



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 748**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C09D 133/16 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07740422 .6**

96 Fecha de presentación : **29.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2006343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54

Título: **Composición repelente de líquidos, procedimiento de acabado para repelente de líquidos y artículos con películas repelentes de líquidos.**

30

Prioridad: **30.03.2006 JP 2006-92929**

73

Titular/es: **ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**
12-1 Yurakucho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405, JP

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.05.2011

72

Inventor/es: **Furuta, Shoji;**
Shimada, Minako;
Kaneko, Kyouichi y
Sugiyama, Kazunori

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.05.2011

74

Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 359 748 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

Composición repelente de líquidos, procedimiento de acabado para repelente de líquidos y artículos con películas repelentes de líquidos.

Campo de la Técnica

- 5 La presente invención se refiere a una composición repelente de líquidos, a un método de procesamiento de repelente de líquidos y a un artículo que tiene una película repelente de líquidos.

Antecedentes de la Técnica

- 10 Como técnica para dotar a una superficie de repelencia al agua y al aceite al mismo tiempo, era común tratar el objeto con una solución en disolvente orgánico o con una dispersión acuosa de un copolímero que contenía unidades polimerizadas de un monómero polimerizable conteniendo un grupo polifluoroalquilo (en adelante, un grupo polifluoroalquilo se denominará grupo R^f) en su molécula o un copolímero de dicho monómero polimerizable con otro monómero (en adelante, dicho copolímero se denominará también polímero que contiene un grupo R^f).

- 15 El desarrollo de tal repelencia al agua y al aceite se atribuye a la formación de una "superficie de baja energía" que presenta una baja tensión superficial crítica sobre la superficie de una película de revestimiento debido la orientación superficial de los grupos R^f . Se ha considerado que, para desarrollar tanto la repelencia al agua como la repelencia al aceite, la orientación de los grupos R^f sobre la superficie es importante y, para conseguir la orientación superficial de los grupos R^f , es importante que el polímero tenga un punto de fusión atribuible a finos cristales derivados de los grupos R^f . Con este propósito, se utiliza un monómero que contiene el grupo R^f , el cual forma un homopolímero con un punto de fusión atribuible a los finos cristales derivados de los grupos R^f (monómero que contiene el grupo R^f cristalizable).

- 20 Una composición que posee un copolímero que contiene unidades polimerizadas de dicho monómero conteniendo el grupo R^f cristalizable (en adelante, denominado también polímero cristalizable) como componente eficaz, cumple con el objetivo en cuanto a desarrollar una repelencia al agua y al aceite, y se han llevado a cabo mejoras en otras funciones prácticas. Por ejemplo, se ha mejorado la durabilidad frente, por ejemplo, al lavado, la limpieza en seco y la abrasión mediante la utilización de un monómero que proporciona una alta dureza o un monómero que posee un grupo reticulable reactivo además del monómero que contiene el grupo R^f cristalizable, o mediante la mezcla del copolímero resultante con un polímero capaz de formar películas de revestimiento resistentes.

- 25 Además, se han realizado investigaciones para ablandar la textura dura y disminuir el punto de fusión de los grupos R^f con el fin de desarrollar la repelencia al agua bajo condiciones de endurecimiento a bajas temperaturas. Por ejemplo, es conocido copolimerizar un monómero que contiene un grupo perfluoroalquilo (en adelante, el grupo perfluoroalquilo se denominará grupo R^F) con un amplio rango de longitud de cadena con un monómero que contiene un grupo alquilo.

- 30 Además, también es conocida la utilización de una silicona que contiene un grupo R^F de amplio rango de longitud de cadena.

- 35 Por ejemplo, se conoce una composición cosmética que contiene un compuesto de tipo flúor y una cera con un punto de fusión específico (por ejemplo, Documento de Patente 1), un copolímero cuaternario que comprende un (met)acrilato que contiene el grupo R^F , (met)acrilato de estearilo y otros dos tipos de monómeros como componentes esenciales (por ejemplo, Documento de Patente 2), una mezcla de un repelente al aceite y al agua de tipo flúor con un alcohol que contiene un grupo R^F con una longitud de cadena específica o con un alcohol que porta un grupo perfluoropolíéter (por ejemplo, Documento de Patente 3) y un producto de reacción de una silicona que contiene un grupo amino y un compuesto éster que contiene el grupo R^f (por ejemplo, Documento de Patente 4). Así mismo, a modo de ejemplo que
40 utiliza un monómero que contiene el grupo R^f con una longitud de cadena limitada, se puede mencionar un copolímero heptanario de tipo acrílico que posee grupos R^F con una distribución de longitudes de cadena específica (por ejemplo, Documento de Patente 5). Contiene al menos un 40% de monómeros que contienen el grupo R^f cristalizable. En este campo, las técnicas utilizadas en estas referencias de la técnica conocida han mejorado las propiedades físicas desde el punto de vista de las funciones necesarias, además de la repelencia al agua y al aceite, sin perjudicar la repelencia al
45 agua y la repelencia al aceite atribuibles a los grupos R^f . Sin embargo, debido al uso, como principal componente, del polímero que contiene el grupo R^f cristalizable, no se han superado en lo fundamental los siguientes problemas que resultan del mismo.

Documento de Patente 1: JP-A-7-173025

Documento de Patente 2: JP-A-10-237133

- 50 Documento de Patente 3: JP-A-10-81873

Documento de Patente 4: JP-A-8-109580

Documento de Patente 5: JP-A-62-179517

Problemas a Resolver por la Invención

- En los repelentes al agua y al aceite convencionales (repelentes de líquidos), para conferir tal repelencia al agua y al aceite se considera esencial utilizar un monómero que contiene el grupo R^f cristalizante, presentando un grupo R^f capaz de formar cristales finos de alto punto de fusión (normalmente al menos 70°C), entre los monómeros que contienen el grupo R^f cristalizante. Sin embargo, cuando se utiliza un monómero que contiene el grupo R^f cristalizante, la totalidad del polímero tendrá una alta cristalinidad atribuible al mismo y, en consecuencia, un objeto recubierto o tratado con dicho polímero se volverá muy duro. Por ejemplo, los productos de fibras intrínsecamente blandas pueden perder su textura blanda y, debido a que la película de revestimiento es dura y frágil, defectos tales como las marcas de manos y de tiza formadas durante la manipulación del objeto tienden a permanecer en los tejidos como productos acabados.
- Además, un producto fibroso, tal como una tela o una tela no tejida, tratado con un repelente al agua y al aceite muestra inicialmente una alta repelencia al agua y al aceite, pero tiene el inconveniente de que su rendimiento tiende a empeorar sustancialmente debido a la abrasión durante su uso o por lavados repetidos. A saber, se desea un repelente al agua y al aceite que pueda mantener el rendimiento inicial de forma estable. Además, surgen problemas tales como una escasa adherencia de la película de revestimiento sobre la superficie y una vulnerabilidad a grietas y fisuras que deterioran la calidad del objeto y, por tanto, es deseable superar dichos problemas.

- Además, cuando se utiliza un polímero cristalino que contiene grupos R^f como principal componente, para obtener una película de revestimiento uniforme de alta repelencia al agua y al aceite, normalmente es esencial una etapa de formación de película después de la aplicación, que comprendía la fusión del polímero a una temperatura superior al punto de fusión de los cristales finos y enfriamiento. Sin embargo, en el caso de productos fibrosos compuestos de materiales tales como fibras de denier ultrafinas o fibras de sección transversal modificada, dicho tratamiento a alta temperatura causa problemas tales como el deterioro de la solidez del color, una textura dura o decoloración y, por tanto, puede reducir la calidad de los objetos tratados.

- Hasta ahora, para resolver los problemas con los polímeros cristalinos que contienen grupos R^f , se aplican técnicas como la reducción de la capacidad de cristalización de los polímeros y su conversión en polímeros flexibles. Además, con el propósito de formar una película a baja temperatura, se conocen técnicas tales como la utilización de un agente de mejora de la coalescencia de la película y copolimerización de un monómero polimerizable que contiene un grupo alquilo ramificado y que presenta un efecto interno de plastificación con el monómero que contiene el grupo R^f cristalizante. Sin embargo, en este caso surgen problemas tales como el desarrollo fallido de la repelencia al agua y al aceite, insuficiente resistencia de la película de revestimiento, adherencia inadecuada al sustrato y deterioro de la durabilidad, debido a que los cristales derivados de los grupos R^f para el desarrollo de la repelencia al agua y al aceite están parcialmente destruidos.

- Además, surge un problema referente a que en una superficie tratada con un repelente al agua y al aceite presentando un polímero cristalino que contenía grupos R^f como componente eficaz, no se cumple al mismo tiempo con la adherencia y la textura. A saber, incluso cuando se intentó conferir diversas propiedades a la superficie de los productos fibrosos tratados con un repelente al agua y al aceite que contenía un polímero cristalino, tal como fijación de un laminado pelicular o de una cinta-junta para conferir impermeabilización, y la fijación de un recubrimiento de una resina de uretano o acrílica para conferir permeabilidad a la humedad e impermeabilización, ha resultado difícil asegurar una suficiente adherencia debido a que los grupos R^f cristalizables deterioran la adherencia. La utilización de un copolímero de un monómero que contiene el grupo R^f cristalizante y de un monómero específico tal como cloruro de vinilo puede mejorar la adherencia, pero hace que la textura de las fibras se endurezca aún más y, por tanto, no se ha cumplido al mismo tiempo con la adherencia y la textura.

- Además, en los últimos años, como medio para repelentes al agua y al aceite es necesario emplear un medio inocuo para el medioambiente laboral y global, tal como un medio basado en agua (en adelante denominado "medio acuoso"), un disolvente alcohólico, un disolvente de petróleo llamado disolvente débil o un disolvente florado tal como un hidrofluorocarbono que tiene poca influencia sobre la capa de ozono. Sin embargo, los repelentes al agua y al aceite convencionales presentando un polímero cristalino como componente eficaz no son inocuos para el medioambiente laboral y global, debido a que necesitan emplear un, así llamado, disolvente fuerte, tal como un disolvente aromático, una cetona o un éster, un disolvente clorado o un disolvente fluorado tal como un clorofluorocarbono, los cuales influyen en gran medida en la capa de ozono.

- Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición repelente a líquidos capaz de conferir una excelente repelencia a líquidos y durabilidad a un sustrato, así como proporcionar un artículo que presenta una película repelente a líquidos formada a partir de dicha composición repelente a líquidos.

Medio para Alcanzar el Objeto

- La presente invención proporciona una composición repelente a líquidos que comprende un copolímero (I) y un copolímero (II), caracterizada porque el copolímero (I) contiene del 65 al 95% en masa de una unidad polimerizada (a) y del 1 al 30% en masa de una unidad polimerizada (b), con respecto a la masa del copolímero (I); el copolímero (II) contiene del 25 al 80% en masa de una unidad polimerizada (a) y del 1 al 50% en masa de una unidad polimerizada (c), con respecto a la masa del copolímero (II); cuando la relación en masa entre la unidad polimerizada (a) del copolímero

(I) y el copolímero (I) es $[a_1]$, y la proporción en masa entre la unidad polimerizada (a) del copolímero (II) y el copolímero (II) es $[a_2]$, entonces $[a_1] - [a_2] \geq 10$ (% en masa); y el copolímero (I) y el copolímero (II) están incluidos en una relación [relación en masa del copolímero (I)] / [relación en masa del copolímero (II)] = 10/90 a 95/5.

5 La unidad polimerizada (a) es una unidad polimerizada derivada de un monómero representado por $(Z_A-Y_A)_nX_A$, siempre que Z_A sea un grupo polifluoroalquilo de como máximo 6 átomos de carbono, n es 1 ó 2, siempre que cuando n es 2, dos (Z_A-Y_A) pueden ser iguales o diferentes, X_A es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\Phi-CR=CH_2$ ó $-OCH=CH_2$ cuando n es 1, y $=CH(CH_2)_mCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_mCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_mOCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$ cuando n es 2, siendo R un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, Φ un grupo fenileno, m es un número entero de 0 a 4 e Y_A es un grupo orgánico bivalente o un enlace simple.

10 La unidad polimerizada (b) es una unidad polimerizada derivada de un monómero representado por Z_B-X_B , siempre que Z_B sea un grupo hidrocarburo de al menos 14 átomos de carbono y X_B sea igual a X_A .

La unidad polimerizada (c) es una unidad polimerizada derivada de un monómero que no tiene grupo polifluoroalquilo alguno y que presenta un grupo funcional reticulable.

15 Además, en la composición repelente de líquidos de la presente invención, el copolímero (I) y/o el copolímero (II) preferentemente contienen una unidad polimerizada (d) derivada de un monómero que tiene un grupo polimerizable distinto de las unidades polimerizadas (a), (b) y (c).

Adicionalmente, la composición repelente de líquidos de la presente invención contiene preferentemente además un agente tensioactivo (III). El tensioactivo (III) comprende un agente tensioactivo (e1) y/o un agente tensioactivo (e2), así como un agente tensioactivo (e3).

20 El agente tensioactivo (e1) es al menos un tensioactivo seleccionado de entre un monoalquil polioxialquilen éter, un monoalquenil polioxialquilen éter, un monoalcapolienil polioxialquilen éter y un monopolifluoroalquil polioxialquilen éter.

El agente tensioactivo (e2) es un agente tensioactivo no iónico que incluye en su molécula un compuesto con al menos un triple enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo.

El agente tensioactivo (e3) es un agente tensioactivo catiónico representado por la siguiente fórmula s^{71}

25 $[(R^{21})_4N^+] \cdot X^-$ (fórmula s^{71}),

donde R^{21} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C_{1-22}), un grupo alquenilo (C_{2-22}), un grupo fluoroalquilo (C_{1-9}) o una cadena POA con un grupo hidroxilo en un terminal, cuatro R^{21} pueden ser iguales o diferentes, siempre que los cuatro R^{21} no sean átomos de hidrógeno al mismo tiempo, y X^- es un contraión.

30 Además, se proporciona un método de procesamiento de repelentes a líquidos que comprende la utilización de la composición repelente de líquidos de la presente invención así como un artículo que presenta una película repelente a líquidos formada mediante la composición repelente de líquidos de la presente invención.

Efecto de la Presente Invención

35 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una composición repelente de líquidos que sea capaz de conferir una excelente repelencia a líquidos así como durabilidad a un artículo. Además, utilizando la composición repelente de líquidos de la presente invención, es posible proporcionar un artículo que tiene una película repelente a líquidos que es excelente en su repelencia a líquidos y en su durabilidad.

Breve Descripción de las Figuras

Fig. 1: Diagrama que muestra la reducción térmica del peso de los aditivos respectivos (TG-DATA).

Fig. 2: Diagrama que muestra el cambio en la tensión superficial dinámica.

40 Forma de Realización de la Invención

La composición repelente de líquidos de la presente invención comprende el copolímero (I) y el copolímero (II), y el copolímero (I) y el copolímero (II) pueden contener unidades polimerizadas (a) a (d), siempre que el copolímero (I) contenga la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (b) y el copolímero (II) contenga la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (c). El copolímero (I) contribuye principalmente al desarrollo de la repelencia a líquidos de la

composición repelente de líquidos, y el copolímero (II) contribuye principalmente al desarrollo de la durabilidad de la composición repelente de líquidos.

5 En la presente invención, la unidad polimerizada (a) es una unidad polimerizada derivada de un monómero que tiene un grupo R^f , representado por $(Z_A-Y_A)_nX_A$. Aquí, Z_A es un grupo R^f de como máximo 6 átomos de carbono y n es 1 ó 2, siempre que cuando n sea 2, los dos (Z_A-Y_A) pueden ser iguales o diferentes. Cuando n es 1, X_A es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\Phi-CR=CH_2$ u $-OCH=CH_2$, y, cuando n es 2, X_A es $=CH(CH_2)_mCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_mCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_mOCOCR=CH_2$ u $-OCOCH=CHCOO-$ (siendo R un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, Φ es un grupo fenileno y m es un número entero de 0 a 4). Además, Y_A es un grupo orgánico bivalente o un enlace simple.

10 La unidad polimerizada (a) de la presente invención puede proceder de una mezcla de al menos dos monómeros que tienen el grupo R^f mencionado anteriormente. La unidad polimerizada (a) contribuye principalmente al desarrollo de la repelencia a líquidos de la composición repelente de líquidos.

15 El grupo R^f es un grupo donde algunos o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo se han sustituido por átomos de flúor, y el número de carbonos es preferentemente de 1 a 6, excepto cuando el grupo R^f tenga un átomo de oxígeno etérico, donde el número de carbonos puede ser de 1 a 20. El grupo R^f preferentemente es un grupo donde al menos del 20 al 80% de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo se han sustituido por átomos de flúor, mientras algunos o el resto de átomos de hidrógeno se han sustituido por átomos de cloro. Además, dicho grupo R^f puede ser lineal o ramificado. En caso de ser ramificado, preferentemente es un grupo con una ramificación corta en el terminal más alejado del enlace o en su vecindad. Además, entre los grupos R^f preferentes mencionados anteriormente, es especialmente preferente un grupo R^f lineal representado por $F(CF_2)_h-$ (donde h es un número entero de 1 a 6) o un grupo representado por $C_2F_5(CM^1M^2CM^3M^4)_2-$ (donde cada uno de M^1 , M^2 , M^3 y M^4 , independientemente uno de otro, es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro, y siendo uno de ellos un átomo de flúor). Es preferente aquel con un pequeño número de carbonos, ya que los cristales finos atribuibles a los grupos R^f difícilmente tiende a formarse cuando se forma dentro de un homopolímero, y debido a que el copolímero puede formar una película de recubrimiento flexible. El grupo R^f puede ser también un polifluorohidrocarburo lineal con al menos un grupo insaturado, tal como un doble enlace insaturado carbono-carbono.

20

25

Los grupos R^f específicos pueden ser los siguientes grupos R^f , sin limitarse a los mismos:

$F(CF_2)_4-$, $F(CF_2)_5-$, $F(CF_2)_6-$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$, $H(CF_2)_6-$, HCF_2CF_2- , $Cl(CF_2)_4-$, $F(CF_2)_4(CH_2CF_2)_3-$, $F(CF_2)_6(CH_2CF_2)_3-$, $F(CF_2)_4(CFCICF_2)_2-$, $CF_3CF=CFCF_2CF=CF-$.

30 Además, un grupo R^f con un átomo de oxígeno etérico puede ser, por ejemplo, $C_kF_{2k+1}O[CF(CF_3)CF_2O]_e-CF(CF_3)-$ y $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_e(CF_2)_k-$ (k es un número entero de 3 a 6 y e es un número entero de 0 a 3).

35 El grupo R^f y el grupo insaturado polimerizable pueden estar unidos por un enlace simple o mediante un grupo orgánico bivalente. Como grupo orgánico bivalente, es preferente un grupo que contenga un grupo alquileo. Como grupo alquileo se puede emplear un grupo lineal o ramificado. Además, dicho grupo orgánico bivalente puede contener $-O-$, $-NH-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-CD^1=CD^2-$ (donde cada uno de D^1 y D^2 , independientemente uno de otro, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo). Como grupo orgánico bivalente es preferente un grupo alquileo.

40 Y_A es preferentemente un grupo orgánico bivalente representado por $-R^M-Q-R^N-$ (donde cada uno de R^M y R^N , independientemente uno de otro, es un enlace simple o un grupo hidrocarburo(C_{1-22}) saturado o insaturado que puede contener al menos un átomo de oxígeno, y Q es un enlace simple, $-OCONH-$, $-CONH-$, $-SO_2NH-$ o $-NHCONH-$). Preferentemente Y_A puede ser, por ejemplo, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH=CHCH_2-$, $-(CH_2CHR^2O)_pCH_2CH_2-$ (donde p es un número entero de 1 a 10 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), $-C_2H_4OCONHC_2H_4-$, $-C_2H_4OCOOC_2H_4-$ o $-COOC_2H_4-$.

45 X_A es preferentemente un grupo etilénico polimerizable insaturado tal como un residuo olefínico, un residuo vinil éter, vinil éster, (met)acrilato, maleato o fumarato. Aquí, un residuo olefínico se refiere a un grupo representado por $-CR=CH_2$, un residuo vinil éster se refiere a un grupo representado por $-COOCR=CH_2$, un residuo vinil éter se refiere a un grupo representado por $-OCR=CH_2$, un residuo (met)acrilato se refiere a un grupo representado por $-OCOCR=CH_2$ y un residuo maleato o fumarato se refiere a un grupo representado por $-OCOCH=CHCOO-$. Además, se pueden mencionar por ejemplo $-OCH_2-\Phi-CR=CH_2$ y $-OCH=CH_2$ (donde Φ es un grupo fenileno). Aquí, R es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (tal como de flúor o de cloro) o un grupo alquilo(C_{1-3}) de cadena corta (particularmente un grupo metilo) con el fin de no impedir la polimerización. En cuanto a la capacidad de polimerización del copolímero, X_A es preferentemente un residuo (met)acrilato o un residuo maleato o fumarato y, desde el punto de vista por ejemplo de la solubilidad en el disolvente o de la eficacia de polimerización en emulsión, es particularmente preferente un residuo (met)acrilato, especialmente un residuo metacrilato.

50

5 El monómero R^f es preferentemente un (met)acrilato que tiene un grupo R^f , particularmente un metacrilato con un grupo R^f . Como monómero R^f se pueden utilizar diversos monómeros, incluyendo el siguiente monómero (a). Como monómeros se pueden utilizar monómeros conocidos. Como monómero destinado a formar la unidad polimerizada (a) que a emplear en la presente invención, desde el punto de vista de la capacidad de polimerización con otros monómeros, de la flexibilidad de la película de revestimiento a formar, de la adherencia a un sustrato, de la solubilidad en disolvente, de la eficacia de la polimerización en emulsión, etc., es particularmente preferente un (met)acrilato, y tal como se ha mencionado anteriormente, especialmente un metacrilato.

10 En el caso de un (met)acrilato donde el grupo R^f es un grupo R^F e Y_A es $-(CH_2)-$, $-(CH_2CH_2)-$ ó $-(CH_2)_3-$, si el grupo R^F tiene al menos 7 átomos de carbono, el punto de fusión atribuible a los finos cristales será superior a $55^\circ C$ y no se desarrollará la función pretendida, y se excluye dicho monómero del monómero destinado a la unidad polimerizada (a) a emplear en la presente invención. En este caso, el grupo R^f es preferentemente un grupo R^F que tiene como máximo 6 átomos de carbono, especialmente un grupo R^F lineal de 4 a 6 átomos de carbono.

Cuando Y_A es $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ó $-CH=CH-CH_2-$ y X_A es un (met)acrilato, el grupo R^f tiene preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono.

15 La unidad polimerizada (b) de la presente invención es una unidad polimerizada derivada de un monómero representado por Z_B-X_B . Z_B es un grupo hidrocarburo de al menos 14 carbonos, que puede ser un grupo hidrocarburo saturado o insaturado y que puede ser lineal o ramificado. Como ejemplos se pueden mencionar los grupos tetradecilo, cetilo, heptadecilo, estearilo, icosilo, behenilo, laurilo, tetracocilo, montanilo y estearoilo. X_B es preferentemente un grupo etilénico polimerizable insaturado, tal como un residuo olefínico, un residuo vinil éter, vinil éster, (met)acrilato, maleato o fumarato. Un residuo olefínico se refiere a un grupo representado por $-CR=CH_2$, un residuo vinil éster se refiere a un grupo representado por $-COOCR=CH_2$, un residuo vinil éter se refiere a un grupo representado por $-OCR=CH_2$, un residuo (met)acrilato se refiere a un grupo representado por $-OCOOCR=CH_2$ y un residuo maleato o fumarato se refiere a un grupo representado por $-OCOCH=CHCOO-$. Además, se pueden mencionar por ejemplo $-OCH_2-\Phi-CR=CH_2$ y $-OCH=CH_2$ (donde Φ es un grupo fenileno). Aquí, R es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor o de cloro) o un grupo alquilo (C_{1-3}) de cadena corta (particularmente un grupo metilo), con el fin de no impedir la polimerización. X_B es preferentemente un residuo (met)acrilato, un residuo vinil éter o un residuo vinil éster. Como monómero para formar la unidad polimerizada (b) se puede utilizar también una mezcla de al menos dos de ellos.

30 El monómero destinado a formar la unidad polimerizada (b) es preferentemente un monómero que tiene un grupo hidrocarburo saturado (C_{16-40}), particularmente un (met)acrilato con un grupo alquilo (C_{16-40}), especialmente un (met)acrilato de estearilo o un (met)acrilato de behenilo. El copolímero que contiene la unidad polimerizada (b) puede conferir a las fibras repelencia al agua y al aceite.

35 La unidad polimerizada (c) de la presente invención es una unidad derivada de un monómero que no tiene grupo R^f alguno y que tiene un grupo funcional reticulable. El grupo funcional reticulable preferentemente es un grupo funcional con al menos un enlace seleccionado de entre un enlace covalente, un enlace iónico y un enlace de hidrógeno, o que puede formar una estructura reticulada mediante la interacción entre estos enlaces. El grupo funcional es preferentemente un grupo isocianato, isocianato bloqueado, alcoxisililo, amino, alcoximetilamida, silanol, amonio, amida, epoxi, hidroxilo, oxazolona, carboxilo, alqueno, sulfona o similares. Además, son particularmente preferentes los grupos epoxi, hidroxilo, isocianato bloqueado, alcoxisililo, amino y carboxilo.

40 El monómero destinado a formar la unidad polimerizada (c) es preferentemente un (met)acrilato, un compuesto con al menos dos grupos polimerizables, un vinil éter o un vinil éster. Como unidad polimerizada (c) se puede utilizar una mezcla de al menos dos de ellos. Como monómero destinado a formar la unidad polimerizada (c), se mencionan preferentemente los compuestos siguientes:

45 Un (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto 2-butanona oxima de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto pirazol-(met)acrilato de 2-isocianatoetilo, aducto 3,5-dimetilpirazol-(met)acrilato de 2-isocianatoetilo, aducto 3-metilpirazol-(met)acrilato de isocianatoetilo, aducto ϵ -caprolactama-(met)acrilato de 2-isocianatoetilo, aducto 2-butanona oxima - (met)acrilato de 3-isocianatopropilo y aducto pirazol - (met)acrilato de 3-isocianatopropilo.

50 Un 3,5-dimetilpirazol aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un 3-metilpirazol aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un ϵ -caprolactama aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un 2-butanona oxima aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un pirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un 3,5-dimetilpirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un 3-metilpirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo y un ϵ -caprolactama aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

55 (Met)acrilamida de metoximetilo, (met)acrilamida de etoximetilo, (met)acrilamida de butoxietilo, diacetonaacrilamida, γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, trimetoxivinilsilano, viniltrimetoxisilano, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato

El copolímero (II) contiene del 25 al 80% en masa de la unidad polimerizada (a), con respecto a la masa del copolímero (II). El contenido de la unidad polimerizada (a) en el polímero (II) es preferentemente del 30 al 80% en masa, especialmente del 30 al 75% en masa. Si la unidad polimerizada (a) está incluida en el polímero (II) dentro del rango mencionado anteriormente, la repelencia a los líquidos se puede mantener en un alto nivel.

- 5 Además, cuando la relación en masa entre la unidad polimerizada (a) del copolímero (I) y el copolímero (I) es $[a_1]$ y la relación en masa entre la unidad polimerizada (a) del copolímero (II) y el copolímero (II) es $[a_2]$, $[a_1] - [a_2] \geq 10$ (% en masa). La relación anterior es preferentemente $[a_1] - [a_2] \geq 30$.

- 10 Además, el copolímero (I) contiene del 1 al 30% en masa de la unidad polimerizada (b). La unidad polimerizada (b) en el copolímero (I) es preferentemente del 1 al 27% en masa, especialmente del 3 al 27% en masa. Si la unidad polimerizada (b) está incluida en el polímero (I) dentro del rango mencionado anteriormente, se puede desarrollar suficientemente la repelencia a los líquidos.

- 15 Además, el copolímero (II) contiene del 1 al 50% en masa de la unidad polimerizada (c). La unidad polimerizada (c) del copolímero (II) es preferentemente del 1 al 40% en masa, especialmente del 1 al 35% en masa. Si la unidad polimerizada (c) está incluida en el polímero (II) dentro del rango mencionado anteriormente, se puede desarrollar de forma suficiente la durabilidad.

En la composición repelente de líquidos de la presente invención, el copolímero (I) y el copolímero (II) están incluidos en una relación $[\text{relación en masa del copolímero (I)}] / [\text{relación en masa del copolímero (II)}] = 10/90$ a $95/5$.

- 20 En la composición repelente de líquidos de la presente invención, la forma del copolímero (I) y del copolímero (II) puede ser una forma en la que se mezclan al azar partículas individuales del copolímero (I) y del copolímero (II), o el copolímero (I) y el copolímero (II) existen en la misma partícula (por ejemplo, de tipo núcleo-envoltura).

- 25 En caso de que las partículas del copolímero (I) y las partículas del copolímero (II) de la presente invención existan en la composición repelente de líquidos como mezcla al azar, el copolímero (I) y el copolímero (II) se mezclan en una relación $[\text{relación en masa del copolímero (I)}] / [\text{relación en masa del copolímero (II)}] = 10/90$ a $95/5$. Además, preferentemente la $[\text{relación en masa del copolímero (I)}] / [\text{relación en masa del copolímero (II)}] = 20/80$ a $90/10$. Si el copolímero (I) y el copolímero (II) están incluidos según la proporción en masa mencionada anteriormente, la función de repelencia a los líquidos del copolímero (I) y la característica de propiedad de adhesión/adherencia del copolímero (II) se pueden desarrollar sinérgicamente.

- 30 Aquí, en caso de que las unidades polimerizadas (a), (b), (c) y (d) estén incluidas como un todo, la unidad polimerizada (a) está incluida preferentemente en una cantidad del 20 al 95% en masa, especialmente del 30 al 90% en masa en la totalidad de copolímeros. La unidad polimerizada (b) está incluida preferentemente en una cantidad del 0,1 al 80% en masa, especialmente del 0,5 al 70% en masa en la totalidad de copolímeros. La unidad polimerizada (c) está incluida preferentemente en una cantidad del 0,1 al 20% en masa, especialmente del 0,5 al 15% en masa en la totalidad de copolímeros. La unidad polimerizada (d) está incluida preferentemente en una cantidad del 0,1 al 30% en masa, especialmente del 1 al 20% en masa en la totalidad de copolímeros. Si la composición se encuentra dentro de los rangos anteriores, la composición repelente de líquidos a obtener tiene una mejor repelencia a los líquidos y una mejor durabilidad.

- 40 En la forma en la que existen en la misma partícula el copolímero (I) y el copolímero (II), la forma del copolímero (II) varía, dependiendo de la cantidad de agente tensioactivo que coexiste en una dispersión de finas partículas del copolímero (I) o del grado de hidrofobicidad de los monómeros que constituyen el copolímero (I) así como el copolímero (II) o del coeficiente de distribución de los monómeros que constituyen el copolímero (II) con respecto a una fase acuosa. Sin embargo, se prefieren partículas de copolímero en una forma en la que el copolímero (II) existe en una superficie o dentro de partículas finas del copolímero (I). En las partículas de copolímero, el tipo núcleo-envoltura según el cual el copolímero (I) y el copolímero (II) están separados en un estado capas es preferente desde el punto de vista de las propiedades, y el estado de separación de las capas puede tener una estructura de isla, estructura en la que parte del copolímero está localizada o un estado en el que otra cadena de moléculas copoliméricas o similares está ligada. Se considera que en un estado como éste, es posible obtener una excelente repelencia al agua y al aceite (repelencia a líquidos) que no puede ser obtenida mediante la producción por separado de una dispersión del copolímero (I) y una dispersión del copolímero (II) y mezcla de ambos.

- 50 En el caso del tipo núcleo-envoltura donde el copolímero (I) y el copolímero (II) están separados en un estado de capas, es preferible que el copolímero (I) sea la parte núcleo y el copolímero (II) sea la parte envoltura. En este caso, la propiedad de adhesión-adherencia del copolímero (II) puede mejorar, la durabilidad puede mejorar y se puede formar la estructura isla eficaz en una película de revestimiento, gracias a lo cual se puede obtener una alta repelencia a los líquidos.

Si el copolímero (I) de la presente invención contiene la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (b), el copolímero (I) puede contener la unidad polimerizada (c) y la unidad polimerizada (d). Además, si el copolímero (II) de la presente invención contiene la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (c), el copolímero (II) puede contener la unidad polimerizada (b) y la unidad polimerizada (d). En caso de que el copolímero (I) y el copolímero (II) de la presente invención se encuentren en forma de tipo núcleo-envoltura, es preferible que tanto el copolímero (I) como el copolímero (II) contengan la unidad polimerizada (d).

La combinación de las unidades polimerizadas del copolímero (I) y del copolímero (II) en una forma del tipo núcleo-envoltura puede ser, por ejemplo, una combinación del copolímero (I) que contiene las unidades polimerizadas (a) y (b) y del copolímero (II) que contiene las unidades polimerizadas (a) y (c), una combinación del copolímero (I) que contiene las unidades polimerizadas (a) y (b) y del copolímero (II) que contiene las unidades polimerizadas (a), (c) y (d), una combinación del copolímero (I) que contiene las unidades polimerizadas (a), (b) y (c) y del copolímero (II) que contiene las unidades polimerizadas (a), (c) y (b), una combinación del copolímero (I) que contiene las unidades polimerizadas (a), (b) y (d) y del copolímero (II) que contiene las unidades polimerizadas (a), (c) y (d) o una combinación del copolímero (I) que contiene las unidades polimerizadas (a), (b), (c) y (d) y del copolímero (II) que contiene las unidades polimerizadas (a), (c) y (d).

En caso de que el copolímero (I) contenga las unidades polimerizadas (a), (b), (c) y (d), la relación entre las unidades polimerizadas respectivas en el polímero (I) es preferentemente (a):(b):(c):(d) = 65 a 95:1 a 30:0,1 a 20:0,1 a 20 (% en masa). Además, en caso de que el copolímero (I) contenga las unidades polimerizadas (a), (b) y (d), la relación entre las unidades polimerizadas respectivas en el polímero (I) es preferentemente (a):(b):(d) = 65 a 95:1 a 30:0,1 a 20 (% en masa). En caso de que el copolímero (II) contenga las unidades polimerizadas (a), (c) y (d), la relación entre las unidades polimerizadas respectivas en el polímero (II) es preferentemente (a):(c):(d) = 25 a 80:1 a 50:10 a 55 (% en masa).

En caso de que el copolímero (I) y el copolímero (II) de la presente invención existan en la misma partícula y que las unidades polimerizadas (a), (b), (c) y (d) estén incluidas en la partícula, la cantidad de unidad polimerizada (a) es preferentemente del 55 al 95% en masa en la totalidad de polímeros, especialmente del 60 al 90% en masa. La cantidad de unidad polimerizada (b) es preferentemente del 0,1 al 30% en masa en la totalidad de polímeros, especialmente del 0,5 al 15% en masa. La cantidad de unidad polimerizada (c) es preferentemente del 0,1 al 20% en masa en la totalidad de polímeros, especialmente del 0,5 al 10% en masa. La cantidad de unidad polimerizada (d) es preferentemente del 0,1 al 30% en masa en la totalidad de polímeros, especialmente del 1 al 20% en masa. Si la composición se encuentra en los rangos mencionados anteriormente, la composición repelente a los líquidos a obtener es excelente en su repelencia a los líquidos y durabilidad.

En el caso del tipo núcleo-envoltura del copolímero (I) y del copolímero (II), es preferible que la [relación en masa del copolímero (I)] / [relación en masa del copolímero (II)] = 60/40 a 90/10. Además, según lo requiera el caso, se puede incluir un copolímero adicional. Por ejemplo, las partículas de tipo núcleo-envoltura del copolímero (I) y del copolímero (II) se pueden mezclar con otro copolímero (II) y utilizarse.

Además, en el caso del tipo núcleo-envoltura del copolímero (I) y del copolímero (II), particularmente, una cantidad de unidad polimerizada (a) es preferentemente del 55 al 95% en masa, especialmente del 60 al 90% en masa en la totalidad de copolímeros. La cantidad de unidad polimerizada (b) es preferentemente del 0,1 al 30% en masa, especialmente del 0,5 al 15% en masa en la totalidad de copolímeros. La cantidad de unidad polimerizada (c) es preferentemente del 0,1 al 20% en masa, especialmente del 0,5 al 10% en masa en la totalidad de copolímeros. La cantidad de unidad polimerizada (d) es preferentemente del 0,1 al 30% en masa, especialmente del 1 al 20% en masa en la totalidad de copolímeros. Dentro de los rangos mencionados anteriormente, la composición repelente a los líquidos a obtener es excelente en su repelencia a los líquidos y durabilidad.

En la composición repelente a líquidos de la presente invención, el método de preparación de los componentes eficaces del copolímero (I) y del copolímero (II) no está particularmente limitado. Por ejemplo, se pueden utilizar métodos de polimerización convencionales tales como polimerización con dispersión, polimerización en emulsión y polimerización en suspensión que emplean agua como dispersante y un agente tensioactivo no iónico y/o un agente tensioactivo catiónico, un agente tensioactivo no iónico y/o un agente tensioactivo anfótero o un agente tensioactivo no iónico y/o un agente tensioactivo aniónico. Particularmente, se produce preferentemente un copolímero en un medio que contiene agua por polimerización en emulsión. La solución, dispersión o emulsión obtenida de un copolímero se puede emplear tal cual o se puede diluir para su utilización. Además, una vez separado el copolímero, se puede disolver, dispersar o emulsionar en un disolvente, un medio de dispersión o un medio de emulsión.

Preferentemente se lleva a cabo la pre-emulsión por medio de una máquina de emulsión a alta presión antes de que empiece la reacción de polimerización. Por ejemplo, una mezcla de un monómero, un agente tensioactivo y un medio acuoso se mezcla y dispersa, preferentemente mediante un homomezclador, una máquina de emulsión a alta presión o similar. Si se mezcla y dispersa de forma preliminar una mezcla de polimerización antes de que empiece la reacción de polimerización, se mejora la producción del copolímero que se debe obtener finalmente.

están enlazados mediante un átomo de oxígeno etérico. El hidrofuroéter de tipo no por separado es un hidrofuroéter que contiene un grupo alquilo o alquileo parcialmente fluorado.

5 El hidrofuroéter de tipo por separado puede ser preferentemente, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ó $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$.

10 El hidrofuroéter de tipo no por separado puede ser preferentemente, por ejemplo, $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$ ó $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$.

15 El hidrocarburo puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alicíclico o un hidrocarburo aromático. Como hidrocarburo alifático, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, pentano, 2-metilbutano, 3-metilpentano, hexano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, octano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,3-trimetilhexano, decano, undecano, dodecano, 2,2,4,6,6-pentametilheptano, tridecano, tetradecano o hexadecano.

20 Como hidrocarburo alicíclico, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano. Como hidrocarburo aromático, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno.

Como cetona, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona o metil isobutil cetona.

Como éster, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo, lactato de metilo, lactato de etilo o lactato de pentilo.

25 Como éter, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, diisopropil éter, dioxano o tetrahidrofurano.

Como nitruro, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, piridina, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

Como sulfuro, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, dimetilsulfóxido o sulfolano.

Como disolvente inorgánico, se puede mencionar preferentemente dióxido de carbono líquido.

30 Como disolvente orgánico, se pueden mencionar preferentemente, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido málico, ácido láctico.

35 En la presente invención, se puede utilizar una mezcla de dos o más medios y, en caso de que se mezclen dos o más medios, se mezclan preferentemente con agua para su utilización. Al utilizar un medio mixto, se pueden controlar fácilmente la solubilidad y dispersabilidad de los copolímeros y, en el momento del procesamiento, se pueden controlar fácilmente la permeabilidad en un sustrato, humectabilidad, velocidad de secado del disolvente, etc.

La composición repelente de líquidos de la presente invención contiene preferentemente un agente tensioactivo (III) para mejorar la dispersabilidad de los copolímeros en el medio. En la presente invención, incluso si la cantidad de agente tensioactivo es baja (por ejemplo, como mucho 4 partes), se puede obtener una emulsión estable y, con la reducción de la cantidad de agente tensioactivo, se puede eliminar la influencia hidrofílica y mejorar las propiedades.

40 Como agente tensioactivo (III), se puede utilizar un agente tensioactivo de tipo hidrocarburo o de tipo flúor, y se puede emplear un agente tensioactivo aniónico, no iónico, catiónico o anfótero. Desde el punto de vista de la dispersabilidad estable, se utiliza preferentemente un agente tensioactivo no iónico en combinación con un agente tensioactivo catiónico o anfótero, o se utiliza solamente un agente tensioactivo aniónico. Se prefiere en particular una combinación de un agente tensioactivo no iónico y un agente tensioactivo catiónico y se emplean preferentemente en una relación másica de 97/3 a 40/60. En caso de la combinación de un agente tensioactivo no iónico y un agente tensioactivo catiónico, la cantidad total de agentes tensioactivos a utilizar se puede reducir hasta un nivel del 5% en masa como máximo, gracias a lo cual la propiedad hidrofílica baja y se confiere al sustrato una excelente repelencia a los líquidos.

El agente tensioactivo no iónico es preferentemente al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado de entre el grupo consistente en los siguientes agentes tensioactivos s¹ a s⁶.

Tensioactivo s¹: un polioxialquilen monoalquil éter, un polioxialquilen monoalquilenil éter, un polioxialquilen monoalcapolienil éter o un polioxialquilen monopolifluoroalquil éter.

- 5 Tensioactivo s²: agente tensioactivo no iónico que consiste en un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.

Tensioactivo s³: agente tensioactivo no iónico que consiste en un compuesto con una cadena POE que tiene al menos dos oxietilenos conectados en tándem así como cadenas que tienen al menos dos oxialquilenos que tienen al menos tres átomos de carbono conectados en tándem, y con grupos hidroxilo en ambos terminales.

- 10 Tensioactivo s⁴: agente tensioactivo no iónico con una parte óxido de amina en su molécula.

Tensioactivo s⁵: agente tensioactivo no iónico compuesto de un condensado de un mono(fenil sustituido)éter de polioxietileno o un mono(fenil sustituido)éter de polioxietileno.

Tensioactivo s⁶: agente tensioactivo no iónico compuesto de un poliol éster de ácido graso.

- 15 El grupo alquilo, alquilenilo, alcapolienilo o polifluoroalquilo en el agente tensioactivo s¹ (denominado en adelante grupo R^s) tiene preferentemente de 4 a 26 carbonos. El grupo R^s puede ser lineal o ramificado. La estructura ramificada es preferentemente un grupo sec-alquilo, un grupo sec-alquilenilo o un grupo sec-alcapolienilo. Además, parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno puede sustituirse por átomos de flúor.

- 20 Como ejemplos específicos del grupo R^s se pueden mencionar un grupo octilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, hexadecilo, behenilo (grupo dococilo), oleilo (grupo 9-octadecenilo), heptadecilfluorooctilo, tridecilfluorohexilo, un grupo 1H, 1H, 2H, 2H-tridecilfluorooctilo, un grupo 1H, 1H, 2H, 2H-nonafluorohexilo, etc.

El agente tensioactivo s¹ es preferentemente un polioxialquilen monoalquil éter, un polioxialquilen monoalquilenil éter o un polioxialquilen monopolifluoroalquil éter. R¹ se puede utilizar solo o se pueden emplear en combinación dos o más R¹.

- 25 La cadena polioxialquilen (en adelante denominada POA) del agente tensioactivo s¹ es preferentemente una cadena en la que se conectan al menos dos cadenas polioxietileno (en adelante denominada POE) y/o de polioxipropileno (en adelante denominada POP). Como cadena POA, se puede utilizar sólo un tipo de cadena POA o se pueden utilizar en combinación dos o más tipos de cadenas POA. En el caso de dos tipos de cadenas POA, la estructura es preferentemente una forma en bloque.

El agente tensioactivo s¹ es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula S¹¹.

- 30
$$R^{10}O[CH_2CH(CH_3)O]_q - (CH_2CH_2O)_rH$$
 Fórmula S¹¹

- 35 Aquí, R¹⁰ es un grupo alquilo de al menos ocho carbonos o un grupo alquilenilo de al menos ocho carbonos, q es 0 o un número entero de 1 a 20 y r es un número entero de 5 a 50. En caso de que q y r sean al menos 2, una cadena POE y una cadena POP en la fórmula S¹¹ están conectadas en una forma en bloque. R¹⁰ es preferentemente lineal o ramificado, q es preferentemente 0 o un número entero de 1 a 10, y r es preferentemente un número entero de 10 a 30. En caso de que r sea como máximo 4, o q sea al menos 21, el agente tensioactivo s¹ es insoluble en agua y no se disuelve uniformemente en un medio de tipo acuoso, por lo que el efecto de la inmersión de una composición repelente de líquidos con respecto a los objetos a tratar es bajo. En caso de que r sea al menos 51, la propiedad hidrofílica es fuerte, por lo que la repelencia a los líquidos se deteriora.

- 40 Como ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula s¹¹ se pueden mencionar los siguientes compuestos, siempre que una cadena POE y una cadena POP estén conectadas en forma de bloque.

C₁₈H₃₇O[CH₂CH(CH₃)O]₂ - (CH₂CH₂O)₃₀H, C₁₈H₃₅O[CH₂CH(CH₃)O]₀ - (CH₂CH₂O)₃₀H, C₁₆H₃₃O[CH₂CH(CH₃)O]₅ - (CH₂CH₂O)₂₀H, C₁₂H₂₅O[CH₂CH(CH₃)O]₂ - (CH₂CH₂O)₁₅H, (C₈H₁₇)(C₆H₁₃)CHO[CH₂CH(CH₃)O]₀ - (CH₂CH₂O)₁₅H, C₁₀H₂₁O[CH₂CH(CH₃)O]₂ - (CH₂CH₂O)₁₅H, C₆F₁₃CH₂CH₂[CH₂CH(CH₃)O]₀ - (CH₂CH₂O)₁₅H, C₆F₁₃CH₂CH₂[CH₂CH(CH₃)O]₂ - (CH₂CH₂O)₁₅H.

- 45 El agente tensioactivo s² es preferentemente un agente tensioactivo no iónico que es un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y uno o dos grupos hidroxilo en su molécula. El agente tensioactivo s² puede tener una cadena POA en su molécula. La cadena POA puede ser, por ejemplo, una cadena POE, una cadena POP, una cadena

en la que una cadena POE y una cadena POP están conectadas al azar o una cadena en la que una cadena POE y una cadena POP están conectadas en forma de bloque.

Como ejemplos específicos del agente tensioactivo s^2 , son preferentes los compuestos representados por las siguientes fórmulas s^{21} , s^{22} , s^{23} o s^{24} .

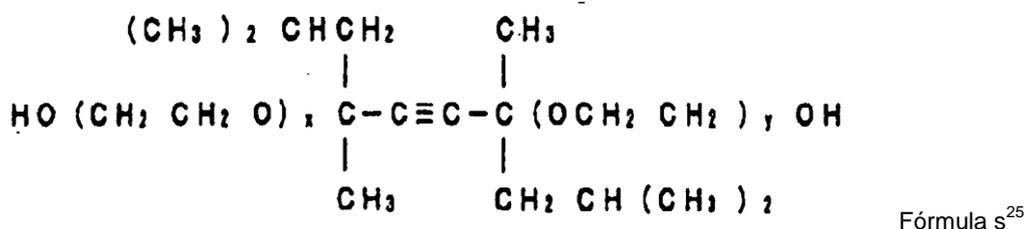
- 5
- | | |
|---|------------------|
| $HO-CR^{11}R^{12}-C\equiv C-CR^{13}R^{14}-OH$ | Fórmula s^{21} |
| $HO-(A^1O)_u-CR^{11}R^{12}-C\equiv C-CR^{13}R^{14}-(OA^2)_v-OH$ | Fórmula s^{22} |
| $HO-CR^{15}R^{16}-C\equiv C-H$ | Fórmula s^{23} |
| $HO-(A^3O)_w-CR^{15}R^{16}-C\equiv C-H$ | Fórmula s^{24} |

10 donde cada uno de entre A^1 , A^2 y A^3 , independientemente uno de otro, es un grupo alquileo; cada uno de entre u y v es un número entero de al menos 0, (u+v) es un número entero de al menos 1 y w es un número entero de al menos 1. En caso de que cada uno de entre u, v y w sea al menos 2, se puede utilizar solamente un tipo de cada A^1 , A^2 y A^3 , o se pueden utilizar en combinación dos o más tipos de los mismos.

15 Cada uno de entre R^{11} a R^{16} , independientemente uno de otro, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo(C_{1-12}), en particular un grupo alquilo(C_{1-4}). Como ejemplos específicos se pueden mencionar, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, butilo e isobutilo.

La cadena POA es preferentemente una cadena POE, una cadena POP, o una cadena que contiene una cadena POE y una cadena POP. El número de unidades de repetición en la cadena POA es preferentemente de 1 a 50.

20 El agente tensioactivo s^2 es preferentemente un agente tensioactivo no iónico representado por la siguiente fórmula s^{25} . En la fórmula s^{25} , cada uno de x e y es 0 o un número entero de 1 a 100. Se puede utilizar un tipo de agente tensioactivo no iónico solo representado por la Fórmula s^{25} , o se pueden utilizar en combinación dos o más tipos de agentes tensioactivos no iónicos representados por la Fórmula s^{25} .



El agente tensioactivo no iónico representado por la Fórmula s^{25} es preferentemente un agente tensioactivo no iónico en la que x e y son 0, el promedio de la suma de x e y es de 1 a 4 o el promedio de la suma de x e y es de 10 a 30.

25 La cadena POA que tiene al menos tres carbonos del agente tensioactivo s^3 es preferentemente polioxitetrametileno (denominado en adelante POT) y/o una cadena POP.

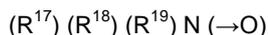
30 El agente tensioactivo s^3 es preferentemente un agente tensioactivo no iónico representado por la siguiente Fórmula s^{31} o la Fórmula s^{32} . Aquí, g_1 es 0 o un número entero de 1 a 200, t es un número entero de 2 a 100, g_2 es 0 o un número entero de 1 a 200. En caso de que g_1 sea 0, g_2 es un número entero de al menos 2, y en caso de que g_2 sea 0, g_1 es un número entero de al menos 2. La unidad $-C_3H_6O-$ puede ser $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, ó $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ pueden coexistir. La cadena POA es una forma en bloque.



Como ejemplos específicos de agente tensioactivo s^3 se pueden mencionar los compuestos siguientes.

35 $HO-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}H$, $HO-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8H$, $HO-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{17}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}H$, $HO-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{34}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{28}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{34}H$.

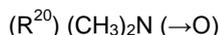
El agente tensioactivo s^4 es preferentemente un agente tensioactivo no iónico representado por la siguiente Fórmula s^{41} :



Fórmula s⁴¹

5 Aquí, cada uno de R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹, independientemente uno de otro, es preferentemente un grupo hidrocarburo monovalente. En la presente invención, un agente tensioactivo con un óxido de amina (N→O) es un agente tensioactivo no iónico. El tipo de agente tensioactivo s⁴ puede ser utilizado solo, o se pueden utilizar en combinación dos o más tipos de agentes tensioactivos s⁴.

El agente tensioactivo s⁴ es preferentemente un agente tensioactivo no iónico representado por la siguiente fórmula s⁴² desde el punto de vista de una dispersabilidad estable.



Fórmula s⁴²

10 R²⁰ es un grupo alquilo(C₆₋₂₂), un grupo alqueno(C₆₋₂₂), un grupo fenilo al que está enlazado un grupo alquilo(C₆₋₂₂) o un grupo fenilo al que está enlazado un grupo alqueno(C₆₋₂₂); preferentemente un grupo alquilo(C₈₋₂₂), un grupo alqueno(C₈₋₂₂) o un grupo polifluoroalquilo(C₄₋₉).

Como ejemplos específicos de agente tensioactivo no iónico representado por la Fórmula s⁴², se pueden mencionar los compuestos siguientes:

15 $[H(CH_2)_{12}(CH_3)_2N(\rightarrow O), [H(CH_2)_{14}(CH_3)_2N(\rightarrow O), [H(CH_2)_{16}(CH_3)_2N(\rightarrow O), [H(CH_2)_{18}(CH_3)_2N(\rightarrow O),$
 $[F(CF_2)_6(CH_2)_2](CH_3)_2N(\rightarrow O), [F(CF_2)_4(CH_2)_2](CH_3)_2N(\rightarrow O).$

El grupo fenilo sustituido del agente tensioactivo s⁵ es preferentemente un grupo fenilo sustituido con un grupo hidrocarburo monovalente, en particular un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo, alqueno o estirilo.

20 El agente tensioactivo s⁵ es preferentemente un condensado de un mono(alquilfenil)éter de polioxietileno, un condensado de un mono(alquenoilfenil)éter de polioxietileno, un mono(alquilfenil)éter de polioxietileno, un mono(alquenoilfenil)éter de polioxietileno o un mono[(alquil)(estiril)fenil]éter de polioxietileno.

Como ejemplos específicos de un condensado de un mono(fenil sustituido)éter de polioxietileno o un mono(fenil sustituido)éter de polioxietileno, se pueden mencionar un condensado de formaldehído de un mono(nonilfenil)éter de polioxietileno, un mono(nonilfenil)éter de polioxietileno, un mono(octilfenil)éter de polioxietileno, un mono(oleilfenil)éter de polioxietileno, un mono[(nonil)(estiril)fenil]éter de polioxietileno, un mono[(oleil)(estiril)fenil]éter de polioxietileno, etc.

25 El poliol del agente tensioactivo s⁶ es glicerina, sorbitano, sorbit, una poliglicerina, polietilenglicol, polioxietilen gliceril éter, sorbitán polioxietilen éter o un sorbit polioxietilen éter.

30 El agente tensioactivo s⁶ puede ser, por ejemplo, un éster de ácido octadecanoico y un polietilenglicol al 1:1 (relación molar), un éster de un éter de sorbit y un polietilenglicol y ácido oleico al 1:4 (relación molar), un éster de un éter de un polietilenglicol y sorbitano y ácido oleico al 1:1 (relación molar), un éster de ácido dodecanoico y sorbitano al 1:1 (relación molar), un éster de ácido oleico y decaglicerina al 1:1 ó 2:1 (relación molar) o un éster de ácido octadecanoico y decaglicerina al 1:1 ó 2:1 (relación molar).

35 En la presente invención, en caso de que el agente tensioactivo contenga un agente tensioactivo catiónico s⁷, se utiliza preferentemente un agente tensioactivo catiónico que es una sal de amonio sustituida. El agente tensioactivo catiónico que es una sal de amonio sustituida es preferentemente una sal de amonio en la que al menos un átomo de hidrógeno que se enlaza a un átomo de nitrógeno se ha sustituido por un grupo alquilo, un grupo alqueno, o una cadena POA con un hidroxilo terminal, en particular un compuesto representado por la siguiente Fórmula s⁷¹.



Fórmula s⁷¹

40 Aquí, R²¹ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C₁₋₂₂), un grupo alqueno(C₂₋₂₂), un grupo fluoroalquilo(C₁₋₉) o una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo terminal, los cuatro R²¹ pueden ser iguales o diferentes, siempre que los cuatro R²¹ no sean un átomo de hidrógeno al mismo tiempo, y X⁻ es un contraión.

R²¹ es preferentemente un grupo alquilo de larga cadena (C₆₋₂₂), un grupo alqueno de larga cadena (C₆₋₂₂) o un grupo fluoroalquilo(C₁₋₉). En caso de que R²¹ sea un grupo alquilo distinto de un grupo alquilo de larga cadena, se prefiere un grupo metilo o un grupo etilo. En caso de que R²¹ sea un grupo POA, se prefiere un grupo POE. X⁻ es preferentemente un ión cloro, etilsulfato o acetato.

45 El compuesto representado por la Fórmula s⁷¹ puede ser, por ejemplo, cloruro de monoctadecil trimetil amonio, etil sulfato de monoctadecil dimetilmonoetil amonio, cloruro de mono(octadecil)monometil di(polietilenglicol) amonio,

cloruro de monofluorohexil trimetil amonio, cloruro de di(alquil de sebo)dimetil amonio o sulfato de amina de di(metilmono) de coco.

5 En la presente invención, en caso de que el agente tensioactivo contenga un detergente anfótero s^8 , el detergente anfótero es preferentemente una alanina, una imidazolinbetaína, una amidobetaína o acetato de betaína. Como grupo hidrofílico, R^{21} contiene preferentemente un grupo alquilo de larga cadena (C_{6-22}), un grupo alqueno de larga cadena (C_{6-22}) o un grupo fluoroalquilo (C_{1-9}). Como ejemplos específicos de detergente anfótero s^8 , se pueden mencionar dodecil betaína, octadecil betaína, dodecil carboximetil hidroxietil imidazolinio betaína, acetato de dodecil dimetilamino betaína, acetato alifático de amida propil dimetil amino betaína, etc.

10 En la presente invención, en caso de que el agente tensioactivo contenga un agente tensioactivo aniónico, se pueden mencionar un agente tensioactivo que contiene ácido carboxílico, un agente tensioactivo que contiene ácido fosfórico, un agente tensioactivo que contiene ácido sulfónico o una sal del ácido alifático. Específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, un ácido alifático de sodio, un ácido alifático de potasio, un sulfonato de alquilbenceno sódico lineal, un sulfonato de alquiléter sódico, un sulfonato de alfaoleína sódico, un alquil sulfonato de sodio, un lauril sulfato de sodio, un polioxietilen lauril éter fosfato de sodio, dipolioxietilen alquil éter fosfato de sodio, polioxietilen alquil éter acetato de sodio, lauroil metilen alanina de sodio, dialquil sulfosuccinato, alquil amido sulfosuccinato, polioxietilen alquil éter carboxilato o perfluoroalquil carboxilato.

El agente tensioactivo (III) puede ser un copolímero en bloque o un copolímero al azar de un monómero hidrofílico y/o un monómero hidrofóbico de tipo flúor o un agente tensioactivo polimérico (s^9) compuesto de un producto hidrofóbico modificado de un copolímero hidrofílico.

20 Como ejemplos específicos de agente tensioactivo (s^9) se pueden mencionar un copolímero al azar de un polietilenglicol (met)acrilato y un acrilato de alquilo de larga cadena, un copolímero en bloque o al azar de un polietilenglicol (met)acrilato y un fluoro (met)acrilato, un copolímero en bloque o al azar de un acetato de vinilo y un alquil vinil éter de larga cadena, un copolímero en bloque o al azar de un acetato de vinilo y un alquil vinil éster de larga cadena, un polímero de estireno y anhídrido maleico, un condensado de polivinil alcohol y ácido esteárico, un condensado de polivinil alcohol y mercaptano de estearilo, un condensado de poliarilamina y ácido esteárico, un condensado de polietilenimina y alcohol de estearilo, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, etc.

25 El agente tensioactivo (s^9) puede ser, por ejemplo, el polímero MP fabricado por KURARAY CO., LTD. (número comercial: MP-103, MP-203), resina SMA fabricada por Elfat Chem., Metolose fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Epomin RP fabricada por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD., o Surflon fabricado por Seimi Chemical Co., Ltd. (número comercial: series S-381, S-393), etc.

35 Además, en caso de que un medio sea un disolvente orgánico o que la relación en mezcla de un disolvente orgánico sea elevada, se pueden utilizar un copolímero en bloque o un copolímero al azar de un monómero lipofílico y un monómero de tipo flúor o un agente tensioactivo polimérico compuesto de un producto modificado con polifluoroalquilo de los copolímeros mencionados anteriormente. Como ejemplos específicos se pueden mencionar un copolímero de un acrilato de alquilo y un fluoro(met)acrilato, un copolímero de un alquil vinil éter y un fluoroalquil vinil éter, etc. Se puede mencionar por ejemplo Surflon fabricado por Seimi Chemical Co., Ltd. (número comercial: series S-383, SC-100).

40 Particularmente, se utiliza preferentemente el agente tensioactivo (III) que comprende el agente tensioactivo (e1) y/o el agente tensioactivo (e2) y el agente tensioactivo (e3), y con una pequeña cantidad de agente tensioactivo a un nivel del 5% en masa total con respecto al polímero, se puede obtener una dispersión acuosa estable. Además, se pueden obtener una excelente repelencia al agua y durabilidad de repelencia al agua. En particular, preferentemente es como máximo del 4% en masa y, en tal caso, es muy eficaz.

Agente tensioactivo (e1): al menos un agente tensioactivo seleccionado de entre un polioxialquilen monoalquil éter, un polioxialquilen monoalqueno éter, un polioxialquilen monoalcapolienil éter y un polioxialquilen monopolifluoroalquil éter. A saber, el agente tensioactivo (e1) es el agente tensioactivo anterior s^1 .

45 Agente tensioactivo (e2): agente tensioactivo no iónico consistente en un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula. A saber, el agente tensioactivo (e2) es el agente tensioactivo anterior s^2 .

Agente tensioactivo (e3): agente tensioactivo catiónico. En particular, el agente tensioactivo (e3) es el compuesto representado por la Fórmula s^{71} .

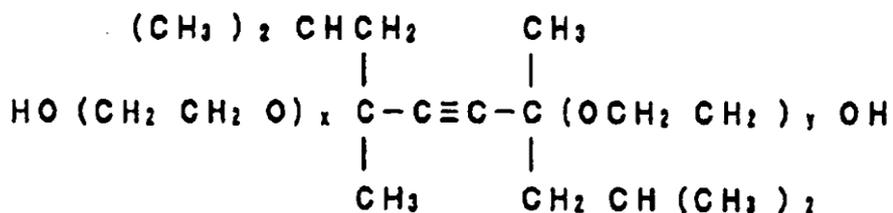
50 La composición repelente de líquidos de la presente invención puede contener un aditivo (IV). Al añadir el aditivo (IV) a una dispersión acuosa que contiene el copolímero (I) y el copolímero (II), se puede obtener un efecto reductor de la tensión superficial dinámica. Además, en el análisis termogravimétrico, la temperatura a la que la atenuación del peso del aditivo (IV) es del 30% en peso es como máximo de 250°C.

La tensión superficial dinámica es la tensión superficial en una interfase gas-líquido dinámica y se mide con el denominado método de presión máxima de burbuja o método de diferencia de presión de burbuja. En documentos tales como Journal of Chemical Society, 121, p858 (1992) y Journal of Colloid and Interface Science, 166, p6 (1994) se mencionan su mecanismo, métodos de medición, así como ejemplos de medición, y también se dispone comercialmente del aparato específico de medición.

El análisis termogravimétrico se puede llevar a cabo mediante un aparato de análisis termogravimétrico comercial (por ejemplo, TG-DTA 2000S fabricado por Bruker AXS K.K. y Pyris 1 TGA, fabricado por PerkinElmer Japan Co., Ltd.). Se puede llevar a cabo mediante un método que consiste en tomar 10 mg de una muestra en una copa de muestreo de aluminio, se hace subir la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400°C a una velocidad de 10,0°C/minuto y se mide el cambio de peso.

Añadiendo el aditivo (IV) a una dispersión acuosa que contiene el copolímero (I) y el copolímero (II), se puede obtener un efecto reductor de la tensión superficial dinámica, con lo cual se puede mejorar la permeabilidad y la humectabilidad de la composición repelente de líquidos en un sustrato y se pueden obtener excelente repelencia al agua y al aceite y durabilidad. En particular, con respecto a un sustrato que tiene una superficie compuesta de fibra de poliéster, se mejora la relación de adherencia en el momento del procesamiento y, en particular, se pueden obtener excelentes efectos. El aditivo (IV) se utiliza preferentemente en una cantidad máxima del 1% en masa con respecto a la dispersión acuosa, de modo tal que se puede reducir la tensión superficial dinámica al menos 5 mN/m. Además, la volatilidad del aditivo (IV) es elevada, de modo que su atenuación del peso es del 30% en peso a una temperatura máxima de 250°C. En caso de que se procese por recubrimiento un sustrato mediante su inmersión o aspersion con una composición de dispersión acuosa de la composición repelente de líquidos y su secado a al menos 40°C, se puede desarrollar fácilmente la repelencia a los líquidos, ya que probablemente el líquido no permanecer en el sustrato.

El aditivo (IV) puede ser un disolvente acuoso y preferentemente un compuesto que tiene al menos un grupo hidrofílico (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo oxialquilen tal como oxietileno u oxipropileno), por ejemplo un alcohol tal como 2-propanol o éter. Además, se pueden utilizar en combinación uno, dos o más seleccionados de entre un polioxialquilen monoalquil éter, un polioxialquilen monoalquencil éter, un polioxialquilen monopolifluoroalquil éter y el agente tensioactivo no iónico representado por la siguiente Fórmula s²⁵ (en la que cada uno de x e y es 0 o un número entero de 1 a 100).

Fórmula s²⁵

En particular, entre 2-propanol, polioxialquilen monoalquil éter y el agente tensioactivo no iónico representado por la Fórmula s²⁵, es preferente aquel donde x e y es 0, y un promedio de la suma de x e y es de 1 a 4.

Para iniciar la reacción de polimerización, por ejemplo por calor, luz, radiación, se puede utilizar preferentemente un iniciador radical o un iniciador de polimerización iónico. Particularmente, se prefiere un iniciador de polimerización radical soluble en agua o soluble en aceite, y se pueden utilizar iniciadores convencionales tales como un iniciador de polimerización de tipo azo, de tipo peróxido o de tipo redox, dependiendo de la temperatura de polimerización. Como iniciador de polimerización, es particularmente preferente un compuesto azo y, en caso de que se lleve a cabo una polimerización en un medio que emplea agua, es especialmente preferente una sal de un compuesto azo. La temperatura de polimerización es preferentemente de 20 a 150°C.

Para la reacción de polimerización se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena. El controlador de peso molecular es preferentemente un compuesto aromático o un mercaptano, con especial preferencia un alquilmercaptano. Como ejemplos específicos se pueden mencionar preferentemente n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, tert-dodecilmercaptano, estearilmercaptano, dímero de α-metilestireno (CH₂=CPhCH₂C(CH₂)₃Ph, Ph es un grupo fenilo), etc.

Según lo requiera el caso, en la composición repelente de líquidos de la presente invención se pueden emplear varios aditivos, tales como agentes penetrantes, agentes antiespumantes, agentes de absorción de agua, agentes antiestáticos, agentes antiarrugamiento, ablandadores, asistentes filmógenos, polímeros solubles en agua tales como poliacrilamida o alcohol de polivinilo, agentes termoendurecibles tales como resinas de melanina o de uretano, agentes de endurecimiento epoxi tal como isoftalato de dihidrazida, adipato de dihidrazida, sebacato de dihidrazida, didodecanoato de dihidrazida, 1,6-hexametilen-bis(N,N-dimetilsemicarbazida), 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-(metilen-di-para-fenileno)disemicarbazida o un espiroglicol o un compuesto que tiene una función estabilizadora para resinas sintéticas o

5 fibras. Además, según lo requiera el caso, se puede utilizar un catalizador en combinación con el fin de acelerar el endurecimiento térmico o la reticulación.

Controlando la cantidad que se debe añadir, el método de adición o las condiciones de tratamiento, dependiendo de las características del sustrato, se pueden mejorar además los efectos de estos aditivos. Por ejemplo, en caso del tratamiento de una tela, para mejorar la durabilidad se utilizan convencionalmente una resina de melanina y su catalizador, sin embargo sus cantidades óptimas son variables dependiendo del tipo de tela. Como consecuencia de un estudio extenso, en la composición de la presente invención, cuando la cantidad de catalizador a añadir a una tela de poliéster es de 1/20 a 1/5 de fibra de nylon, se puede obtener un alto rendimiento.

10 La composición repelente de líquidos de la presente invención se puede aplicar a objetos que deben tratarse por métodos convencionales. En general, se emplea un método donde la composición repelente de líquidos se dispersa y se diluye en un disolvente orgánico o agua y se aplica a la superficie de un objeto a tratar mediante tejido sumergido, recubrimiento por aspersión, recubrimiento de espuma, etc., seguido de secado. Según sea necesario, es posible emplear un método de procesamiento Exhaust, en el que se controla el pH a un nivel de 7 como máximo, el objeto a tratar se recubre con una solución de tratamiento y se lleva a cabo el tratamiento térmico, seguido de lavado con agua y deshidratación. En el caso del tejido sumergido, la concentración del fluoropolímero en la solución de tratamiento es preferentemente del 0,05 al 10% en masa. En caso de recubrimiento por aspersión, la concentración del fluoropolímero en la solución de tratamiento es preferentemente del 0,1 al 5% en masa. En el caso del método Exhaust, la concentración de fluoropolímero en la solución de tratamiento es preferentemente del 0,05 al 10% en masa.

15 Los artículos con una película repelente de líquidos formada por la composición repelente de líquidos de la presente invención no están particularmente limitados y se pueden mencionar, por ejemplo, fibra natural, fibra sintética, fibra compuesta de tejido mixto de fibra natural, fibra sintética, etc., tela no tejida, resinas, papel, cuero, materiales inorgánicos tales como metales, piedra, hormigón, yeso y vidrio.

20 Si se tratan los artículos con la composición repelente a líquidos de la presente invención, en el caso de productos fibrosos, como la película de recubrimiento es blanda, la textura de los productos se ablanda y es posible conferir a los productos de una alta calidad de repelencia al agua y al aceite. Además, la superficie es excelente en adherencia y es posible conferir la repelencia al agua y al aceite mediante endurecimiento a baja temperatura. Además, el deterioro de las propiedades debido a la abrasión o al lavado se puede prevenir y las propiedades iniciales en el momento del procesamiento se pueden mantener. Además, en el caso de tratamiento del papel, aún en condiciones secas, es posible conferir al papel una excelente propiedad de apresto, propiedad repelente al agua y resistencia al aceite. En el caso de tratamiento superficial de resina, vidrio o metal, se puede formar una película de recubrimiento repelente al agua y al aceite excelente en su propiedad de adherencia a un sustrato así como propiedades filmógenas.

Ejemplos

A continuación se describe de forma más detallada la presente invención con referencia a los ejemplos.

Ejemplo de Preparación 1

35 98,6 g de un homopolímero de $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ (punto de fusión de un cristal fino de un homopolímero (en adelante denominado T_m): ninguno, temperatura de transición vítrea de un homopolímero (en adelante denominada T_g): 51,5°C, en adelante denominado FMA), 5,5 g de un metacrilato de alquilo (VMA-70, fabricado por Nippon Nyukazai Co., Ltd., el grupo alquilo es lineal y la longitud de cadena alquilo es C18:C20:C22 = 15/15/70 en su relación de superficie GC, en adelante denominado VMA), 2,19 g de un agente tensioactivo de un polioxietileno éter (aproximadamente 20 moles de aducto óxido de etileno, en adelante denominado PEO-25), 1,09 g de aducto óxido de etileno - acetilenglicol (10 moles de aducto óxido de etileno, en adelante denominado AGE-10), 0,44 g de cloruro de estearil trimetil amonio (en adelante denominado STMAC), 175 g de agua por intercambio iónico, 11 g de dipropilglicol (en adelante denominado DPG) y 0,5 g de estearil mercaptano (en adelante denominado StSH) se añadieron a un vaso de vidrio, y se calentó el vaso a 60°C durante 30 minutos, seguido de la mezcla mediante un homomezclador (BIO MIXER, fabricado por Nippon Seiki Co., Ltd.) para obtener un líquido mixto.

Mientras se mantenía la temperatura a 60°C, se trató el líquido mixto obtenido a 40 MPa mediante un emulsionador de alta presión (MINILABO, fabricado por APV Lannette) para obtener un líquido emulsionado. Se añadieron 250 g del líquido emulsionado obtenido a un reactor de acero inoxidable, se añadieron al mismo 0,3 g de dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato) (en adelante denominado V601) como iniciador y se enfrió el reactor a 30°C como máximo. Se intercambió la fase gaseosa por nitrógeno y se cargaron 5,5 g de un monómero de cloruro de vinilo (en adelante denominado VCM), y se llevó a cabo la reacción de polimerización con agitación a 65°C durante 15 horas para obtener una emulsión (concentración de componente sólido: 34,0% en masa).

Ejemplos de Preparación 2 y 3

5 Se llevó a cabo la misma polimerización que en el Ejemplo de Preparación 1, salvo que se cambió la composición por una composición tal como se muestra en la Tabla 1, y se obtuvo una emulsión. Los monómeros distintos del VCM se cargaron antes de llevar a cabo la emulsión por medio de un emulsionador de alta presión y se mezclaron con un homomezclador.

Ejemplo de Preparación 4

10 Se llevó a cabo la misma polimerización que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se utilizaron 3,27 g de AGE-10 como agente tensioactivo, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,2%). Se cargaron monómeros distintos de VCM antes de llevar a cabo la emulsión por medio de un emulsionador de alta presión y se mezclaron con un homomezclador.

Ejemplo de Preparación 5

15 Se llevó a cabo la misma polimerización que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se utilizaron 1,09 g del aducto óxido de etileno - acetilenglicol (número de moles del aducto óxido de etileno: 30 moles, en adelante denominado AGE-30), 1,09 g de AGE-10 y 1,09 g de PEO como agente tensioactivo, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,2%). Se cargaron monómeros distintos del VCM antes de llevar a cabo la emulsión por medio de un emulsionador de alta presión y se mezclaron con un homomezclador.

Ejemplos de Preparación 6 a 9

20 Se llevó a cabo la misma polimerización que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se cambió la composición por una composición tal como se muestra en la Tabla 1 y se obtuvo una emulsión. Se cargaron monómeros distintos del VCM antes de llevar a cabo la emulsión por medio de un emulsionador de alta presión y se mezclaron con un homomezclador.

Tabla 1: peso cargado / g

	Prep. Ej. 1	Prep. Ej. 2	Prep. Ej. 3	Prep. Ej. 6	Prep. Ej. 7	Prep. Ej. 8	Prep. Ej. 9	
Monómero	(a)	FMA	98,6	96,4	-	-	-	76,4
		C4FMA	-	-	94,2	42,1	-	-
	(b)	STA	-	-	-	-	-	13,4
		VMA	5,5	5,5	5,5	-	-	-
	(c)	D-BI	-	-	-	-	-	4,1
		DAAM	-	-	4,4	-	-	-
		GMA	-	-	-	30	24	-
	(d)	VCM	5,5	5,5	5,5	-	20	9,3
		DOM	-	2,2	-	-	-	-
		CHMA	-	-	-	28	22	-
Tensioact. (III)	(e1)	AGE-10	1,1	1,1	1,1	1	1	1
		EPO-40	-	-	-	-	-	0,5
	(e2)	PEO-30	-	-	-	2-	2	2,5
		PEO-25	2,2	2,2	2,2	-	-	-
Disolvente	(e3)	FDMC	-	-	-	0,5	0,5	-
		STMAC	0,44	0,44	0,44	-	-	0,52
		Agua	175	158	158	181,6	181,6	160
Control Peso Mol		DPG	11	11	11	10	10	31
		StSH	0,5	0,5	0,5	1	1	1
Iniciador		V-601	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	-
		VA-061A	-	-	-	-	-	0,5
Con. comp. sólido (% masa)			34	34,2	34	32,3	31,8	31,2

Los símbolos de la Tabla 1 se muestran a continuación:

C4FMA: $C_4F_9C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ (T_m : ninguna, T_g : 41°C)

STA: acrilato de estearilo

D-BI: aducto 3,5-dimetilpirazol- metacrilato de 2-isocianatoetilo (véase Ka 3)

5 DAAM: diacetilacrilamida

DOM: maleato de dioctilo

GMA: metacrilato de glicidilo

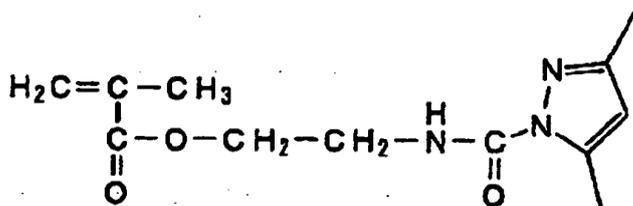
CHMA: metacrilato de ciclohexilo

PEO-30: polioxietilen oleil éter (aprox. 26 moles de aducto óxido de etileno)

10 FDMC: palm alquil dimetil amina acetato

EPO-40: polímero de óxido de propileno y óxido de etileno (incluye un 40% de óxido de etileno)

VA-061A: 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]acetato



(Ka 3)

15 Ejemplo de Preparación 10

Se utilizaron 203,0 g de una dispersión acuosa de un copolímero (I) (concentración de componente sólido: 34,0%, se utilizó la composición copolimérica producida en el Ejemplo de Preparación 1 como copolímero (I)) y, como copolímero (II), se cargaron 12,5 g de FMA, 8,28 g de CHMA y 8,8 g de GMA en un autoclave de acero inoxidable.

20 Además, se añadieron al mismo 0,29 g de StSH, 2,7 g de DPG y 44,4 g de agua, de modo que el componente sólido total era entonces del 35% en masa. Se agitó la mezcla a 60°C durante una hora y se enfrió. Luego, se añadieron 0,05 g de V-59 (2-2'-azobis(2-metilbutironitrilo), seguido de una descarga de nitrógeno y entonces se llevó a cabo la reacción de polimerización a 65°C durante 15 horas. Después de enfriamiento, se añadieron 0,02 g de V-59, se desgasificó el interior del autoclave y se llenó de nitrógeno, luego se dejó madurar la reacción a 65°C durante 4 horas. Después de enfriamiento, se obtuvo una dispersión. La concentración de componente sólido era del 35,0% en masa. Las partículas de copolímero se observaron por microscopio electrónico de transmisión. Como resultado, se confirmó que el copolímero (I) existía en forma de finas partículas de tipo núcleo-envoltura que se encuentran dentro del copolímero (II), y una parte de los monómeros se polimerizó en una fase acuosa.

Ejemplos de Preparación 11 a 14

30 Se llevaron a cabo las reacciones de polimerización de los Ejemplos de Preparación 11 a 14 de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 10, excepto que, como copolímero (II), se utilizaron los compuestos mostrados en la Tabla 2 con la masa (unidad: g) del compuesto mostrado en la Tabla 2, y se obtuvieron emulsiones. Se cargó VCM en un reactor después de sustituirlo por nitrógeno. En la Tabla 2, C6FMA es $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$, PE350 es un metacrilato de polietilenglicol y M90G es metacrilato de metoxipolietilenglicol.

Tabla 2: peso cargado / g

		Prep. Ej. 10	Prep. Ej. 11	Prep. Ej. 12	Prep. Ej. 13	Prep. Ej. 14
Monómero	(a)	FMA 12,5	-	-	-	-
		C6FMA -	10,1	12,3	9,8	12,2
	(c)	GMA 8,8	7,1	8,7	6,8	8,6
	(d)	VCM -	5,9	-	5,9	-
Agente Tensioactivo		CHMA 8,28	6,5	8,1	6,2	8
	(s ⁹)	PE350 -	-	0,9	0,9	-
		M90G -	-	-	-	0,9
Disolvente		Agua 44,4	44,4	44,4	44,4	44,4
		DPG 2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Control.P.Molec.		StSH 0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
		V-59 0,05	-	0,05	0,05	0,05
Iniciador		VA-061A -	0,05	-	-	-
Concentración comp. sólido (% masa)		35	34,8	34,8	34,8	34,8

Ejemplo de Preparación 15

Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 10, excepto que como copolímero (I) se utilizó el polímero preparado en el Ejemplo de Preparación 4, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,8% en masa).

5 Ejemplo de Preparación 16

Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 10, excepto que como copolímero (I) se utilizó el polímero preparado en el Ejemplo de Preparación 5, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,8% en masa).

Ejemplo de Preparación 17

- 10 Se cargaron 409,4 g de una dispersión acuosa del copolímero (I) (se utilizó el copolímero obtenido en el Ejemplo de Preparación 5 como copolímero (I), concentración de componente sólido: 34,2% en masa) y, como copolímero (II), 11,9 g de FMA, 7,7 g de CHMA y 8,4 g de GMA en un autoclave de acero inoxidable.

- Después, se añadieron al mismo 0,33 g de StSH, 3,15 g de DPG y 52,5 g de agua, de modo que el componente sólido total era entonces del 35% en masa. Se agitó la mezcla a 60°C durante una hora y se enfrió. Luego, se añadieron 0,04 g de V-59, seguido de la sustitución por nitrógeno, y después se añadieron 7,0 g de VCM, y se llevó a cabo la reacción de polimerización a 65°C durante 4 horas. Después de enfriamiento, se añadieron 0,02 g de V-59, seguido de la sustitución por nitrógeno, y entonces se dejó madurar la reacción a 65°C durante 4 horas. Después de enfriamiento, se obtuvo una dispersión. La concentración de componente sólido era del 35,0% en masa.
- 15

Ejemplo de Preparación 18

- 20 Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 3, excepto que como agente tensioactivo se utilizaron 5,78 g de PEO-30 y 0,66 g de STMAC, en lugar de PEO-25, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,8% en masa).

Ejemplo de Preparación 19

- 25 Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 5, excepto que en lugar de 98,6 g de FMA se utilizaron 97,5 g de FMA y 1,1 g de un policaprolactona éster de hidroximetil metacrilato (denominado PFM 3, el número molar medio del aducto caprolactona es de 3,7), y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 34,8% en masa).

Ejemplo de Preparación 20

- 30 Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 10, excepto que como copolímero (I) se utilizó el copolímero obtenido en el Ejemplo de Preparación 19, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 35,2% en masa).

Ejemplo de Preparación 21

- 35 Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 10, excepto que como copolímero (I) se utilizó el copolímero obtenido en el Ejemplo de Preparación 19, y en lugar de 12,5 g de FMA, que es el copolímero (I) en el Ejemplo de Preparación 10, se utilizaron 12,2 g de FMA y 0,3 g de PFM, y se obtuvo una emulsión (concentración de componente sólido: 35,1% en masa).

Ejemplos de Preparación 22 a 26

- 40 Se llevaron a cabo las reacciones de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que los compuestos mostrados en la Tabla 3 se utilizaron con la masa (unidad: g) mostrada en la Tabla 3, y se obtuvieron emulsiones. En la Tabla 3, EPO-10 es el polímero de óxido de etileno y óxido de propileno (que contiene un 10% de óxido de etileno), y DOSH es dodecilmercaptano.

Tabla 3: peso cargado / g

			Prep. Ej. 22	Prep. Ej. 23	Prep. Ej. 24	Prep. Ej. 25	Prep. Ej. 26
Monómero	(a)	C6FMA	32,5	32,5	75,8	75,8	43,3
	(b)	STA	72,5	72,5	29,2	29,2	61,6
	(c)	D-BI	3,2	1,1	3,2	1,1	3,2
		TAC	-	2,2	-	2,2	-
Agente Tensioactivo	(e1)	AGE-10	3,2	-	-	-	-
		EPO-10	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
	(e2)	PEO-30	-	3,2	3,2	3,2	3,2
	(e3)	STMAC	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Disolvente	DPG		54	54	54	54	54
	Agua		130	130	130	130	130
Control. P. Molec.		DOSH	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Iniciador		VA-061A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Conc.comp. sólido (% masa)			35,7	35	36,1	35,8	35

Ejemplos 1 a 24

5 Las dispersiones acuosas obtenidas en los Ejemplos de Preparación 1 a 21 se diluyeron con agua destilada de acuerdo con las Tablas 4 y 5, para obtener 200 g de cada líquido de prueba con una concentración de componente sólido del 2% en masa como se muestra en los Ejemplos 1 a 24. En los Ejemplos 1 a 5 y 22 a 24, el copolímero (I) y el copolímero (II) se mezclaron como partículas por separado y en los Ejemplos 6 a 13, 15, 16 y 21, el copolímero (I) y el copolímero (II) se utilizaron como tipo núcleo-envoltura. En el Ejemplo 14, las partículas de tipo núcleo-envoltura y el copolímero (II) se mezclaron. Los Ejemplos 17 y 18 son ejemplos comparativos en los que se utilizó solamente el copolímero (I) y los Ejemplos 19 y 20 son ejemplos comparativos en los que se utilizó solamente el copolímero (II).

15 En las Tablas 4 y 5, las relaciones másicas entre la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (b) en el copolímero (I) con respecto al copolímero (I) son representadas por $[a_1]$ y $[b_1]$ respectivamente. Además, las relaciones másicas entre la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (c) en el copolímero (II) con respecto al copolímero (II) son representadas por $[a_2]$ y $[c_2]$ respectivamente. Además, el copolímero (I) / copolímero (II) es $[\text{relación másica del copolímero (I)}] / [\text{relación másica del copolímero (II)}]$. Adicionalmente, las relaciones másicas respectivas de las unidades polimerizadas en los copolímeros totales (el copolímero (I) + el copolímero (II)) son representadas por $[a]$, $[b]$, $[c]$ y $[d]$ respectivamente.

20 Asimismo, los números entre () en las Tablas 4 y 5 son concentraciones de componente sólido en el momento de la mezcla. Además, se añadieron 0,02 g de ADH como solución acuosa a un líquido de prueba. Se prepararon aditivos distintos de ADH para obtener las concentraciones expuestas en las Tablas. En un procesamiento de tela de nylon, se añadieron resina M-3 de Sumitex (en adelante denominada M-3) y acelerador ACX de Sumitex (en adelante denominado ACX) para tener un 0,5% en masa a cada baño de tratamiento respectivamente. Luego, en el procesamiento de tela de poliéster, se añadieron M-3 y ACX para tener un 0,5% en masa y un 0,05% en masa a cada baño de tratamiento respectivamente. Los símbolos de las Tablas se muestran a continuación, los números entre () son concentraciones de componente sólido. Se diluyó Surfynol 104-PG 50 utilizado como aditivo (fabricado por Air Products and Chemicals, Inc., en adelante denominado AGE) con dipropilglicol hasta un 5% en masa y se añadió a un baño de tratamiento para tener el % másico mostrado en las Tablas. Se añadieron Surfynol 440 (fabricado por Air Products and Chemicals, Inc., en adelante denominado AGE-4) y PE-30 como soluciones acuosas con un 5% másico a un baño de tratamiento para tener el % másico mostrado en las Tablas.

30 M-3: resina M-3 de Sumitex, fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

ACX: acelerador Sumitex ACX, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

MF: Meikanate MF, fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.

TP-10: Meikanate TP-10, fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.

NPB: Meikanate NPB-211, fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.

35 ADH: adipato dihidrazida

Tabla 4

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ejp. Preparación	1 (75)	1 (70)	1 (70)	3 (70)	2 (70)							
	9 (25)	6 (30)	8 (30)	7 (30)	8 (30)							
Núc.-envol. (I+II)						10	11	12	13	14	15	16
M-3 / ACX	O	O	O	O	O	O	O			O	O	O
ADH (g)				0,02								
NBP (% masa)					0,4			0,8				
TP-10 (% masa)									0,8			
MF (% masa)				0,4						0,8		
AGE (% masa)	1		1	1	1	1	1				1	1
AGE-4 (% masa)								1	1	1		
PEO-30 (% masa)												
Cop. (I)	90	90	90	86	88	90	90	90	90	90	90	90
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cop. (II)	74	42	34	42	34	42	34	41	33	41	42	42
	4	30	24	30	24	30	24	29	23	29	30	30
[a ₁] - [a ₂]	16	48	56	44	54	48	56	49	57	49	48	48
Copolímero (I) / Copolímero (II)	75/25	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
Cop.(I)+Cop.(II)	86	75,6	73,2	72,8	71,8	75,6	73,2	75,3	72,9	75,3	75,6	75,6
	7	3,5	3,5	3,5	3,5	9	7,2	8,7	6,9	8,7	9	9
	1	9	7,2	11,8	7,2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	6	11,9	16,1	11,9	17,5	11,9	16,1	12,5	16,7	12,5	11,9	11,9

Tabla 5

Ejemplo		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Ej. Preparación	Copolímero (I)					1	2				18 (70)	1 (25)	1 (50)
	Copolímero (II)		8 (30)					8	8		7 (30)	9 (75)	9 (50)
	Núcleo-envol. (I+II)	17	16 (70)	20	21					13			
	M-3 / ACX	0	0			0	0	0		0	0	0	0
Agente de Combinación	ADH (g)												
	NBP (% masa)												
	TP-10 (% masa)												
	MF (% masa)			0,8	0,8				0,8				
	AGE (% masa)	1	1	1	1							1	1
	AGE-4 (% masa)												
Aditivo (IV)	PEO-30 (% masa)								1	1			
	[a ₁] (% masa)	90	90	89	89	90	88	-	-	90	86	90	90
Copolímero (I)	[b ₁] (% masa)	5	5	5	5	5	5	-	-	5	5	5	5
	[a ₂] (% masa)	34	37,3	42	42	-	-	34	34	33	42	74	74
	[c ₂] (% masa)	24	26,5	30	31	-	-	24	24	23	30	4	4
	[a ₁] - [a ₂]	56	52,7	47	47	-	-	-	-	57	44	16	16
Copolímero (I) / Copolímero (II)		80/20	49/51	70/30	70/30	-	-	-	-	70/30	70/30	25/75	50/50
Cop. (I)+ Cop. (II)	[a] (% masa)	78,8	63,1	74,9	74,6	90	88	34	34	72,9	72,8	78	82
	[b] (% masa)	4,8	2,5	3,5	3,5	5	5	-	-	6,9	3,5	11	9
	[c] (% masa)	4	13,5	9,7	10	-	-	24	24	3,5	11,8	3	2
	[d] (% masa)	12,4	20,9	11,9	11,9	5	7	42	42	16,7	11,9	8	7

Preparación de Telas de Prueba

Se sumergieron telas teñidas de nylon o telas teñidas de poliéster en las soluciones de prueba obtenidas en los Ejemplos 1 a 24 y se escurrieron de modo que cada una de las muestras húmedas tenía entonces un 70% en masa y un 60% en masa. Se secaron las telas a 110°C durante 90 segundos y luego se secaron a 170°C durante 60 segundos para preparar las telas de prueba A.

Método de Evaluación de la Repelencia al Agua

Se evaluó la repelencia al agua de las telas de prueba A de acuerdo con JIS-L1092, prueba de aspersion (siempre que la cantidad de agua de la aspersion fuera de 0,25 l ó 1 l, y que la temperatura del agua fuera de 27°C). La repelencia al agua viene representada por el grado de repelencia al agua mostrado en la Tabla 6. El símbolo +(-) con el grado de repelencia al agua significa que cada propiedad no es muy buena (pobre).

Tabla 6

Repelencia al agua	Estado
100	No humectación o adherencia de gotas de agua en la superficie
90	Poca adherencia de gotas de agua en una superficie
80	Humectación con manchas de partículas en la superficie
70	Humectación en la mitad de la superficie
50	Humectación en toda la superficie
0	Humectación total en ambas superficies

Método de Evaluación de la Durabilidad al Lavado

La durabilidad al lavado de las telas de prueba A se evaluó de acuerdo con la lista 103 adjunta a JIS-L0217. Con respecto a las telas de nylon, se repitieron 16 veces 5 lavados (HL-5). Con respecto a las telas de poliéster, se repitieron 40 veces los HL-5. Luego, se secaron las telas a 90°C durante 15 minutos, seguido de la evaluación de la repelencia al agua.

Método de Evaluación de la Prueba de Lluvias

Se llevaron a cabo pruebas de lluvias de las telas de prueba A de acuerdo con JIS-L-1092 (C) (prueba de Bundesmann), la condición de lluvia fue con una cantidad de lluvia: 100 cc/minuto, temperatura de la lluvia: 20°C, y tiempo de lluvia: 10 minutos. La evaluación se representa con cinco grados de 1 a 5. Con respecto a la durabilidad al lavado, se repitió el lavado de la misma forma que en la evaluación anterior, luego se prensaron las telas a 130°C durante 15 segundos y se evaluaron. Se utilizó como prensadora la DKUSUN AF-43T. Cuanto más alto es el punto, mejor es la repelencia al agua. El símbolo +(-) con los puntos significa que cada propiedad no es muy buena (pobre).

Se muestran los resultados de la evaluación de los Ejemplos 1 a 24 en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7

Nylon						
Ej.	Inicial			HL-5 16 veces		
	0,25 l	1 l	Bundesmann	0,25 l	1 l	Bundesmann
1	100	100	5	100	90+	4+
2	100	100	5	90+	90	4
3	100	100	5	90+	90	4
4	100	90+	5	90	80+	4
5	100	100	5	90+	90+	4
6	100	100	5	100-	90+	4
7	100	100	5	100-	90+	4
8	100	100	5	100-	90+	4
9	100	100	5	100-	90+	4
10	100	100	5	100-	90+	4
11	100	100	5	100	100	5
12	100	100	5	100-	100-	4

13	100	100	5	100	100	4
14	100	100	5	100	100	4
15	100	100	5	100	100	5
16	100	100	5	100	100	5
17	100	90	4	70	0	1
18	100	90	3	50	0	1
19	100	90	4	90+	80-	3
20	100	90	4	90	70+	2+
21	100	90	4+	100-	80+	3
22	90+	90-	4+	90-	80+	3
23	100	100	5	100	100-	4
24	100	100-	5	100	100-	4

Tabla 8

Poliéster						
Ej.	Inicial			HL-5 40 veces		
	0,25 l	1 l	Bundesmann	0,25 l	1 l	Bundesmann
1	100	100	5	100	100-	4+
2	100	100	5	100	100-	4
3	100	100	5	100	90+	4
4	100	100	5	100-	90	4
5	100	100	5	100	90	4
6	100	100	5	100	100-	4
7	100	100	5	100	90+	4
8	100	100	5	100-	90+	4
9	100	100	5	100-	90+	4
10	100	100	5	100-	90+	4
11	100	100	5	100	100	5
12	100	100	5	100	100	4+
13	100	100	5	100	100	5
14	100	100	5	100	100	5
15	100	100	5	100	100	5
16	100	100	5	100	100	5
17	100	100	5	70	0	1
18	100	90	5	70	0	1
19	100	90	5	90	90-	3
20	100	90	4	90	80	3
21	100	90	5	100-	80+	3
22	100	90	4	90	80	3
23	100	100	5	100	100	4-
24	100	100	5	100	100	5

Ejemplos 25 a 29

- 5 Las dispersiones acuosas obtenidas en los Ejemplos de Preparación 22 a 26 se ajustaron de acuerdo con la Tabla 9 para que en el caso del tereftalato de polietileno la concentración de componente sólido fuera entonces del 0,6% en masa y en el caso del algodón la concentración de componente sólido fuera entonces del 1,0% en masa. Cada uno de M-3/ACX se ajustó para tener una concentración de componente sólido del 0,3% en masa en una solución de procesamiento. Las telas de prueba se trataron de la misma forma que en los Ejemplos 1 a 24, y luego se llevó a cabo la evaluación de acuerdo con la prueba de aspersión de JIS-L1092 y la prueba de durabilidad al lavado de HL-5. Se escurrió el algodón de modo que la muestra húmeda fuera entonces del 65% en masa. En los Ejemplos 25 a 28, el copolímero (I) y el copolímero (II) se utilizaron como partículas separadas y el Ejemplo 29 es un ejemplo comparativo en el que se utilizan copolímeros que contienen las unidades polimerizadas (a), (b) y (c) en una partícula.
- 10

En la Tabla 9, las relaciones en masa entre la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (b) en el copolímero (I) con respecto al copolímero (I) son representadas por [a₁] y [b₁] respectivamente. Además, las relaciones en masa entre la unidad polimerizada (a) y la unidad polimerizada (c) en el copolímero (II) con respecto al copolímero (II) son representadas por [a₂] y [c₂] respectivamente. Además, el copolímero (I) / copolímero (II) es [relación másica del copolímero (I)] / [relación másica del copolímero (II)]. Adicionalmente, las relaciones másicas respectivas de las unidades polimerizadas en los copolímeros totales (copolímero (I) + copolímero (II)) son representadas por [a], [b], [c] y [d] respectivamente.

Además, los números entre () en la Tabla 9 son las concentraciones de componente sólido en el momento de la mezcla.

Tabla 9

Ejemplo		25	26	27	28	29
Ejp. de Producción	Copolímero (I)	24 (30)	25 (30)	24 (30)	25 (30)	26
	Copolímero (II)	22 (70)	22 (70)	23 (70)	23 (70)	
Agente de Combinación	M-3/ACX	0	0	0	0	0
Aditivo (IV) (% masa)	AGE-4	1	1	1	1	1
Copolímero (I)	[a ₁] (% masa)	70	70	70	70	-
	[b ₁] (% masa)	27	27	27	27	-
Copolímero (II)	[a ₂] (% masa)	30	30	30	30	-
	[c ₂] (% masa)	3	3	3	3	-
[a ₁] - [a ₂]		40	40	40	40	-
Copolímero (I) / Copolímero (II)		30/70	30/70	30/70	30/70	-
Copolímero (I) + (II)	[a] (% masa)	42	42	42	42	40
	[b] (% masa)	55	55	55	55	57
	[c] (% masa)	3	3	3	3	3
	[d] (% masa)	0	0	0	0	0

Evaluación de la Durabilidad al Lavado (HL-5)

Se repitió el lavado cinco veces de acuerdo con el método de lavado con agua de la lista 103 adjunta a JIS-L0217. Se secaron las telas de prueba a temperatura ambiente controlada a 25°C y humedad del 55% durante un día, y se evaluó después la repelencia al agua de acuerdo con el método de evaluación mencionado anteriormente.

Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 10.

Tabla 10

Ejemplo		25	26	27	28	29
PET	Inicial	100	100	100	100	90+
	HL-5	90	90	90	90	70+
Algodón	Inicial	100	100	100	100	90
	HL-5	90	90	90+	90	80+

Método de Evaluación de la Prueba de Resistencia a la Abrasión

La prueba de resistencia a la abrasión se llevó a cabo mediante la aplicación de una carga de 28 gf por 1 cm² de acuerdo con el método descrito en JIS-L-1076 (C). Para la prueba, se utilizaron telas de nylon tratadas preparadas de la misma forma que en el Ejemplo 6, excepto que se utilizaron las telas de nylon preparadas en los Ejemplos 3, 6 y 11 (Ejemplos) y AG-415 (fabricado por Asahi Glass Company, Limited).

Después, se lavaron repetidas veces las respectivas telas tratadas de la misma forma que en la prueba de durabilidad al lavado anterior y se secaron a 90°C durante 15 minutos para preparar telas de prueba. Con respecto a las telas de prueba, se llevó a cabo un análisis elemental en la superficie de la tela mediante espectrometría de rayos X. Los resultados de la medición de la concentración del elemento flúor se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

	Ej. 3	Ej. 6	Ej. 11	AG-415
Ninguna abrasión	53	52	53	56
Abrasión después del lavado	48	50	49	43
Cantidad de reducción (%)	9	4	8	23

En los Ejemplos 17 y 18 en los que se utilizó solamente el copolímero (I), aunque la repelencia a los líquidos inicial era muy alta, se deterioró sustancialmente después del lavado; la durabilidad era baja (Tablas 7 y 8). Asimismo, en los Ejemplos 19 y 20 en los que se utilizó solamente el copolímero (II), la repelencia a los líquidos y la durabilidad no se establecieron. Además, en el Ejemplo 29 en el que se utilizó el copolímero que contenía las unidades polimerizadas (a), (b) y (c) en una partícula, no se obtuvo suficiente repelencia al agua y la durabilidad era baja (Tabla 10).

Por otra parte, en los Ejemplos 25 a 28, aunque la relación entre las respectivas unidades polimerizadas contenidas en los copolímeros totales era la misma que en el Ejemplo 29, se obtuvieron una suficiente repelencia a los líquidos y durabilidad (Tabla 10). Por consiguiente, en el caso en el que los copolímeros (I) y los copolímeros (II) se mezclen como partículas separadas y se utilicen, se confirma una suficiente repelencia a los líquidos y alta durabilidad. Además, en los Ejemplos 1 a 5 y 22 a 24 en los que los copolímeros (I) y los copolímeros (II) se mezclaron como partículas separadas y se utilizaron de la misma forma, se obtuvieron suficiente repelencia a líquidos y alta durabilidad. Adicionalmente, en el caso en el que los copolímeros (I) y los copolímeros (II) se utilizan en forma de núcleo-envoltura (Ejemplos 6 a 13, 15, 16 y 21), se obtuvieron una suficiente repelencia a los líquidos y una alta durabilidad.

Además, en una película repelente a los líquidos procedente de la composición repelente de líquidos de la presente invención, el cambio en la superficie es lento y la durabilidad es alta.

Tal como se menciona anteriormente, al utilizar la composición repelente de líquidos de la presente invención que contiene el copolímero (I) y el copolímero (II), se puede formar una película repelente a los líquidos excelente en materia de repelencia a líquidos y durabilidad.

Con respecto a los aditivos respectivos utilizados en los ejemplos, se muestran en la Tabla 1 los resultados del análisis termogravimétrico. Para el análisis, se utilizó TG-DTA 2000S, fabricado por Bruker AXS K.K. Se colocaron 10 mg de un aditivo a medir en un recipiente cóncavo profundo de aluminio (\varnothing : 5,2 mm, altura: 5,1 mm) y se midió el cambio de peso en el momento de subir la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400°C a una velocidad de 10°C/minuto.

Como Ejemplo 6, se muestra en la Tabla 2 el cambio de tensión superficial dinámica dependiendo de la presencia o ausencia de un aditivo. Se llevó a cabo la medición por medio de un FACE BP=D3, fabricado por Kyowa Interface Science, Co., Ltd.

Aplicación Industrial

La composición repelente de líquidos de la presente invención tiene suficiente repelencia al agua y al aceite, durabilidad, etc., así como las funciones requeridas en la práctica. Se estima que estas propiedades se obtienen por los efectos sinérgicos de mejora de la alineación superficial del grupo R^f y de la solidificación del grupo R^f.

Utilizando el agente repelente al agua y al aceite (agente repelente de líquidos) en base a este principio, se puede formar una película de recubrimiento a una temperatura más baja, en comparación con los agentes repelentes al agua y al aceite convencionales, y la película de recubrimiento a obtener es flexible, fuerte y excelente en su propiedad de adherencia a un sustrato. Por tanto, se puede conferir repelencia al agua y al aceite a artículos sin los problemas convencionales de deterioro de propiedades tales como textura dura o decoloración de la película de recubrimiento. Además, se puede conferir suficiente repelencia al agua y al aceite a artículos que se deben obtener mediante procesamiento a una temperatura más baja que nunca. Asimismo, se puede prevenir el deterioro de las propiedades debido a la abrasión, lavado, etc. Además, la adherencia en el momento del proceso de laminado y del proceso de recubrimiento mejora notablemente en comparación con los agentes repelentes al agua y al aceite convencionales. También, debido a que los copolímeros de la presente invención tienen una solubilidad preferible a los disolventes con alcohol, disolventes lentos, fluorodisolventes con menos influencia sobre la capa de ozono tales como los hidrofluorocarbonos, etc., se pueden utilizar como disolventes, medios que son cómodos e inoocuos para el medioambiente.

Además, la composición repelente de líquidos de la presente invención se puede utilizar para tratamientos de repelencia al agua y al aceite en telas tales como ropa deportiva, abrigos, chaquetas, ropa de trabajo y uniformes, productos fibrosos tales como bolsas y materiales industriales, telas no tejidas, piedra para construcción, materiales de construcción en hormigón, etc. La composición repelente de líquidos de la presente invención también se puede utilizar como material de recubrimiento para materiales de filtración utilizados con líquidos disolventes orgánicos y sus vapores, como agente protector de superficies, agente de recubrimiento en electrónica y agente de recubrimiento antiincrustante. Además, la composición repelente de líquidos de la presente invención se puede mezclar con un polipropileno, nylon, etc., y se puede moldear a la fibra, por medio de lo cual se puede conferir la repelencia al agua y la repelencia al aceite.

REIVINDICACIONES

1. Composición repelente de líquidos que comprende un copolímero (I) y un copolímero (II), caracterizada porque

el copolímero (I) contiene del 65 al 95% en masa de una unidad polimerizada (a) y del 1 al 30% en masa de una unidad polimerizada (b) con respecto a la masa del copolímero (I);

5 el copolímero (II) contiene del 25 al 80% en masa de una unidad polimerizada (a) y del 1 al 50% en masa de una unidad polimerizada (c) con respecto a la masa del copolímero (II);

donde la relación en masa entre la unidad polimerizada (a) en el copolímero (I) con respecto al copolímero (I) es $[a_1]$, y la relación en masa de la unidad polimerizada (a) en el copolímero (II) con respecto al copolímero (II) es $[a_2]$, $[a_1] - [a_2] \geq 10$ (% másico); y

10 el copolímero (I) y el copolímero (II) están incluidos en una relación [relación en masa del copolímero (I)] / [relación en masa del copolímero (II)] = 10/90 a 95/5;

la unidad polimerizada (a): unidad polimerizada derivada de un monómero representado por $(Z_A - Y_A)_n X_A$, siempre que Z_A sea un grupo polifluoroalquilo de 6 átomos de carbono como máximo, n es 1 ó 2, siempre que cuando n es 2, dos $(Z_A - Y_A)$ pueden ser iguales o diferentes, X_A es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\Phi-CR=CH_2$ ó $-OCH=CH_2$ cuando n es 1, y $=CH(CH_2)_m CR=CH_2$, $=CH(CH_2)_m COOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_m OCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$ cuando n es 2, donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, Φ es un grupo fenileno, m es un número entero de 0 a 4, e Y_A es un grupo orgánico bivalente o un enlace simple;

15

la unidad polimerizada (b): unidad polimerizada derivada de un monómero representado por $Z_B - X_B$ siempre que Z_B sea un grupo hidrocarburo de al menos 14 átomos de carbono, y X_B es igual a X_A , y

20 la unidad polimerizada (c): unidad polimerizada derivada de un monómero que no tiene grupo polifluoroalquilo alguno y que tiene un grupo reticulable funcional.

2. Composición repelente de líquidos según la reivindicación 1, caracterizada porque el copolímero (I) y/o el copolímero (II) contiene una unidad polimerizada (d) derivada de un monómero que tiene un grupo polimerizable distinto de las unidades polimerizadas (a), (b) y (c).

25 3. Composición repelente de líquidos según la reivindicación 1 ó 2, que contiene además un agente tensioactivo (III), el cual comprende un agente tensioactivo (e1) y/o un agente tensioactivo (e2), así como un agente tensioactivo (e3):

agente tensioactivo (e1): al menos un agente tensioactivo seleccionado de entre un monoalquil polioxiálquilen éter, monoalqueniil polioxiálquilen éter, monoalcapolienil polioxiálquilen éter y monopolifluoroalquil polioxiálquilen éter;

30 agente tensioactivo (e2): agente tensioactivo no iónico que incluye un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula;

agente tensioactivo (e3): agente tensioactivo catiónico representado por la siguiente fórmula s⁷¹



35 donde R^{21} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C₁₋₂₂), un grupo alqueniilo(C₂₋₂₂), un grupo fluoroalquilo(C₁₋₉) o una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo terminal, los cuatro R^{21} pueden ser iguales o diferentes, siempre que los cuatro R^{21} no sean átomos de hidrógeno al mismo tiempo, y X^- es un contraión.

4. Método de procesamiento repelente a líquidos que comprende la utilización de la composición repelente de líquidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Artículo que tiene una película repelente a líquidos formada mediante la composición repelente de líquidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

Fig. 1

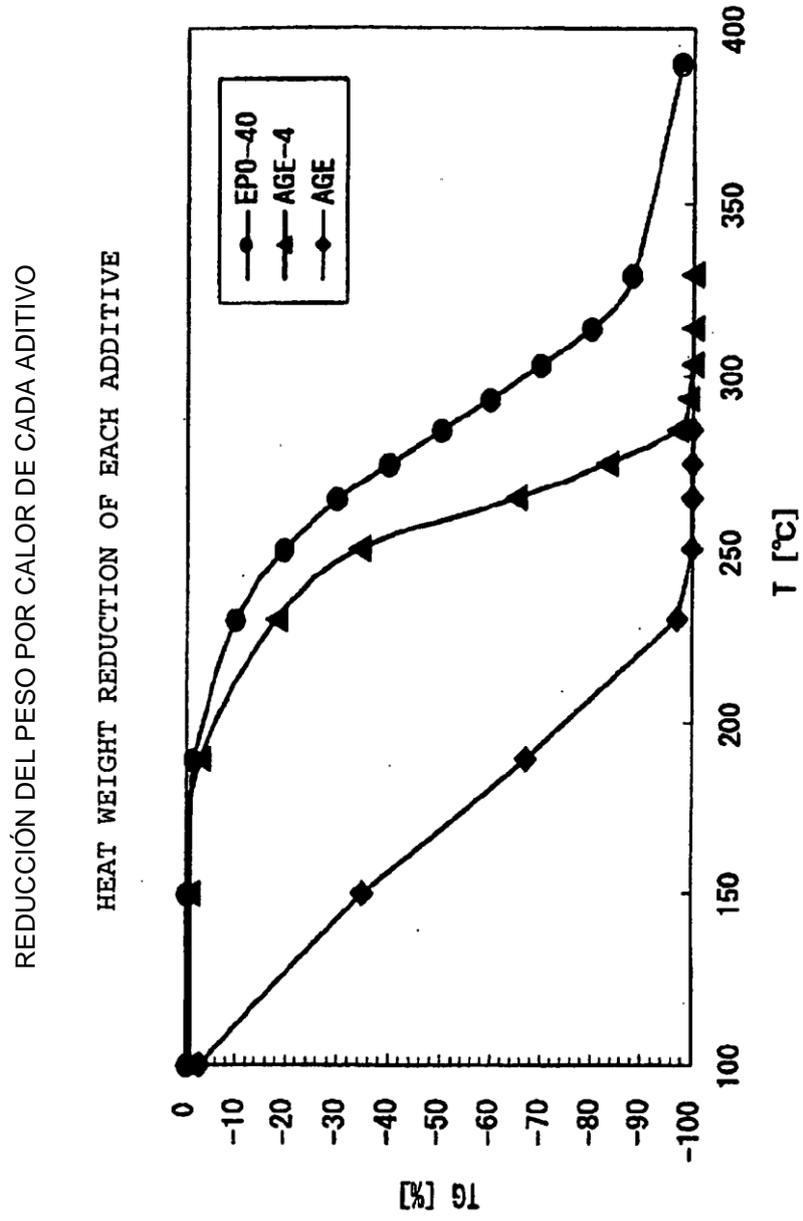


Fig. 2

