el sustrato recubierto es mantenido continuamente a tales condiciones superatmosféricas desde el inicio del paso 3) hasta que se ha ejecutado el paso 4) de polimerización. Se cree que el curado del polímero bajo condiciones superatmosféricas fija el polímero en su lugar, de modo que cuando se libera la condición presurizada, el polímero permanece en lugar para suministrar la propiedad deseada de recubrimiento.

25 En otras realizaciones, el paso 4) de polimerización es ejecutado con el sustrato recubierto del paso 3) sumergido en un líquido o fluido supercrítico tal como dióxido de carbono supercrítico.

30 En este paso 4) de curado, se calientan el sustrato y la composición de recubrimiento curable aplicado hasta una temperatura suficiente para activar el iniciador de polimerización activado por calor e iniciar la polimerización.

35 A medida que se ejecuta el paso 4) de curado, el recipiente puede ser sellado para prevenir escape de gas desde el interior del recipiente. Incluso si está sellado, el recipiente puede contener medios tales como válvula de alivio para ventilar gases desde el interior del reactor, si la presión del reactor excede un valor predeterminado, y/o para regular la presión a un valor predeterminado. También está dentro del alcance de la divulgación mantener un flujo de gas a través del recipiente durante el paso 4), siempre y cuando se mantenga la presión requisito y la atmósfera (si acaso) en el recipiente permanece deficiente en oxígeno.

40 En el caso de inmersión en un fluido supercrítico, puede reducirse la presión después o durante el paso de polimerización, tal que el fluido supercrítico se convierta a la fase de gas. El resto de la polimerización, si acaso, puede ser ejecutado bajo tal fase de gas, a presión atmosférica o una presión superatmosférica.

45 Las temperaturas preferidas de curado en el paso 4) están en general de 80 a 210°C. La temperatura de curado puede ser por lo menos 90°C, por lo menos 100°C o por lo menos 120°C y puede ser hasta de 190°C, hasta 175°C, hasta 160°C o hasta 150°C. Las temperaturas de curado menores dentro de los intervalos mencionados anteriormente pueden ser benéficas para el tratamiento de telas que son más sensibles al calor, tales como telas de poliéster, nylon y polipropileno. Frecuentemente se ve menos encogimiento de la tela a temperaturas de curado más bajas, particularmente 150°C o menos. Por ejemplo, frecuentemente se ven encogimientos de la tela de 0.5% o menos a aquellas temperaturas de curado más bajas. Son especialmente adecuadas temperaturas hasta 140°C para procesar telas acrílicas y de aramida, y para procesar algodón son especialmente adecuadas temperaturas hasta 150°C.

50 El curado bajo condiciones de deficiencia de oxígeno es continuado hasta que por lo menos 50 por ciento molar, preferiblemente por lo menos 75 por ciento molar de el(los) monómero(s) polimerizable(s) en la composición de recubrimiento curable es(son) convertido(s) en polímero. En algunas realizaciones, el curado es ejecutado bajo el gas presurizado deficiente en oxígeno hasta que por lo menos 75 por ciento molar, por lo menos 85%, por lo menos 95 por ciento molar o por lo menos 98 por ciento molar de el(los) monómero(s) polimerizable(s) en la composición de recubrimiento curable es convertido en polímero. La conversión durante este paso puede alcanzar 100%.

55 En algunas realizaciones, el paso 4) es ejecutado bajo un gas deficiente en oxígeno a presión superatmosférica, como se describe respecto al paso 3), hasta que la conversión de los monómeros polimerizables en la composición de recubrimiento curable es 50 a 99 por ciento molar, preferiblemente 75 a 95 por ciento molar y más preferiblemente 85 a 95 por ciento molar, y el curado adicional es ejecutado a una presión de gas inferior a 120 kPa efectiva, tal como 75 a 119 kPa o 95 a 105 kPa. En otras realizaciones, el paso 4) es ejecutado bajo condiciones de deficiencia de oxígeno hasta que la conversión de los monómeros polimerizables en la composición de recubrimiento curable es 50 a 99 por ciento molar, preferiblemente 75 a 99 por ciento molar, y el curado adicional es ejecutado bajo aire. En este trabajo, "curado" y "polimerización" son usados de modo intercambiable.

Típicamente, el tiempo requerido para ejecutar el paso 4) es corto, tal como desde 0.5 a 60 minutos o desde 5 a 20 minutos, aunque en circunstancias particulares pueden usarse tiempos más largos o más cortos. Desde luego, el tiempo requerido para el paso 4) dependerá en algo de factores tales como la temperatura de curado, los monómeros particulares y el iniciador particular de polimerización.

Generalmente es útil ejecutar por lo menos los pasos 2), 3) y 4) dentro de un recipiente individual de reacción. Así, el sustrato con composición de recubrimiento curable aplicado es dispuesto dentro del recipiente de reacción y purgado de oxígeno molecular con el recipiente de reacción. El recipiente de reacción es entonces presurizado con el gas deficiente en oxígeno y calentado a la temperatura de polimerización para efectuar el curado de la composición de recubrimiento curable.

Aunque es posible ejecutar el paso 1) de recubrimiento en el mismo recipiente de reacción, generalmente se prefiere ejecutar el paso de recubrimiento en equipo separado adaptado para aplicar un recubrimiento delgado. No es necesario ejecutar los pasos 2), 3) y 4) inmediatamente después del paso 1) de recubrimiento.

Un recipiente de reacción adecuado es un autoclave u otro recipiente que es capaz de manejar las presiones encontradas en los pasos 3) y 4). Tal recipiente de reacción incluye preferiblemente diferentes equipos para el manejo de gas, para efectuar la introducción y retiro de gases desde el espacio interior del recipiente, para presurizar el recipiente y para aplicar calor. Tales medios son bien conocidos y no es necesario un diseño especial de tales medios.

Las figuras 1-3 representan un aparato adecuado para ejecutar los pasos 2), 3) y 4) de la divulgación.

En las figuras 1-3, el recipiente 1 de reacción incluye la sección 13B de fondo y sección 13A superior, que definen juntas el espacio 5 interior en el cual está dispuesto el sustrato 7 (figura 3) para ejecutar los pasos 2), 3) y 4). El recipiente 1 de reacción es, por ejemplo, un autoclave u otro contenedor adaptado para resistir las temperaturas y presiones encontradas en el proceso. Cuando está cerrado y en operación, la sección 13B de fondo y la sección 13A superior (Fig. 1) están selladas a lo largo de la unión 11 (Fig. 1) usando cualquier método adecuado de sellado tal como, por ejemplo, tuercas y tornillos 12 (Fig. 1), otros dispositivos mecánicos de sellado tales como clips, abrazaderas o remaches, dispositivos magnéticos de sellado, adhesivos, juntas y similares. En la realización mostrada en la figura 1, el sustrato (no mostrado) está montado sobre el huso 2 central, soportado por el soporte 2A inferior y mantenido en lugar con la placa 2B. El huso 2 central tiene una perforación longitudinal y tiene aberturas 10 exteriores (Fig. 2) que crean rutas de fluido desde la perforación longitudinal dentro del espacio 5 interior del recipiente 1 de reacción.

El recipiente 1 de reacción incluye además medios para introducir gas dentro y retirar gas desde el espacio 5 interior. En la realización preferida mostrada, el recipiente 1 de reacción está equipado con un primer puerto 4 para gas y opcionalmente un segundo puerto 9 para gas. Como se muestra, el segundo puerto 9 para gas está en comunicación de fluido con la perforación central del huso 2 central. De modo alternativo, un puerto individual para gas puede servir tanto como puerto de entrada como de salida.

Durante el paso 2) de purga, se introduce un gas deficiente en oxígeno dentro del espacio 5 interior, pasa a través de las aberturas 10 en el huso 2 central, y es retirado vía uno de los puertos 4 y 9 para gas. El gas puede fluir entre el puerto 4 para gas y puerto 9 para gas en cualquier dirección. El puerto 4 para gas puede ser un puerto de entrada, a través del cual el gas deficiente en oxígeno entra al espacio 5 interior y desde el cual fluye pasado el sustrato 7, dentro de las aberturas 10, a través de la perforación central de huso 2 y hacia afuera a través del puerto 9 para gas. De modo alternativo, puede invertirse la dirección de flujo del gas, fluyendo a través del puerto 9 para gas dentro de la perforación central del huso 2 central, pasando a través de las aberturas 10 dentro del espacio 5 interior y a través del sustrato 7 antes y siendo retirado del espacio 5 interior vía puerto 4 para gas.

La realización mostrada en las figuras 1-3 es un diseño preferido, particularmente bien adaptado para el tratamiento de bienes enrollados tales como un textil enrollado. Como se muestra en la figura 3, un sustrato 7 flexible tal como un textil enrollado es enrollado alrededor del huso 2 central, o enrollado sobre un núcleo que está entonces montado sobre el huso 2 central. El gas deficiente en oxígeno viaja por ello a través del sustrato 7 flexible a medida que pasa desde el puerto 4 para gas dentro de las aberturas 10 del huso 2 central y desde allí hacia afuera del recipiente 1 de reacción vía puerto 9 para gas (o en la dirección opuesta desde el puerto 9 para gas al puerto 4 para gas). Este movimiento de gas a través del sustrato es una forma efectiva de retirar oxígeno molecular atrapado dentro de poros u otros intersticios del sustrato 7.

El paso 3) de presurización y el paso 4) de curado son también ejecutados en el recipiente 1 de reacción, en la realización mostrada en las figuras 1-3.

Durante la operación, el sustrato con recubrimiento curable aplicado es insertado dentro del espacio 5 interior de recipiente 1 de reacción (si el paso 1) de recubrimiento no es ejecutado allí). Se establece un flujo de gas deficiente en oxígeno dentro, a través de y hacia afuera del espacio 5 interior, para purgar oxígeno molecular. Este flujo de gas

5 puede continuar, por ejemplo, hasta que el contenido de oxígeno molecular del gas retirado cae por debajo de 1 por ciento molar, por debajo de 0.1 por ciento molar u otro valor predeterminado. De modo alternativo, el flujo de gas puede continuar hasta que ha pasado un volumen de gas igual a un múltiplo predeterminado del volumen de espacio 5 interior (tal como de 2 a 50 volúmenes de reacción o 2 a 10 volúmenes de reactor) a través del recipiente 1 de reacción.

10 Durante y/o después del paso de purga, se introduce gas adicional deficiente en oxígeno dentro del recipiente 1 de reacción que contiene el sustrato 7, para presurizar el espacio 5 interior a presiones de gas como se describió anteriormente. Siguiendo la presurización del recipiente de reacción, se aplica calentamiento vía medios 3 de calentamiento para incrementar la temperatura en el espacio 5 interior, para iniciar la polimerización. La polimerización es realizada bajo condiciones de deficiencia de oxígeno, preferiblemente bajo un gas deficiente en oxígeno, mientras se mantiene la presión como se describió anteriormente. Se mantiene el calentamiento hasta que por lo menos 50 por ciento molar de los monómeros polimerizables ha sido convertido en polímero. Como se muestra, se suministran medios 3 de calentamiento para calentar el contenido del recipiente 1 de reacción para ejecutar el paso 4) del proceso. Los medios de calentamiento pueden ser, por ejemplo, una chaqueta de calentamiento, calentadores eléctricos, calentadores radiantes, colocando el recipiente 1 de reacción dentro de un horno o baño de aceite que es calentado usando gas natural o electricidad, u otros medios adecuados de calentamiento. También es posible ejecutar el calentamiento necesario, calentando el gas deficiente en oxígeno alimentado dentro del recipiente 1 de reacción.

20 En una realización alternativa, se trenza un sustrato textil recubierto con la composición de recubrimiento curable, y los pasos 2), 3) y 4) son ejecutados sobre los textiles trenzados. En tal realización, el textil trenzado recubierto puede estar contenido dentro de un compartimiento que tiene uno o más puertos para gas a través de los cuales puede introducirse o retirarse el gas, para ejecutar los pasos de purga, presurización y curado. El textil trenzado recubierto puede ser trenzado para formar una serie de capas horizontales dentro del compartimiento. En tal caso, los puertos para gas pueden estar dispuestos en o cerca del fondo y cabeza del compartimiento, de modo que durante el paso 2) de purga puede establecerse un flujo de gas en dirección ascendente o descendente a través de las capas del textil recubierto trenzado.

30 En la realización alternativa que se acaba de describir, el compartimiento puede ser modular para permitir la ejecución de la carga, trenzado y descarga, fuera de un recipiente más grande a presión en el cual se ejecutan los pasos de purga, presurización y curado. Después de la carga, uno o más de tales compartimientos son introducidos dentro del recipiente a presión, y se ejecutan los pasos 2), 3) y 4) de purga, presurización y polimerización, mientras el compartimiento cargado está dentro del recipiente a presión. El recipiente a presión contiene uno o más puertos de entrada para introducir y retirar gas hacia y desde el interior del recipiente a presión y el(los) compartimiento(s), y medios de calentamiento para llevar el contenido del(los) compartimiento(s) hasta la temperatura de polimerización requerida.

40 También se divulga un aparato de reacción para el curado de un sustrato recubierto con composición de recubrimiento curable, y él comprende:

A. una cámara de presión exterior que define un espacio interior, donde la cámara de presión exterior es capaz de resistir una presión interna de 0.5 a 15 MPa efectiva;

45 B. un compartimiento que define un volumen interior para retener un sustrato en capas dentro del compartimiento, de modo que las capas del sustrato están dispuestas horizontalmente en el compartimiento, donde tal compartimiento está adaptado para ajustar dentro del espacio interior de la cámara de presión;

50 C. una cámara de gas ubicada en el fondo del volumen interior del compartimiento, donde la cámara de gas tiene múltiples aberturas que durante la operación admiten gas hacia el volumen interior del compartimiento;

D. por lo menos una abertura ubicada en o cerca a la cabeza del compartimiento, para retirar gas desde el volumen interior del compartimiento; y

55 E. medios de calentamiento para calentar el volumen interior del compartimiento;

60 F. medios para la circulación del gas para establecer un flujo de gas hacia y a través de la cámara de gas mientras el compartimiento es el espacio interior de la cámara de presión exterior, a través de una tela que está en capas en el compartimiento y fuera del compartimiento a través de dicha por lo menos una abertura ubicada en o cerca a la cabeza del compartimiento; y

G. medios para establecer una presión superatmosférica dentro del espacio interior de la cámara de presión exterior.

65 Usando tal aparato, se recubre el sustrato en capas con la composición de recubrimiento curable y se introduce dentro del compartimiento en forma de capas, de modo que en el compartimiento están presentes múltiples capas dispuestas horizontalmente del sustrato recubierto. El compartimiento es entonces introducido en el interior de la

cámara de presión exterior donde se ejecutan el paso 2) de purga, paso 3) de presurización y paso 4 de polimerización. Durante por lo menos el paso 2) de purga, se introduce un gas de purga dentro del compartimiento a través de las aberturas en la cámara de gas, fluye hacia arriba a través de las capas del sustrato, y es retirado en o cerca de la cabeza del compartimiento. El gas retirado puede fluir hacia el espacio interior de la cámara de presión exterior. El paso 3) de presurización es ejecutado con el compartimiento en la cámara de presión exterior bien sea mediante a) introducción del gas dentro del compartimiento a través de las aberturas de la cámara de gas (mientras se evita que el gas escape del compartimiento o se permite que el gas escape desde el compartimiento hacia la cámara de presión exterior) o por presurización del espacio interior de la cámara de presión exterior, mientras se permite que el gas de presurización entre al compartimiento desde el espacio interior de la cámara de presión exterior a través de uno o más conductos de fluido, que conectan el espacio interior con el interior del compartimiento.

El medio F. de calentamiento puede ser cualquier medio de calentamiento tal como se describió anteriormente. El medio G. de circulación de gas incluye una conducción para el suministro de gas desde una fuente de gas hasta la cámara de gas, y un medio para establecer un diferencial de presión que suministre una fuerza motriz para mover gas a través de las aberturas de la cámara de gas, a través de las capas de sustrato en el compartimiento, y fuera de las aberturas en o cerca a la cabeza del compartimiento. Los medios para establecer un diferencial de presión pueden incluir, por ejemplo, una fuente presurizada del gas; un ventilador o soplador o bomba; una bomba de vacío y similares.

Se ha hallado que los pasos secuenciales de recubrimiento, purga y presurización antes del curado, conducen a una mejora significativa e inesperada en la efectividad del recubrimiento curado, particularmente cuando se aplica a textiles y dispositivos electrónicos. En particular, los recubrimientos aplicados y curados de esta manera exhiben frecuentemente una repelencia al agua significativamente mejor que cuando se omite el paso 3) de presurización. Aunque no limitado a ninguna teoría, se cree que el aumento en la presión aplicada en el paso 3) fuerza mecánicamente la composición de recubrimiento curable dentro de los poros, intersticios, rupturas u otras pequeñas aberturas en la superficie del sustrato, facilitando de ese modo la penetración de la composición de recubrimiento dentro de tales pequeñas aberturas, y sellándolas. La composición curable cura entonces en sitio para producir un sellado permanente cuando se libera la presión del gas.

En casos en los cuales la composición de recubrimiento curable contiene partículas pequeñas, algunas o todas las partículas pequeñas pueden ser forzadas dentro de tales aberturas para formar un sello mecánico o para anclar dichas partículas, suministrando de ese modo durabilidad en el lavado y resistencia a la abrasión contra la pérdida de partículas relacionada con el uso.

El aumento en la presión durante el paso 4) tiende a limitar la volatilización de los diferentes componentes de la composición de recubrimiento curable durante el paso 4) de curado, en particular de ciertos compuestos vehículo y/o monómeros volátiles como se describe posteriormente. En particular, se ha hallado que el proceso es bastante benéfico cuando la composición de recubrimiento curable contiene uno o más compuestos que tienen una presión de vapor de 1 a 67 kPa (aproximadamente 10 a 500 torr), especialmente 6.7 a 53 kPa (aproximadamente 50 a 400 torr), a la temperatura del paso 4) de polimerización. Tal compuesto puede ser, por ejemplo, uno o más de los monómeros y/o uno o más de los materiales vehículo, como se describe posteriormente. Los ejemplos de componentes de la composición de recubrimiento curable que tienen presiones de vapor dentro de los intervalos precedentes, a una temperatura de polimerización de 110 a 125°C incluyen, por ejemplo, trimetoxi(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecil)silano, perfluorohexil etil acrilato, perfluorohexil etileno y perfluorooctil etileno. La composición de recubrimiento curable puede contener, por ejemplo, por lo menos 1 por ciento en peso, por lo menos 5 por ciento en peso, por lo menos 10 por ciento en peso, por lo menos 25 por ciento en peso o por lo menos 45 por ciento en peso de compuestos que tienen presiones de vapor como se describen en este párrafo.

El sustrato recubierto en este proceso no está limitado particularmente, y cualquier material sólido sobre el cual pueda producirse un recubrimiento, puede ser usado en el sustrato. Se ven beneficios particulares en casos en los cuales el sustrato es poroso y/o tiene pequeñas rupturas o espacios intersticiales que deben ser sellados por el recubrimiento aplicado.

Los sustratos porosos útiles incluyen textiles fibrosos. Se entiende por "fibroso", que una superficie del textil está hecha de o incluye fibras de por lo menos un tipo. Las fibras definen espacios vacíos intersticiales en los cuales se atrapa aire y/u oxígeno molecular y dentro de los cuales la composición de recubrimiento curable aplicado puede penetrar cuando es aplicada y durante el paso 3) de presurización. Tal tela porosa caracterizada puede tener, antes del recubrimiento una permeabilidad al aire de por lo menos 0.2 pie cúbico/minuto/pie cuadrado (0.001016 m/s) como se mide de acuerdo con ASTM D737, usando un instrumento Textest FX 3300 y un área de prueba de 38 cm<sup>2</sup>. Más preferiblemente, la tela porosa tiene una permeabilidad al aire de por lo menos 10 (0.0508), por lo menos 50 (0.204), por lo menos 75 (0.3060) o por lo menos 130 (0.6604) pie/minuto/pie cuadrado (m/s). La permeabilidad al aire de la tela porosa puede ser cualquier valor mayor, tal como hasta 200 pies cúbicos/minuto/pie cuadrado (1.016 m/s). Algunas telas, tales como telas de membrana a base de PTFE o poliuretano, pueden ser más permeables al vapor de humedad, más de lo que son frente al aire. Tales telas pueden tener una tasa de transmisión de humedad

de por lo menos 1000 g/metro cuadrado/24 horas, preferiblemente 5000 a 20,000 g/metro cuadrado/24 horas, como se mide de acuerdo con JISL 1099B1.

Las fibras del sustrato poroso pueden ser, por ejemplo, tejidas, tricotadas, enredadas, anudadas, convertidas en fieltro, engomadas o formadas de otro modo hasta una tela, no tejido o textil que tiene suficiente integridad mecánica para ser llevada a través del proceso. Tal tela incluye fibras que pueden ser, por ejemplo, una fibra natural tal como algodón, cáñamo, lana, lino, seda, tencel, rayón, cuero, bambú, celulosa y similares, o una fibra sintética tal como nylon, para- o meta-aramida, polipropileno, poliésteres (incluyendo PET), poliacetato, poliacrílico, ácido poliláctico, ésteres de celulosa u otra fibra y mezclas de cualesquier dos o más de las anteriores. Puede ser una tela lisa o forrada y puede contener una cantidad menor (hasta 50%, preferiblemente hasta 10% o hasta 3% en peso) de una fibra que estira, tal como Elastane, Lycra, o Spandex.

Como se describió anteriormente, el método es particularmente adecuado para el tratamiento de rollos de textiles. Cuando el sustrato está en la forma de una lámina, debería tener un espesor no mayor a aproximadamente 12 mm, y preferiblemente tiene un espesor no mayor a 10 mm o no mayor a 8 mm. El sustrato puede tener cualquier espesor menor, siempre y cuando tenga suficiente integridad mecánica para ser conducido a través del proceso. En algunas realizaciones, la composición curable es aplicada sobre materiales textiles en rollo, que pueden tener anchos de 100 mm o más, tales como 1600 mm hasta 7 metros o más.

El proceso no está limitado a telas en rollo. Pueden usarse láminas textiles plegadas o no plegadas como sustrato, así como pueden usarse artículos terminados que tienen un componente textil. El proceso es útil para aplicar recubrimientos a artículos de tela tales como camisetas, pantalones, suéteres, abrigos, sudaderas, guantes, sombreros, bufandas, calentadores de piernas y brazos, y medias, así como zapatos y otros calzados, cortinas, lechos y otros materiales textiles. El proceso puede ser usado para tratar nuevamente artículos de tela que han tenido un recubrimiento aplicado, previamente deteriorado o retirado por lavado o retirado de otra forma, y que requieren nueva aplicación del recubrimiento para restaurar los atributos funcionales necesarios.

En otras realizaciones, incluyendo pero sin limitarse a zapatos, el sustrato puede ser recubierto por un lado como es el caso, por ejemplo, con cuero o productos de cuero sintético, tales como vinilo, o para zapatos de atletismo, poliéster, polipropileno o nylon, incluyendo mezclas de fibras sintéticas y naturales, que tienen una superficie fibrosa o tejida expuesta sobre el lado que está recubierto. El recubrimiento, y por ello el polímero curado, puede ser aplicado en la parte superior de los rasgos aplicados tales como uniones cosidas, logos, etiquetas, rasgos decorativos, sujetadores de Velcro, botones, broches, remaches y cremalleras. El sustrato puede ser un material no tejido, o un material de celulosa tal como papel, tejido de papel o cartón y similares.

En otras realizaciones, el sustrato es un componente electrónico. El tipo de componente electrónico no es crítico. El componente electrónico puede ser, por ejemplo, un componente electrónico básico empacado de manera discreta, o un arreglo o red de componentes electrónicos tales como un circuito integrado semiconductor, un circuito integrado híbrido o un dispositivo de película gruesa. Puede ser una unidad completa tal como por ejemplo, un teléfono móvil, dispositivo MP3, aparatos electrónicos para hacer ejercicio, textiles "inteligentes" (es decir dispositivos electrónicos usables) y dispositivos electrónicos militares. Cada componente electrónico básico individual puede ser, por ejemplo, un dispositivo semiconductor tal como un transistor, tubo de vacío o diodo, un componente pasivo tal como una resistencia, inductor, transformador o condensador, un dispositivo optoelectrónico, y detector o emisor óptico, una fuente de potencia eléctrica, un dispositivo de inducción magnética, memoria, y red RC o LC, una antena, un dispositivo piezoeléctrico, un cristal, un resonador, un terminal o conector, una antena, un cable, un interruptor, un dispositivo de protección tal como un fusible, interruptor de circuito, varistor o limitador de corriente de entrada, o un componente electromecánico, entre otros.

Antes del paso 1) de recubrimiento puede ejecutarse un paso opcional de pretratamiento oxidativo. Tal paso de pretratamiento oxidativo puede incluir el calentamiento del sustrato hasta una temperatura elevada tal como 100 a 220°C, preferiblemente 150 a 190°C, bajo una atmósfera que contiene oxígeno, a presión superatmosférica. La temperatura debería ser inferior a la temperatura a la cual se degrada o deforma permanentemente el sustrato. La atmósfera que contiene oxígeno puede contener por lo menos 20 por ciento molar, por lo menos 50 por ciento molar o por lo menos 75 por ciento molar de oxígeno molecular, y puede contener hasta 100 por ciento molar, hasta 99 por ciento molar o hasta 95 por ciento molar de oxígeno molecular. La presión superatmosférica puede ser, por ejemplo 125 kPa a 15 MPa, preferiblemente 300 kPa a 5 MPa. El sustrato puede ser mantenido bajo las condiciones del paso de pretratamiento oxidativo por un periodo de, por ejemplo, 1 minuto a 1 hora.

Se ha hallado que el paso de pretratamiento oxidativo mejora el desempeño del recubrimiento aplicado a continuación. En particular, se obtienen mejor repelencia al agua y/o mejores propiedades oleóforas cuando se ejecuta el paso de pretratamiento oxidativo. Aunque no limitados a ninguna teoría, se cree que los recubrimientos de superficie, tales como agentes de apresto y/o lubricantes que son aplicados frecuentemente durante la fabricación de telas, son retirados por oxidación durante el paso de pretratamiento oxidativo, permitiendo mejor contacto entre la superficie de sustrato y la composición de recubrimiento curable.

El pretratamiento oxidativo suministra ventajas significativas sobre métodos alternativos. El retiro de un lubricante de una tela (desapresto) puede ser realizado usando un paso de limpieza a base de agua. Sin embargo, se sabe que la exposición de algunas telas, tales como aramidas, al agua debilita la fortaleza de la fibra, y adicionalmente el paso de limpieza con agua requiere un paso de secado y frecuentemente promueve el encogimiento de la tela. Los plasmas de presión atmosférica que contienen oxígeno, que contienen por ejemplo, una mezcla de gas de 90% de argón + 10% de oxígeno, pueden ser usados también para este paso de desapresto, sin embargo se nota que la limpieza a base de plasma es una aproximación más costosa que el método de limpieza con oxígeno a alta presión mencionado anteriormente, y la exposición de la tela al oxígeno atómico puede debilitar la fibra. El paso de pretratamiento oxidativo a alta presión evita estos problemas que pueden ocurrir con limpieza a base de plasma. Pueden usarse ambos métodos para suministrar limpieza o desapresto libres de agua de textiles y telas no tejidas y/o para promover la adhesión y/o para mejorar la durabilidad en lavandería del tratamiento.

La composición a) de recubrimiento curable contiene uno o más monómeros curables por radicales que tienen exactamente un grupo polimerizable por radicales libres, por molécula. El componente a) de monómero curable por radicales libres tiene una temperatura de ebullición de por lo menos 100°C. La temperatura de ebullición es preferiblemente por lo menos 120°C y más preferiblemente por lo menos 150°C. Todas las temperaturas de ebullición mencionadas aquí están dadas a una atmósfera de presión, a menos que se indique de otro modo.

El monómero curable por radicales libres tiene preferiblemente por lo menos un grupo hidrocarbilo que tiene por lo menos seis átomos de carbono unidos directa o indirectamente al grupo polimerizable. Los grupos hidrocarbilo pueden estar parcialmente fluorados, perfluorados o no fluorados.

Preferiblemente, por lo menos un componente a) de monómero tiene una presión de vapor no mayor a 6.7 kPa, más preferiblemente no mayor a 1 kPa, a la temperatura de polimerización en el paso 4) del proceso.

El componente a) de monómero o monómeros puede ser líquido o sólido a 22°C. Si se usa una mezcla de monómeros, ellos pueden ser todos líquidos, pueden ser todos sólidos, o pueden incluir una mezcla de monómeros sólidos y líquidos. En realizaciones preferidas, el componente a) es una mezcla de por lo menos dos monómeros, por lo menos uno de los cuales es sólido a 22°C y por lo menos uno de los cuales es líquido a 22°C.

El grupo polimerizable por radicales libres puede ser cualquiera que polimeriza en una polimerización por radicales libres, pero preferiblemente es un grupo alqueno, acrilato, metacrilato o clorosilano. Tienen la máxima preferencia grupos acrilato y/o metacrilato.

El grupo hidrocarbilo puede ser lineal o ramificado, alifático, alicíclico, aromático o un grupo que contiene de dos o más de ellos. El grupo hidrocarbilo puede contener por lo menos 10 o por lo menos 12 átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo puede contener, por ejemplo, 6 a 24 átomos de carbono, 8 a 24 átomos de carbono, 10 a 20 átomos de carbono, o 12 a 18 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo o alqueno lineal que tiene 8 a 24, 10 a 20 o 12 a 18 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo hidrocarbilo está parcialmente o perfluorado, y contiene 6 a 24, o preferiblemente 8 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbilo puede estar enlazado directamente (es decir a través de un enlace covalente) al grupo polimerizable por radicales libres, o indirectamente a él a través de un grupo de enlace.

Preferiblemente el agua es soluble en el(los) monómeros del componente a) en la extensión no mayor a 2 partes en peso, más preferiblemente no mayor a 1 parte en peso y más preferiblemente no mayor 0.25 parte en peso, por 100 partes en peso de el(los) monómero(s), a 30°C.

Los ejemplos de monómeros de componente a) incluyen, pero no están limitados a, uno o más de los siguientes: ácido acrílico, metil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, n-octil acrilato, 2-etilhexil acrilato, n-octil metacrilato, decil acrilato, decil metacrilato, lauril acrilato, estearil acrilato, lauril metacrilato, octadecil acrilato, octadecil metacrilato, 2-(perfluorohexil)etil acrilato, 2-(perfluorooctil)etil acrilato, 2-(perfluorodecil)etil acrilato, 2-(perfluorohexil)etil metacrilato, 2-(perfluorooctil)etil metacrilato, lauril metacrilato, estearil metacrilato, 2-(perfluorodecil)etil metacrilato, 2-(perfluorooctil)etil triclorosilano y vinil naftaleno. Entre estos, tienen máxima preferencia los monómeros de acrilato y metacrilato descritos anteriormente.

La composición de recubrimiento curable también incluye b) uno o más iniciadores por radicales libres activados por calor o por UV. Los iniciadores de polimerización adecuados incluyen iniciadores por radical libre tales como, por ejemplo, 1) peróxidos de acilo, tales como peróxidos de acetilo o de benzoilo, 2) peróxidos de alquilo, tales como peróxidos de cumilo, dicumilo, lauroilo, o t-butilo, 3) hidroperóxidos, tales como hidroperóxidos de t-butilo o cumilo, 4) perésteres, tales como t-butil perbenzoato, 5) otros peróxidos orgánicos, incluyendo 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxidos de acil alquilsulfonilo, peroxidicarbonatos de dialquilo, diperoxidetales, peróxidos de cetona, o 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 6) compuestos azo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) o 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), o 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 7) diferentes tetrazinas y 8) diferentes compuestos de persulfato, tales como persulfato de potasio. Se prefieren los iniciadores de polimerización que son sólidos a 22°C, como son aquellos que tienen una

semivida de 10 horas a una temperatura de 60°C o más. Son especialmente preferidos aquellos que tienen una semivida de 1 minuto a temperatura de por lo menos 100°C. En algunas realizaciones, el iniciador de polimerización puede también tener una semivida de por lo menos un minuto a 100°C o una semivida de por lo menos 5 minutos a 100°C.

5 La composición de recubrimiento curable puede contener también uno o más de los siguientes componentes opcionales:

10 c) Por lo menos un monómero de entrecruzamiento que tiene por lo menos dos grupos curables por radicales libres y una temperatura de ebullición de por lo menos 100°C. La temperatura de ebullición preferiblemente es por lo menos 125°C y más preferiblemente por lo menos 150°C. Todas las temperaturas de ebullición en este documento están a una atmósfera de presión, a menos que se indique de otro modo. Preferiblemente, el monómero de entrecruzamiento es un líquido a 22°C. Los grupos polimerizables curables por radicales libres pueden ser como se describió anteriormente, respecto al componente a), prefiriéndose con grupos acrilato o metacrilato. Los monómeros de entrecruzamiento pueden tener, por ejemplo 2 a 20, preferiblemente 2 a 8 y más preferiblemente 2 a 6 grupos curables por radicales libres, por molécula. Los ejemplos de monómeros de entrecruzamiento incluyen compuestos de poli(acrilato) o poli(metacrilato) que tienen 2 a 20, preferiblemente 2 a 8 o 2 a 6 grupos acrilato y/o metacrilato por molécula. Los ejemplos específicos incluyen ésteres de acrilato y/o metacrilato de polioles que tienen 2 a 50, 2 a 20 o 4 a 12 átomos de carbono, tales como 1,4-butanodiol diacrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato, 1,8-octanodiol diacrilato, ciclohexano dimetanol diacrilato, trimetilolpropano triacrilato, glicerol triacrilato, pentaeritritol tetraacrilato, dipentaeritritol tetraacrilato, diepentaeritritol hexaacrilato, los correspondientes metacrilatos, y similares. Son agentes de entrecruzamiento útiles también los denominados agentes secantes como aceite de linaza, aceite de cártamo y aceite de tung.

25 d) Uno o más monómeros curables por radicales libres, diferentes de los componentes a) y c). Tal monómero puede tener una temperatura de ebullición de menos de 100°C. Tal monómero puede tener exactamente un grupo polimerizable por radicales libres, o puede tener más de uno de tales grupos, en cuyo caso funcionará como un agente de entrecruzamiento. Tal monómero puede ser sólido o líquido a 22°C. El monómero de componente d), si está presente, es preferiblemente copolimerizable con los monómeros de los componentes a) y c). Los grupos polimerizables por radicales libres preferidos en el(los) monómero(s) del componente d) son acrilato y metacrilato. Los ejemplos de los monómeros de componente d) incluyen hexil acrilato, butil acrilato, hidroxietil acrilato, metil acrilato, etil acrilato, hexil metacrilato, butil metacrilato, hidroxietil metacrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, 2-(perfluorobutil)etil acrilato, 2-(perfluorobutil)etil metacrilato, estireno, etilen benceno, cloroestireno y similares.

35 e) Uno o más vehículos. Los vehículos o mezclas de vehículos útiles son líquidos a 22°C o también son materiales que son sólidos a 22°C pero tienen una temperatura de fusión de 100°C o menos, preferiblemente 50°C o menos. Preferiblemente el vehículo tiene también una temperatura de ebullición de por lo menos 100°C, más preferiblemente por lo menos 125°C y todavía más preferiblemente por lo menos 150°C. El vehículo no contiene grupos polimerizables por radicales libres. Los vehículos preferidos tienen características de solubilidad en agua como se describió respecto a los monómeros de componente a). Sin embargo, preferiblemente el vehículo es soluble en o se torna parcialmente arrastrado dentro del polímero formado, cuando se cura la composición de recubrimiento.

45 Son ejemplos de vehículos útiles (i) monoalcoholes alifáticos o ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen 14 a 30 átomos de carbono; (ii) ésteres de un ácido graso y un alcohol graso, donde el éster tiene 18 a 48 átomos de carbono, preferiblemente 20 a 36 átomos de carbono; (iii) un poliéter que tiene uno o más grupos hidroxilo; (iv) un polisiloxano, que puede ser lineal, ramificado o cíclico; (v) un copolímero de polisiloxano-poli(alquilen glicol); (vi) una cera, tal como una cera de polietileno, cera de abejas, lanolina, cera carnauba, candelilla, cera ouricury, cera de caña de azúcar, cera de jojoba, cera epicuticular, cera de coco, cera de petróleo, cera de parafina y similares, especialmente una que tiene una temperatura de fusión mayor a 22°C, preferiblemente mayor a 35°C pero no mayor a 100°C, especialmente no mayor a 50°C; (vii) un fluoropolímero, (viii) aceites o grasas sólidos vegetales y/o animales; (ix) otro oligómero o polímero orgánico que tiene una temperatura de fusión de fase pura o de ablandamiento de hasta 100°C o (ix) diferentes plastificantes.

55 Entre los monoalcoholes alifáticos están alcoholes grasos, incluyendo alcoholes grasos saturados tales como 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, y similares, así como alcoholes grasos que tienen uno o más sitios de insaturación carbono-carbono en la cadena de alcohol graso. Entre los ésteres útiles de un ácido graso y un alcohol graso están, por ejemplo, hexil octadecanoato, octil octadecanoato, dodecil octadecanoato, hexadodecil octadecanoato, y similares. Las porciones de ácido graso y/o alcohol graso del éster pueden contener uno o más sitios de insaturación carbono-carbono.

60 Los poliéteres adecuados son polímeros de uno o más éteres cíclicos tales como óxido de propileno, tetrametilen glicol y similares. El peso molecular es suficientemente alto para producir un polímero que tiene una temperatura de fusión de hasta 100°C. El poliéter puede contener uno o más grupos hidroxilo. Puede ser lineal o ramificado. El poliéter puede contener grupos alquil éster terminales. Ejemplos específicos de poliéteres adecuados incluyen poli(óxido de etileno), monoalquil ésteres de un poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), monoalquil ésteres de

un poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y monoalquil ésteres de ellos, poli(óxido de tetrametileno) y similares.

5 Los polisiloxanos útiles incluyen, por ejemplo, poli(dimetil siloxano) (PDMS) y copolímeros de ellos. El polisiloxano puede ser lineal, ramificado o cíclico. Los copolímeros útiles de siloxano-poli(alquilen glicol) incluyen, por ejemplo, copolímeros de poli(dimetil siloxano-poli(etilen glicol)) que pueden tener una estructura de bloque o injertada.

10 Los polímeros orgánicos que tienen temperaturas de fusión inferiores a 100°C que son útiles como un componente del vehículo o mezcla de vehículos, incluyen poliamidas de bajo peso molecular, poliéteres de bajo peso molecular, poliestireno de bajo peso molecular, polímeros de acrilato de bajo peso molecular y copolímeros tales como poli(etilen glicol) metil éter metacrilato (PEGMEA), poli(acrilamida), poli(N-isopropilacrilamida), poli(ácido acrílico), éteres y ésteres termoplásticos de celulosa de bajo peso molecular, poli(ácido 2-etilacrílico), poli(ácido vinil fosfónico), poli(4-etirenosulfonato de sodio), poli(2-etil-2-oxazolona) y similares.

15 Entre los plastificantes están los ésteres de ftalato, ésteres de trimelitato, ésteres de adipato, ésteres de maleato, ésteres de benzoato, ésteres de tereftalato, diferentes ésteres de ácido graso, aceites vegetales epoxidados, sulfonamidas, organofosfatos, alquil citratos, monoglicéridos acetilados y similares.

20 El vehículo puede suministrar ciertos atributos funcionales a la composición curada. En algunas realizaciones, el vehículo suministra aumento en el carácter hidrófobo y/o propiedades oleóforas a la composición curada. Puede desempeñar también una función plastificante.

25 Los vehículos especialmente preferidos incluyen aceites de polisiloxano, ceras y vehículos de alcohol. Los aceites de polisiloxano especialmente preferidos incluyen octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, y aceites de polidimetilsiloxano (PDMS) lineales o ramificados tales como aceite de hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano, polimetilhidrosiloxano (PMHS), y otras ciclometiconas líquidas. Son vehículos de cera particularmente preferidos las ceras de parafina o de abejas. Son vehículos de alcohol particularmente preferidos estearil y cetil alcohol y son sólidos a 22°C.

30 El vehículo puede incluir también compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen temperaturas de ebullición inferiores a 100°C, pero si tales materiales están presentes, constituyen preferiblemente en el agregado no más de 2 por ciento en peso de la composición curable, y preferiblemente no más de 1 por ciento en peso o 0.25 por ciento en peso de ella. Estos compuestos orgánicos de bajo peso molecular incluyen, por ejemplo, poliéteres líquidos y poliéter mono alquil ésteres tales como PPG-14 monobutilo éster; alcanos líquidos tales como n-hexano, n-pentano, n-heptano, henicoso, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacotano y similares; alcoholes líquidos tales como n-propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, metanol y etanol; alcanos fluorados tales como perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorodecano-pinano, perfluorodecano-octano, perfluorododecano y similares; alcanos clorados y compuestos aromáticos clorados tales como cloruro de isoamilo, cloruro de isobutilo y cloruro de bencilo; alcano dioles y polialquilen glicoles tales como etilen glicol, propilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol y 1,4-butano diol; ésteres líquidos tales como diisopropil sebacato y glicerol tripalmitato; cetonas tales como acetona y metilo etil cetona; ácidos grasos líquidos tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico y similares; 1-naftalamina; bifenilo; benzofenona; difenil amina; 1,2-difeniletano; anhídrido maleico; pirazina; timol; glicerol; sorbitol u otros azúcares; y dibenciliden sorbitol.

45 f) Una o más sustancias químicas con atributos de acabado. Una "sustancia química con atributo de acabado" es un compuesto, diferente al vehículo y monómero(s), que permanece con el sustrato después del proceso de tratamiento e imparte alguna característica deseable al sustrato. Los ejemplos de sustancias químicas con atributos de acabado incluyen, por ejemplo:

50 f-1) tratamientos hidrófobos, es decir sustancias químicas que imparten repelencia al agua y/o características hidrófobas al sustrato tratado;

f-2) tratamientos oleóforos y lipóforos, es decir sustancias que hacen que el sustrato tratado no absorba fácilmente grasas y aceites, o que repela grasas y aceites;

55 f-3) agentes superhidrófobos; es decir sustancias que imparten ángulos de contacto muy grandes (>130°) de una gota de agua con una superficie del sustrato tratado. El agente superhidrófobo puede incluir partículas sólidas con tamaño de 50 nm a 100 micrones tales como polvos de polímero de fluorocarbono en polvo. Otros agentes superhidrófobos incluyen compuestos de silicón clorados o fluorados tales como heptadecafluorodeciltrimetoxisilano, trimetoxi(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecil)silano, octadecildimetilclorosilano, tris(trimetilsiloxi)sililetildimetilclorosilano, octildimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, butildimetilclorosilano y trimetilclorosilano.

60 f-4) Sólidos en partículas que ejecutan funciones tales como agentes de capilaridad, materiales de relleno, captadores de agua, agentes colorantes, agentes ignífugos, abrasivos, modificadores de reología y similares. Tales sólidos en partículas incluyen, por ejemplo, partículas de gel de sílice, sílice pirógena, sílice pirógena hidrófoba, vidrio u otras partículas de cerámica, partículas de poliestireno, partículas de politetrafluoroetileno, partículas de poli(fluoruro de vinilo), partículas de poli(fluoruro de vinilideno), partículas de poli(hexafluoropropileno), partículas de

poli(perfluoropropilviniléter), partículas de poli-(perfluorometilviniléter), partículas de poli(clorotrifluoroetileno), microesferas de polipropileno, polvos minerales tales como talco, carbonato de hierro y carbonato de calcio, y minerales ignífugos, tales como carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, diferentes boratos, compuestos de boro y/o fósforo e hidratos inorgánicos, carburo de titanio, carburo de tungsteno, piedra

5 pómez, carburo de silicio, alúmina de zirconio.  
f-5) Tratamientos antimicrobianos, es decir sustancias que inhiben el crecimiento microbiano y/o matan microorganismos, incluyendo compuestos de Cu, Zn, Ag y partículas de quitosano.

f-6) Sustancias que absorben UV y/o sustancias que reflejan UV tales como avobenzona, dióxido de titanio y rutilo, dióxido de silicio, homosalato, oxibenzona, ácido 4-aminobenzoico (PABA), octisalato, octocileno, 2-etilhexil 4-

10 dimetilaminobenzoato y similares;  
f-7) colorantes tales como tintes y pigmentos. Estos incluyen tintes ácidos, tintes reactivos y tintes dispersos.

f-8) agentes de resistencia a las arrugas, tales como resinas de melamina-formaldehído y resinas de ureaformaldehído;

f-9) suavizadores de tela y agentes contra la escoriación, tales como polidimetilsiloxano y polimetilhidrosilano;

15 f-10) materiales que reflejan la luz y/o el calor tales como partículas metálicas reflectoras, partículas de dióxido de titanio o de ZnO y similares.

f-11) Emolientes que crean, por ejemplo, suavidad, comodidad de uso y/o propiedades humectantes.

f-12) Insecticidas y/o repelentes contra los insectos, tales como metofluthrin, transfluthrin, dichlovos, permetrin, aceite de timo, aceite de romero, aceite de citronela, aceite de corteza de canela, aceite de limón y eucalipto, aceite

20 de hierba de limón, y aceite de madera de cedro.  
f-13) Agentes ignífugos sólidos o líquidos, incluyendo diferentes compuestos de organofósforo, que contienen fósforo, que contienen bromo, y que contienen boro, incluyendo tetraborato de sodio y ácido bórico.

f-14) Marcadores químicos para trazas forenses que son añadidos a la formulación para ayudar a detectar bienes falsificados o tratamientos de acabado de falsificación. Tales marcadores pueden contener elementos de tierra rara, tales como itrio, escandio, cerio, europio o erbio, u otros elementos no hallados normalmente en los textiles, o

25 compuestos que suministran fluorescencia detectable cuando son expuestos a la luz ultravioleta.

La mezcla de tratamiento químico puede incluir también g) uno o más promotores o activadores para un iniciador de polimerización. Son ejemplos de tales promotores las sales metálicas tales como sales de hierro, titanio o vanadio e

30 iones manganeso o manganeso.

La mezcla del tratamiento químico puede contener además h) uno o más agentes de soplado. Los agentes de soplado adecuados incluyen tipos físicos (endotérmicos) que son líquidos a 22°C pero se volatilizan bajo las condiciones del paso de curado, y tipos físicos que se descomponen o de otro modo reaccionan bajo las condiciones

35 de la reacción de curado para formar un gas. Si está presente un agente de soplado físico orgánico, debería ser usado en pequeñas cantidades, tal que la composición curable contenga no más de 10%, preferiblemente no más de 5%, más preferiblemente no más de 2% y todavía más preferiblemente no más de 1%, incluso más preferiblemente no más de 0.25% en peso de compuestos orgánicos que tienen una temperatura de ebullición de

40 menos de 100°C. Los agentes de soplado químico generan preferiblemente dióxido de carbono o nitrógeno; estos incluyen los denominados tipos azo, agentes de soplado de peroxi tales como peroxiésteres, peroxicarbonatos y similares, y ciertos compuestos de carbamato y citrato.

La selección de los diferentes ingredientes de la composición de recubrimiento curable, sus proporciones y la forma de preparación de la composición, son hechas todas de modo que la composición de recubrimiento es un líquido a 22°C o una suspensión de uno o más sólidos en una fase líquida a 22°C y a presión estándar, y la composición de recubrimiento contiene no más de 10% en peso de compuestos orgánicos que tienen temperaturas de ebullición inferiores 100°C y no más de 5% en peso de agua, sobre la base de la totalidad del peso de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento curable contiene preferiblemente no más de 5%, más preferiblemente no más de 2%, todavía más preferiblemente no más de 1%, e incluso más preferiblemente no más

50 de 0.25% en peso de compuestos orgánicos que tienen temperaturas de ebullición por debajo de 100°C, y no más de 2%, más preferiblemente no más de 1% y todavía más preferiblemente no más de 0.25% en peso de agua.

La composición de recubrimiento curable puede contener, por ejemplo por lo menos 1, por lo menos 5, por lo menos 10 o por lo menos 25 por ciento en peso de compuestos que tienen una presión de vapor (a una atmósfera de presión) de 1 a 67 kPa, preferiblemente 6.7 a 53 kPa, a la temperatura del paso 4) de polimerización.

Los monómeros de componente a) monómeros de (y componente c), si están presentes) pueden constituir juntos, por ejemplo, 0.5 a 100%, del peso de la composición curable. En algunas realizaciones, los monómeros de componentes a) y c) constituyen juntos por lo menos 1%, por lo menos 1.5%, por lo menos 2%, por lo menos 5%,

60 por lo menos 10%, por lo menos 25% o por lo menos 40% del peso de la composición de recubrimiento curable. Los componentes a) y c) pueden constituir juntos hasta 90%, hasta 80%, hasta 70%, hasta 60%, hasta 50%, hasta 40%, hasta 25%, hasta 10% o hasta 5% del peso de la composición de recubrimiento curable. En algunas realizaciones, el componente c) constituye 5 a 50%, 10 a 40%, 10 a 30% o 15 a 25% del peso combinado de los componentes a) y b).

65

- Los monómeros de componente d), si están presentes, pueden constituir hasta 50% del peso de la composición curable, siempre y cuando el monómero de componente d) tenga una temperatura de ebullición de menos de 100°C, entonces está presente en una cantidad tal que la composición curable contiene no más de 2% en peso de compuestos orgánicos que tienen una temperatura de ebullición de menos de 100°C. Una cantidad preferida, si está presente alguna, es 0.01 a 25% en peso, o 0.01 a 10%, del peso de la composición de recubrimiento curable si el monómero de componente d) tiene punto de ebullición inferior a 100°C. En algunas realizaciones, los monómeros de componente d), si están presentes, constituyen hasta 5%, hasta 2% o hasta 1% del peso combinado de componentes a), b) y c).
- Los iniciadores de polimerización tales como iniciadores por radical libre pueden constituir hasta 20% del peso de la composición curable. Una cantidad preferida es 0.1 a 10% en peso. Una cantidad más preferida es 2-5% en peso de la composición curable. En algunas realizaciones, el(los) iniciador(es) de polimerización está(n) presente(s) en una cantidad de hasta 30% del peso combinado de los componentes a), c) y d), tales como 3 a 20% o 5 a 15% de ellos.
- El vehículo o mezcla de vehículos, si están presentes, pueden constituir, por ejemplo, 2 a 98%, del peso de la composición curable. Los vehículos que son sólidos a 22°C preferiblemente están presentes en cantidades de hasta 150% del peso de monómeros (es decir componentes a), c) y d). En algunas realizaciones, tales vehículos sólidos están presentes en una cantidad de por lo menos 10%, por lo menos 20% o por lo menos 30% del peso de monómeros, y hasta 150%, hasta 125% o hasta 100% sobre la misma base. Las ceras (vehículo tipo (vi) arriba) en particular están presentes preferiblemente en cantidades como se indicó en la frase anterior.
- Los vehículos líquidos (a 22°C y a presión atmosférica) pueden ejecutar una función de dilución y por ello en algunas realizaciones pueden constituir tanto como 98 % en peso de la composición curable, o tan bajo como aproximadamente 2 % en peso de ellas. En realizaciones específicas, la composición curable puede contener por lo menos 5 % en peso, por lo menos 10 % en peso, por lo menos 25 % en peso, por lo menos 40 % en peso, por lo menos 50 % en peso o por lo menos 70 % en peso de uno o más vehículos líquidos. En realizaciones específicas puede contener hasta 96 % en peso, hasta 90 % en peso, hasta 75 % en peso, hasta 50 % en peso, hasta 35 % en peso, hasta 25 % en peso o hasta 10 % en peso.
- Las sustancias químicas con atributos de acabado, cuando están presentes, pueden constituir en el agregado de 0.01 a 70%, preferiblemente 0.01 a 25% y más preferiblemente 0.01 a 10% del peso de la composición curable. Los marcadores forenses pueden ser incluso más bajos, en el nivel de 1 - 1000 ppm.
- Otros materiales pueden constituir en el agregado 0.01 a 70%, preferiblemente 0.01 a 50%, más preferiblemente 0.01 a 25%, y todavía más preferiblemente 0.01 a 10%, del peso de la composición curable.
- Una composición curable preferida contiene 4 a 85% de componente a), 2 a 25% de componente c), 10 a 70%, más preferiblemente 15 a 50%, de uno o más vehículos, y 0 a 35%, preferiblemente 1 a 25% de uno o más materiales con atributos funcionales. Otra composición curable preferida contiene 16 a 70% de componente a), 3 a 20% de componente c), 25-50% de uno o más vehículos, y 0 a 35%, preferiblemente 1 a 25% de uno o más materiales con atributos funcionales. Tales composiciones curables preferidas contienen 1 a 10 por ciento en peso de uno o más iniciadores por radical libre. En algunas realizaciones de tales composiciones curables preferidas, el componente a) incluye uno o más monómeros de acrilato o metacrilato; el componente c) incluye uno o más monómeros que tienen 2 a 6 grupos acrilato o metacrilato, el componente c) si está presente, incluye uno o más compuestos de acrilato y ácido graso, y el componente e) incluye uno o más de una cera y un aceite de silicona.
- Una tercera composición curable preferida contiene 1 a 75% de componente a) y c) combinados, en los que el componente c) constituye 15 a 85% del peso de componentes a) y c) combinados; 2 a 98% de uno o más vehículos, y 0 a 35%, preferiblemente 1 a 25% de uno o más materiales con atributos funcionales. En esta composición curable preferida, el vehículo incluye preferiblemente por lo menos un vehículo líquido y por lo menos un vehículo sólido (a 22°C), y el vehículo sólido está presente preferiblemente en una cantidad de 10 a 150 por ciento en peso sobre la base de monómeros (componentes a), c) y d). Una cuarta composición curable preferida contiene 1 a 60% de componentes a) y c) combinados, donde el componente c) constituye 20 a 65% del peso de los componentes a) y c) combinados, 30 a 100%, sobre la base del peso de los monómeros, de uno o más vehículos sólidos, 2-98 % en peso de uno o más vehículos líquidos, y 0 a 35%, preferiblemente 1 a 25% de uno o más materiales con atributos funcionales. Estas tercera y cuarta composiciones curables preferidas contienen preferiblemente 3 a 20 o 5 a 15 por ciento en peso de uno o más iniciadores por radical libre, sobre la base del peso de los monómeros. En algunas realizaciones de tales tercera y cuarta composiciones curables preferidas, el componente a) incluye uno o más monómeros de acrilato o metacrilato; el componente c) incluye uno o más monómeros que tienen 2 a 6 grupos acrilato o metacrilato, el componente d) si está presente, incluye uno o más compuestos de acrilato y ácido graso, y el componente e) incluye uno o más de una cera y un aceite de silicona.
- Una composición curable especialmente preferida (incluyendo las composiciones preferidas que se acaban de describir en los dos párrafos precedentes) incluye por lo menos un monómero de componente a) sólido (a 22°C) y por lo menos un monómero de componente a) líquido (a 22°C). Los monómeros de componente a) sólido pueden constituir 20-85% o 20 a 65% del peso total de todos los monómeros de componente a). En tal composición, el

monómero de componente a) sólido puede incluir un acrilato de ácido graso en el cual el grupo ácido graso contiene 18 o más átomos de carbono, y el monómero de componente a) líquido puede ser un acrilato de ácido graso en el cual el grupo ácido graso contiene hasta 16 átomos de carbono y/o un metacrilato de ácido graso en el cual el grupo de ácido graso contiene hasta 18 átomos de carbono. Tal composición curable especialmente preferida puede contener 3-20% de componente c). El material de componente c) en tal composición puede incluir uno o más de un alcanodiol diacrilato, un pentaeritritol o dipentaeritritol poliácilato y un aceite secante tal como aceite de linaza, de cártamo o de tung. Esta composición curable especialmente preferida puede contener 20-50% de componente e), en la que el componente e) preferiblemente incluye por lo menos uno de un alcohol graso, una cera y un aceite de silicona. Esta composición curable especialmente preferida puede contener opcionalmente 1-25% de por lo menos una sustancia química con atributo de acabado, y puede contener hasta 2% de un monómero de componente d) (si acaso).

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la divulgación. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 1

Como el sustrato en este ejemplo se usa una tela de tejido suelto de para-aramida, como se usa en vestimenta de protección balística. Se cree que la presencia de agua dentro de la fibra de aramida, debilita la fibra.

Se mezcla una composición curable a base de monómero que contiene 30% en peso de octadecil acrilato, 18% en peso de parafina, 9% en peso de 1,6-hexanodiol diacrilato, 8% en peso de lauril acrilato, 3% en peso de dipentaeritritol penta-/hexa acrilato, 5% en peso de peróxido de lauroilo y 27% en peso de decametildiciclopentasiloxano y entonces se diluye 1:2 con polidimetilsiloxano (5 centistokes) para hacer una composición de recubrimiento curable que contiene monómeros que son polimerizables por radicales libres y tienen una temperatura de ebullición por encima de 100°C, con un iniciador de polimerización activado térmicamente. Se recubrieron muestras de tela idénticas de tela de aramida 8.5" x 8.5", sumergiéndolas en esta composición de recubrimiento y luego exprimiendo el exceso de licor, entre dos rodillos presurizados.

El peso del recubrimiento aplicado a la primera muestra de tela (Ejemplo 1) es 26.1 g/m<sup>2</sup>. El recubrimiento es curado como sigue: se hace fluir gas nitrógeno a través del autoclave a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión para purgar el oxígeno molecular, hasta que el gas en el autoclave contiene menos de 0.1 por ciento molar de oxígeno. Se sella entonces el autoclave, se presuriza a 1.4 MPa con nitrógeno, y entonces se calienta a 121°C por 40 minutos para activar el iniciador de polimerización y curar la composición. El peso aditivo de recubrimiento después de curado, de la muestra curada a presión elevada es idéntico al peso antes de curado, y es constante a 26.1 g/m<sup>2</sup>.

El peso del recubrimiento aplicado a la segunda muestra de tela (muestra A comparativa) es 33.7 g/m<sup>2</sup>. Este recubrimiento es curado mediante purga del oxígeno molecular de la misma manera que el ejemplo 1, y entonces curado a 121°C, pero durante el paso de curado, la presión es de una atmósfera de presión y el recipiente no está sellado, de modo que los gases en el reactor pueden escapar libremente al aire. La adición de peso después del curado de la muestra curada a presión atmosférica es significativamente inferior de sólo 22.7 g/m<sup>2</sup>, o sólo aproximadamente 2/3 del peso del recubrimiento no curado según se aplicó.

Ambas muestras de tela son entonces evaluadas de acuerdo con la prueba de repelencia de agua de Bundesmann por 10 minutos. El peso de agua ganado por el ejemplo 1 en esta prueba es 6.95%, y la penetración de agua a través de la muestra recubierta es 16 mL. En contraste, la ganancia en peso de agua de la muestra A comparativa es 11.97% y la penetración de agua a través de esta muestra es 30 mL. Mediante presurización y curado bajo presión en un recipiente sellado, tanto la ganancia en peso por agua como la penetración de agua, son reducidas en casi la mitad.

#### Ejemplo 2

Se recubren por inmersión dos muestras de tela de una tela de tejido apretado de vestimenta deportiva que consiste en 63% de nylon, 25% de poliéster y 12% de Lycra, con una composición de recubrimiento curable y se exprimen entre rodillos presurizados, como se describió en el ejemplo 1. La primera muestra de tela (Ejemplo 2) es curada en un recipiente de alta presión a 1.4 MPa y a 125°C por 40 minutos. Tiene un peso de recubrimiento curado de 14.140 g/yd<sup>2</sup>. La otra muestra de tela (muestra B comparativa) es recubierta dos veces y entonces curada a la misma temperatura en un nitrógeno atmosférico a presión atmosférica en un reactor no sellado. La muestra B comparativa tiene un peso de recubrimiento curado de 23.360 g/yd<sup>2</sup>. A pesar del mucho más alto peso de recubrimiento de la muestra B comparativa, alcanza sólo una calificación de atomización de "70" en la Prueba de Atomización AATCC 22, en la que el peso de recubrimiento más bajo, usado en el ejemplo 2 alcanza una calificación perfecta de atomización de "100".

#### Ejemplo 3

## ES 2 745 048 T3

Se recubre una tela 100% de poliéster de tejido apretado que es usada como la capa exterior de una tela de membrana laminada de poliéster/poliuretano, usando la misma mezcla usada en el ejemplo 1. Se recubren de la misma manera y en la misma dosificación dos muestras. Una (ejemplo 3) es curada de la manera descrita respecto al ejemplo 1, a una temperatura de curado de 126°C. La otra (muestra C comparativa) es curada de la misma manera, pero a presión atmosférica. El ejemplo 1 alcanza una calificación perfecta de "5" en la prueba de repelencia al agua de Bundesmann y gana sólo 2.53% de peso de agua. La muestra C comparativa alcanza una calificación más baja, de "4" y gana 6.32% de agua. No hay penetración detectable de agua a través de ninguna de estas muestras de tejido apretado, en la prueba de Bundesmann.

### 10 Ejemplos 4 y 5

Se recubren muestras por duplicado de tela acrílica de tejido apretado, usada comúnmente para tapicería exterior de muebles, con dosificaciones iguales de una composición de recubrimiento curable como se describe en el ejemplo 1. De modo similar, se recubren con la misma composición muestras por duplicado de una tela acrílica de toldo. En la tabla abajo se indican los pesos de recubrimiento curado. Los pesos de recubrimiento curado son determinados mediante comparación del peso de la muestra después del curado, con el peso de la muestra no recubierta.

En cada caso una de las muestras (ejemplos 4 y 5, respectivamente) son curadas a 125°C, de la misma manera como se describe respecto al ejemplo 1. Las muestras por duplicado (muestras D y E comparativas, respectivamente) son curadas de la misma manera, excepto a presión atmosférica. Las muestras son entonces evaluadas usando la prueba de Atomización AATCC 22, con resultados como se indica en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Designación	Tipo de sustrato	Presión de curado, MPa	Calificación de prueba AATCC	% de ganancia de agua, prueba AATCC	Pesos de recubrimiento, g/yarda cuadrada
Ej. 4	Tapicería acrílica	1.4	100	0	73
D Comp.	Tapicería acrílica	0.09	80	2.1	49.6
EJ. 5	Toldo acrílico	1.4	100	0	72.1
E Comp.	Toldo acrílico	0.09	60	2.3	49.2

Como se muestra en la tabla 1, el curado bajo presión superatmosférica conduce a una mejora significativa en la calificación AATCC y a menos ganancia de agua por ambas telas. De modo sorprendente, el peso del recubrimiento en las muestras curadas es significativamente más alto en los ejemplos 4 y 5 que con las muestras comparativas, a pesar de tener casi la misma adición en peso antes del curado. Esto sugiere que una cantidad significativa de la composición de curado se volatiliza a las presiones menores de las muestras comparativas.

### Ejemplo 6

Se limpian previamente tres muestras de tela de para-aramida, como se describe en el ejemplo 1, para retirar contaminantes orgánicos. Una muestra es recubierta con una mezcla 1:1 en volumen de la composición de recubrimiento descrita en el ejemplo 1 y trimetoxi(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecil)ilano. La segunda es recubierta con una mezcla 1:1 de la composición de recubrimiento del ejemplo 1 y perfluorohexil etil acrilato.

La tercera muestra es limpiada como las otras dos, pero es entonces atomizada con una dilución 1:5 de TiCl<sub>3</sub> en isopropil alcohol y se dejó entonces secar. Esto suministra una presencia de catalizador Ziegler-Natta en la muestra. Aquella muestra es entonces recubierta con una mezcla 1:1 en volumen de la composición del ejemplo 1 y perfluorooctil etileno.

Se curan entonces las muestras recubiertas, como se describe en el ejemplo 1, a una temperatura de curado de 125°C. Se prueban las muestras curadas respecto al carácter oleóforo de acuerdo con la prueba de repelencia a hidrocarburos AATCC 118. Todas las tres exhiben la más alta calificación ("8"), indicando repelencia al agua y al n-heptano.

Cuando se curan a presión atmosférica los duplicados de muestras de todos los tres tipos, no demuestran o demuestran pequeño carácter oleóforo y son sólo repelentes al agua.

### 50 Ejemplo 7

Se pinta un periférico de circuito de computador con la mezcla de monómero de hidrocarburo que consiste en de 36% de octadecil acrilato, 11% de 1,6-hexanodiol diacrilato, 9 % de lauril acrilato, 5% de dipentaeritritol penta-/hexa acrilato, 4% de lauroil peróxido y 35 % de decametilciclopentasiloxano, la cual es entonces diluida 1:2 con polidimetilsiloxano de 5 cSt. El sustrato pintado es entonces colocado en un recipiente, al cual se le purga el oxígeno mediante flujo de nitrógeno a través del recipiente y se cura el recubrimiento en un ambiente de nitrógeno deficiente en oxígeno, a 1.4 MPa y a una temperatura de 126°C. Cuando es retirado del recipiente a presión, se ve que el recubrimiento ha endurecido y ha sido empujado entre y bajo los componentes electrónicos e incluso dentro de las vías de contacto metálico, sellando de manera efectiva el dispositivo. El recubrimiento es repelente al agua y sobrevive a la adición de varias gotas de agua colocadas sobre el dispositivo. Un botón marcador sensible a la humedad, usado para revelar la presencia de agua, permanece sin disparar, incluso cuando se coloca una gota de agua directamente sobre el recubrimiento arriba de él.

#### Ejemplos 8 y 9

Se tratan cuatro muestras de tela de un producto de vellón 100% poliéster que no contiene un agente de capilaridad, usando un recubrimiento monomérico que produce un acabado hidrofílico. Como control se deja una quinta muestra de tela no tratada.

Dos de las muestras de tela son recubiertas en rodillo sobre el lado de cara suave con una mezcla 5:4:1 en volumen de ácido acrílico, decametilciclopentasiloxano y 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano. De éstas, una (ejemplo 8) es colocada en un autoclave, purgada con nitrógeno y entonces curada bajo nitrógeno a 1.48 MPa y 125°C en el autoclave sellado. La otra (muestra F comparativa) es curada bajo nitrógeno a presión atmosférica a la misma temperatura. El ejemplo 8 y la muestra F comparativa tienen cada una aproximadamente iguales pesos de recubrimiento "húmedo", pero después del curado el peso de recubrimiento del ejemplo 8 es 6.35 g/m<sup>2</sup> mientras el de la muestra F comparativa es de sólo 1.9 g/m<sup>2</sup>.

Las otras dos muestras son preparadas mediante recubrimiento en rodillo con una mezcla 5:4:1:1 en volumen de ácido acrílico, decametilciclopentasiloxano, 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano y etilen glicol dimetacrilato, sobre el lado de la cara. Una de estas (ejemplo 9) es colocada en un autoclave, purgada con nitrógeno, y entonces es curada bajo nitrógeno a 1.48 MPa y a 125°C en el autoclave sellado. La otra (muestra G comparativa) es curada bajo nitrógeno a presión atmosférica a 125°C, con el autoclave no sellado. El ejemplo 9 y la muestra G comparativa tienen cada una aproximadamente iguales pesos de recubrimiento "húmedo", pero después del curado el peso de recubrimiento del ejemplo 9 es 10.6 g/m<sup>2</sup> mientras el de la muestra G comparativa es de sólo 2.1g/m<sup>2</sup>.

La muestra de control y las muestras F y G comparativas no exhiben carácter hidrofílico: una gota de agua aplicada sobre la tela no empapa incluso después de más más de 1 minuto. Los ejemplos 8 y 9 exhiben carácter hidrofílico inmediato, permitiendo que una gota aplicada empape en menos de 2 segundos.

#### Ejemplo 10

Se trata una camisa de atletismo completamente terminada, 100% poliéster, que tiene un acabado de capilaridad aplicado del modo convencional (es decir una gota de agua aplicada a la tela de la camisa es halada por capilaridad inmediatamente dentro de la tela), para darle carácter hidrófobo, colocándola sobre un maniquí y atomizando 36 mL del recubrimiento de monómero curable del ejemplo 1 sobre la camisa, con un atomizador de pintura de baja presión y alto volumen. Todos los lados de la camisa son atomizados sobre el exterior únicamente, incluyendo las uniones cosidas, collar y medias mangas. La camisa atomizada es colocada de manera suelta en un autoclave de vapor de 18L que contiene 2.5 litros de agua destilada. Al autoclave se le purga primero el oxígeno usando un flujo de nitrógeno seco y entonces se inicia la generación de vapor usando un calentador eléctrico de inmersión. El autoclave tiene un valor de liberación de presión que permite que el vapor escape cuando la presión excede la medición de 150 kPa. La temperatura de equilibrio del vapor de esta presión es 126°C. Durante el curado del producto no está presente nitrógeno, dado que el vapor desplaza cualquier nitrógeno residual (o aire) en el volumen.

La camisa tratada es calentada a 0.15 MPa y 126°C por 20 minutos, entonces se desconecta la potencia y se permite que la unidad se enfríe y retorne a la presión atmosférica. Después del curado, la camisa es totalmente hidrófoba, indicando que el agente de capilaridad originalmente presente había sido superado por el tratamiento del polímero. Se estima que la dosificación de polímero curado es de 36 g/m<sup>2</sup>. La prueba de durabilidad de lavado combinada con la prueba de atomización AATCC 22 indica que se mantiene una perfecta repelencia de agua (calificación de atomización de 100 en la prueba de atomización AATCC 22), después de 80 ciclos de lavado/secado de lavandería en casa.

#### Ejemplo 11

Se preparan tres muestras de tela de tejido estrecho, 100% poliéster diseñadas para la protección de ropa de calle contra la lluvia, para el tratamiento y prueba en un equipo de prueba de repelencia de agua según Bundesmann. Una muestra es no tratada y funciona como el control (muestra H comparativa). Las otras muestras son recubiertas

usando la composición de recubrimiento hecha por dilución de la composición descrita en el ejemplo 1 con 5 PDMS de cSt a una proporción 1:2 de volumen. El recubrimiento es hecho mediante inmersión de las muestras en la formulación líquida y entonces exprimiendo el exceso de líquido, entre dos rodillos metálicos. Una de las muestras recubiertas (ejemplo 11) es colocada dentro de un recipiente a presión, el cual es purgado con nitrógeno y entonces es presurizado a continuación con nitrógeno a 1.48 MPa y entonces calentado a 125°C para curar el recubrimiento. La otra muestra recubierta (muestra I comparativa) es curada bajo nitrógeno a presión atmosférica a 125°C. Se evalúan todas las tres muestras por 10 minutos en el equipo de prueba de Bundesmann, con los resultados indicados en la tabla 2. La evaluación visual es calificada visualmente de 1 a 5 (siendo 5 el mejor). La adición de peso de agua en % es el peso de agua ganado por la muestra durante la prueba. La penetración de agua es la cantidad de agua que pasa a través de la muestra, siendo la mínima cantidad detectable <1 mL.

Tabla 2

Designación	Peso de recubrimiento antes del curado, g/m <sup>2</sup>	Peso de recubrimiento después curado, g/m <sup>2</sup>	Resultados de prueba de Bundesmann		
			Evaluación visual	Peso añadido de agua, %	Penetración de agua, mL
H comp.	NA	NA	1	34.45	125
I comp.	25.2	19.06	3.5	8.73	<1
Ej. 11	28.3	20.65	3.5	4.65	<1

Como se ve a partir de los resultados en la tabla 3, el control no tratado se humedece completamente. El ejemplo 11 y muestra I de comparación previenen ambos esencialmente que cualquier agua penetre en la muestra, pero el ejemplo 11, en el cual el curado es ejecutado bajo alta presión, absorbe aproximadamente 50% menos agua que la muestra I comparativa, la cual es curada a presión atmosférica.

Ejemplo 12

Las telas de membrana incluyen una membrana delgada, permeable al vapor de humedad, tal como poliuretano o PTFE. La membrana es permeable a la humedad porque es muy delgada y ligeramente porosa a un nivel microscópico. Dado que la membrana es tan delgada, tiene que ser protegida colocándola en sándwich entre otras dos capas de tela. Típicamente, existe una tela suave de fondo que protege la membrana de la fricción con la piel u otra tela, y una tela de cara que sirve para proteger la membrana de cualquier abrasión externa, y para la apariencia cosmética de la prenda. La tela superior, de cara tiene que ser tratada con un acabado repelente al agua, de modo que el agua lluvia es rápidamente despedida de la prueba para evitar "que se moje". Si ocurre tal saturación con agua de la tela de cara, entonces no puede escapar el vapor de humedad del cuerpo a través de la membrana, porque la difusión está bloqueada por la tela humedecida. De acuerdo con ello, es deseable que la tela de cara sea tan repelente al agua como sea posible, incluso bajo la lluvia intensa.

Se recubren varias muestras de una tela de membrana de 3 capas que tiene una membrana central de PTFE, sobre la tela superior de cara, y se curan usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 1. Después del recubrimiento y purga, las telas son presurizadas bajo una atmósfera deficiente en oxígeno, a 250 psig (1.7 MPa) o 450 psig (3.1 MPa) de presión y se curan a aquella presión a 90°C por 15 minutos. Se evalúa en la tela recubierta la repelencia al agua de acuerdo con el protocolo de prueba ISO 9865, por 10 minutos en un aparato de prueba de repelencia al agua de Bundesmann. La muestra curada a presión de 1.7 MPa logra una calificación de repelencia al agua de 4.7. Gana 15.4% de peso de agua, y el agua no penetra en la muestra. La muestra curada a presión de 3.1 MPa logra una calificación perfecta de 5 en repelencia al agua y gana sólo 5.7% de peso de agua. El agua no pasa a través de la muestra tampoco. En estos experimentos, la presión más alta durante el curado mejora claramente los resultados.

Ejemplos 13 y 14

Se recubren duplicados de muestras de una tela de aramida que tiene un lubricante de superficie, de acuerdo con el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, excepto que el curado es ejecutado a 135°C y medición de presión de 1.7 MPa.

Se recubre una muestra sin tratamiento previo. En la prueba ISO 9865, la muestra de recubrimiento gana 20-25% de peso de agua.

Una segunda muestra (ejemplo 13) es sometida a un pretratamiento oxidativo calentándola a 150°C a 50 psi (345 kPa) de oxígeno puro por 15 minutos. Después del recubrimiento, la muestra gana sólo 2.9% de peso de agua. Este

## ES 2 745 048 T3

resultado es comparable a otras muestras comparativas en las cuales el lubricante es retirado por lavado con agua (3.5% en peso de agua ganado) y tratamiento con plasma (2.5% en peso de agua ganado).

- 5 Una tercera muestra (ejemplo 14) es sometida a un pretratamiento oxidativo calentándola a 190°C a 50 psi (345 kPa) de oxígeno puro por 15 minutos. Después del recubrimiento, la muestra gana sólo 0.9% en peso de agua, lo cual está mejorado significativamente, comparado con cualquiera de los controles.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para aplicar y curar un recubrimiento de polímero orgánico sobre un sustrato, que comprende los pasos de:
- 5 1) bajo condiciones de no polimerización, aplicación de una composición de recubrimiento curable que a 22°C y a presión atmosférica es un líquido o una suspensión de uno o más sólidos en una fase líquida, a por lo menos una superficie del sustrato, en la que la composición de recubrimiento curable contiene i) por lo menos un monómero polimerizable que polimeriza en la presencia de radicales libres, tiene exactamente un grupo polimerizable por radical libre por molécula y tiene una temperatura de ebullición de por lo menos 100°C a una atmósfera de presión, y
- 10 ii) por lo menos un iniciador de polimerización activado por el calor, cuya composición curable contiene no más de 10% en peso de compuestos orgánicos que tienen temperaturas de ebullición por debajo de 100°C a una atmósfera de presión y no más de 5% en peso de agua, sobre la base de la totalidad del peso de la composición de recubrimiento; entonces
- 15 2) bajo condiciones de no polimerización, purga del oxígeno molecular desde el interior de un recipiente que contiene el sustrato con el recubrimiento curable aplicado, entonces
- 3) durante y/o después del paso 2), aplicación de presión al recipiente purgado que contiene el sustrato con el recubrimiento curable aplicado, con un gas deficiente en oxígeno hasta una presión de gas de por lo menos 120 kPa efectiva, y entonces, sin exponer el sustrato con recubrimiento curable aplicado, a una atmósfera que contiene 1 por
- 20 ciento molar o más de oxígeno,
- 4) curado por lo menos parcial de la composición de recubrimiento curable mediante calentamiento del sustrato con la composición de recubrimiento curable aplicado, bajo condiciones de deficiencia de oxígeno hasta una temperatura suficiente para activar el iniciador de polimerización activado con calor e iniciar la polimerización del por lo menos un monómero polimerizable, para formar sobre el sustrato un recubrimiento de polímero orgánico curado por lo menos
- 25 parcialmente.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que en el paso 4) las condiciones de deficiencia de oxígeno incluyen una atmósfera deficiente en oxígeno que tiene una presión de por lo menos 120 kPa efectiva.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que en el paso 4) las condiciones de deficiencia de oxígeno incluyen inmersión del sustrato con la composición de recubrimiento aplicado en un líquido o fluido supercrítico.
- 35 4. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el paso 4) es ejecutado hasta que la conversión de monómeros es por lo menos 85 por ciento molar.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el paso 2) incluye un paso de flujo de un gas deficiente en oxígeno en contacto con el sustrato.
- 40 6. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el paso 2) incluye un paso de flujo de un gas deficiente en oxígeno a través de uno o más poros, rupturas u otras aberturas en el sustrato.
7. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el paso 2) incluye un paso de ejecución de por lo menos un ciclo de presurización/despresurización en el cual en cada ciclo el interior del recipiente que contiene el sustrato recubierto, es presurizado a presión superatmosférica de por lo menos 120 kPa efectiva con un gas deficiente en oxígeno y entonces es despresurizado.
- 45 8. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el sustrato es un textil fibroso o no tejido que tiene espacios intersticiales entre las fibras que se intersectan y en el que en el paso 3) la composición de recubrimiento curable fluye bajo la fuerza de la presión de gas dentro de uno o más de dichos espacios intersticiales.
9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el sustrato es un material en rollo montado sobre un huso que tiene una perforación longitudinal que tiene una o más aberturas a lo largo de la longitud del huso, y en el paso 2) el gas deficiente en oxígeno fluye a través del sustrato montado, a través de por lo menos una abertura a lo largo de la longitud del huso y a través de la perforación longitudinal.
- 55 10. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el paso 2) incluye un paso de compresión del sustrato recubierto para retirar el oxígeno molecular de los espacios vacíos en el sustrato.
- 60 11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que composición de recubrimiento curable comprende además por lo menos un monómero de entrecruzamiento que tiene por lo menos dos grupos polimerizables curables por radical libre y una temperatura de ebullición igual a o mayor a 100°C, en el que por lo menos uno de dichos monómeros polimerizables tiene una presión de vapor a 1 atmósfera de presión no mayor a 6.7 kPa a la temperatura de polimerización en el paso 4), en el que dicha composición de recubrimiento curable contiene por lo menos 10 por
- 65

ciento en peso de uno o más compuestos que tienen una presión de vapor a 1 atmósfera de presión de 6.7 a 53 kPa (aproximadamente 50 a 400 torr) a la temperatura del paso 4) de polimerización y en el que dicha composición curable contiene por lo menos un aceite de polisiloxano.

5 12. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición de recubrimiento curable contiene uno o más de trimetoxi(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecil)silano, perfluorohexil etil acrilato, perfluorohexil etileno y perfluorooctil etileno.

10 13. El método de la reivindicación 2 en el que dicha atmósfera deficiente en oxígeno incluye por lo menos monómero polimerizable en fase gaseosa que tiene una temperatura de ebullición de 40°C o menos a una atmósfera de presión y uno o más enlaces dobles carbono-carbono polimerizables y en el que en el paso 4) el monómero polimerizable en fase gaseosa forma un homopolímero o copolímero con por lo menos un monómero en la composición de recubrimiento curable.

15 14. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además, antes del paso a), la sujeción del sustrato a un paso de pretratamiento oxidativo.

20 15. Método de la reivindicación 14, en el que dicho paso de pretratamiento oxidativo incluye el calentamiento del sustrato a 100 a 220°C, preferiblemente 150 a 190°C, bajo una atmósfera que contiene oxígeno a una presión superatmosférica.

25 16. El método de la reivindicación 15, en el que dicho paso de pretratamiento oxidativo incluye además la exposición del sustrato a un plasma atmosférico que contiene oxígeno.

Fig. 1

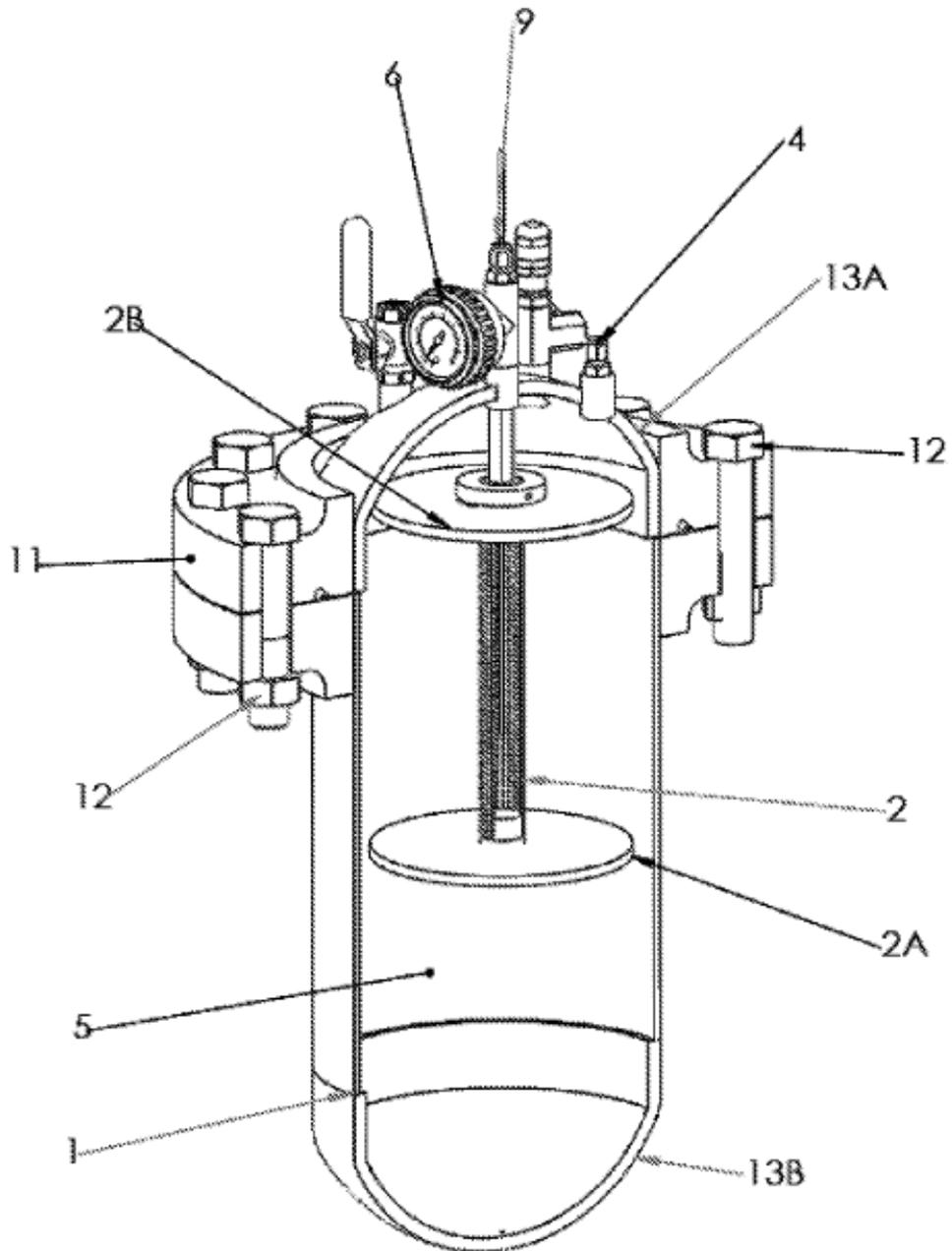


Fig 2

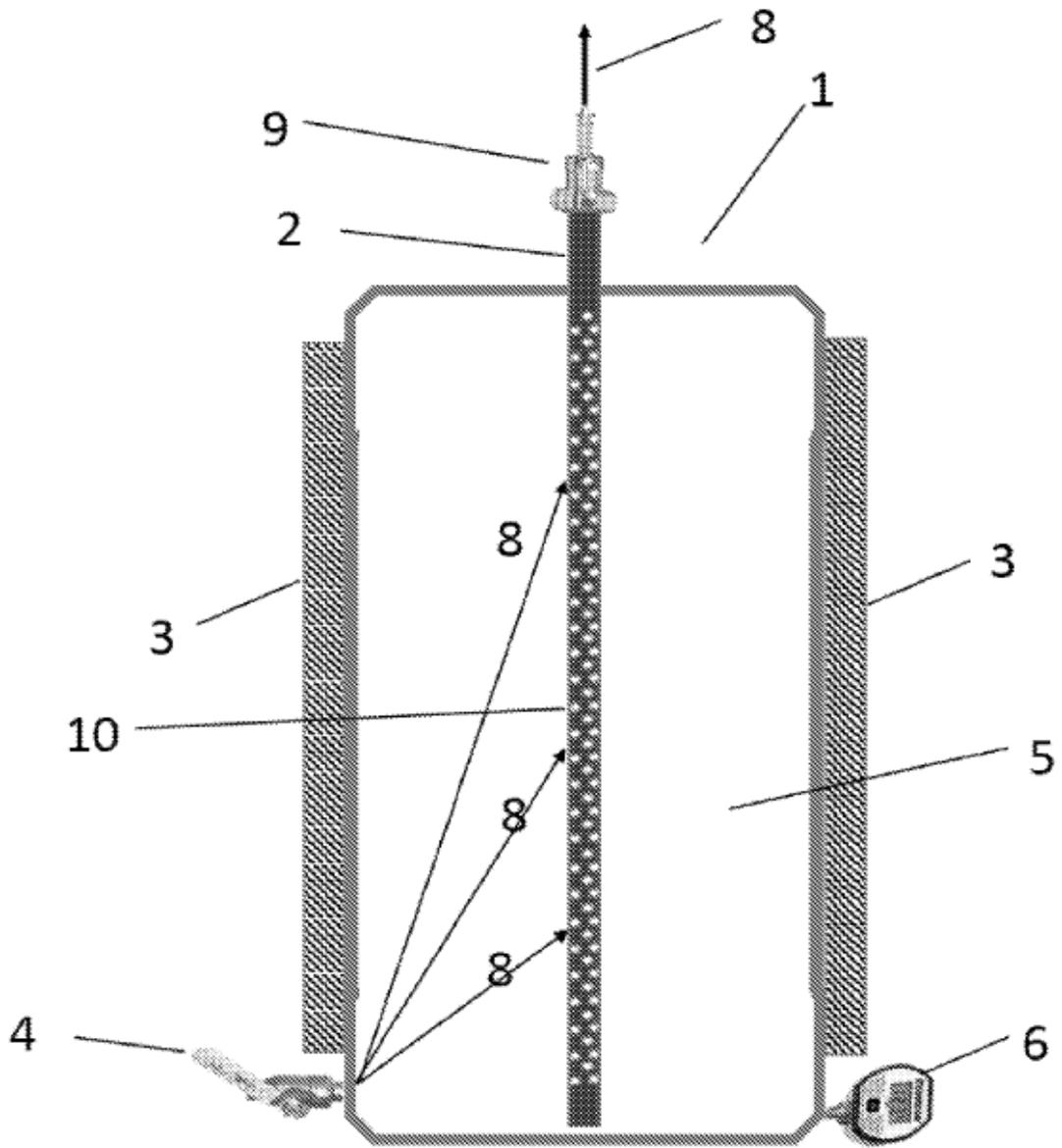


Fig 3

