

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 352**

51 Int. Cl.:  
**C09K 3/00** (2006.01) **C09D 5/16** (2006.01)  
**C08F 2/38** (2006.01)  
**C08F 220/24** (2006.01)  
**D06M 15/277** (2006.01)  
**D06M 15/273** (2006.01)  
**D06M 16/00** (2006.01)  
**D06M 15/267** (2006.01)  
**D06M 15/285** (2006.01)  
**D06M 15/27** (2006.01)  
**C09D 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08753058 .0**  
96 Fecha de presentación: **21.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2149591**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN CON AGENTE DE IMPERMEABILIZACIÓN DE MANCHAS, MÉTODO PARA PRODUCIR LA MISMA Y ARTÍCULO PROCESADO CON LA MISMA.**

30 Prioridad:  
**30.05.2007 JP 2007143463**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.02.2012**

73 Titular/es:  
**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**  
**12-1 YURAKUCHO 1-CHOME**  
**CHIYODA-KU TOKYO 100-8405, JP**

72 Inventor/es:  
**HARA, Hiroyuki;**  
**SUGIMOTO, Shuichiro;**  
**HIRONO, Takao y**  
**MAEKAWA, Takashige**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 373 352 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 con agente de impermeabilización de manchas, método para producir la misma y artículo procesado con la misma.

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición anti-suciedad, un método para su producción y un artículo tratado con la composición anti-suciedad.

### Técnica anterior

- 10 Hasta ahora, como agentes de tratamiento para el tratamiento repelente de agua/aceite o como tratamiento anti-suciedad para prendas de ropa, se han proporcionado varias composiciones dependiendo de los fines particulares. Para la ropa de trabajo tal como prendas de ropa de trabajo, ropa blanca tal como sábanas de alquiler, etc, resulta común emplear un agente SR (de eliminación de manchas) de tipo flúor que presente por un lado repelencia de agua/aceite para evitar la formación de manchas y por otro propiedades de SR (eliminación de manchas) en el que se puede retirar fácilmente cualquier suciedad adherida por medio de limpieza o de lavado.

- 15 Por ejemplo, se ha propuesto un agente anti-suciedad de tipo flúor que contiene, como componente eficaz, un copolímero de un (met)acrilato que contiene un grupo polifluoroalquilo, un (met)acrilato que contiene una cadena de polioxialquileo y un (met)acrilato que contiene un grupo isocianato bloqueado (el siguiente documento de patente 1), un agente anti-suciedad de tipo flúor que contiene, como componente eficaz, un copolímero de un (met)acrilato que contiene un grupo polifluoroalquilo, un (met)acrilato que contiene una cadena de polioxialquileo y un (met)acrilato que contiene un grupo acetoacetilo (el siguiente documento de patente 2), etc.

- 20 Sin embargo, estos agentes anti-suciedad de tipo flúor contienen un cantidad relativamente grande de un disolvente orgánico con el fin de obtener buena aptitud de dispersión del fluorocopolímero, en el que la carga sobre el medio ambiente es importante en el momento de las aplicaciones prácticas.

- 25 Bajo estas circunstancias, el siguiente Documento de Patente 3 propone un fluorocopolímero preparado mediante copolimerización de una mezcla de monómero que comprende (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo C4-12, un (met)acrilato que contiene una cadena de polioxialquileo y (met)acrilato que tiene un grupo amino que presenta átomos de hidrógeno sustituidos por grupos alquilo. Se describe que este copolímero presenta aptitud de dispersión acuosa y es posible obtener un agente de terminación resistente al agua formado por una dispersión acuosa mediante el uso de tal copolímero.

Documento de Patente 1: Patente Japonesa N°. 3.320.491

- 30 Documento de Patente 2: Patente Japonesa N°. 3.820.694

Documento de Patente 3: Patente Japonesa N°. 2.777.040.

### Divulgación de la invención

#### Problema a resolver por parte de la invención

- 35 Sin embargo, el agente de acabado descrito en el Documento de Patente 3 anterior presenta el problema de que su propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR) resulta pobre, aunque se obtiene la aptitud de dispersión acuosa del fluorocopolímero.

- 40 Además, el grupo de polifluoroalquilo usado en el agente SR de tipo flúor convencional principalmente tiene al menos 8 átomos de carbono, pero en años recientes, desde el punto de vista de la influencia sobre el medio ambiente, se ha recomendado usar un grupo perfluoroalquilo de cadena corta que presenta menos que 8 átomos de carbono, para el compuesto que presenta un grupo perfluoroalquilo.

- 45 La presente invención se ha llevado a cabo bajo dichas circunstancias y presenta el objetivo de proporcionar una composición anti-suciedad que es una composición anti-suciedad de tipo flúor que emplea un grupo perfluoroalquilo de cadena corta y que puede prepararse en forma de dispersión acuosa que no contiene considerablemente ningún disolvente orgánico y que presenta una buena propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR), un artículo tratado con dichas composición anti-suciedad y un método para producir dicha composición anti-suciedad.

#### Medios para resolver el problema

- 50 Con el fin de resolver el problema anterior, la composición anti-suciedad de la presente invención comprende de 30 a 70 % en masa de unidades polimerizadas (a') basadas en el siguiente monómero (a), de 20 a 69 % en masa de unidades polimerizadas (b') basadas en el siguiente monómero (b) y de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c') basadas en el siguiente monómero (c), y que presenta grupos aniónicos en sus terminales de cadena principales:

Monómero a: un compuesto representado por medio de  $F(CF_2)_s YOCOR=CH_2$ , en el que s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-3}$  o un átomo de halógeno e Y es un grupo alquileo  $C_{1-10}$ .

5 Monómero (b): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CR^1-COO-(R^2O)_q-R^3$ , en el que  $R^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^2$  es un grupo alquileo  $C_{2-4}$ ,  $R^3$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-8}$ , un grupo (met)acrililo o un grupo glucídilo, q es un número entero de 1 a 140, y cuando q se encuentra entre 2 y 140, la pluralidad de  $-(R^2O)-$  presente en una molécula puede ser igual o diferente uno de otro,

10 Monómero (c): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CA^4-M-Q-NR^5R^6$  o  $CH_2=CR^4-M-Q-N(O)R^5R^6$ , en la que  $R^4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es  $-COO-$  o  $-CONH-$ , Q es un grupo alquileo  $C_{2-4}$  o un grupo alquileo  $C_{2-3}$  que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, cada uno de  $R^5$  y  $R^6$ , que son independientes unos de otros, es un grupo bencilo, un grupo alquilo  $C_{1-8}$  o un grupo alquilo  $C_{2-3}$  que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, o  $R^5$ ,  $R^6$  y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o  $R^5$ ,  $R^6$ , el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.

Además, la presente invención proporciona un artículo tratado con la composición anti-suciedad de la presente invención.

Además, el método para producir la composición anti-suciedad de la presente invención comprende la etapa de polimerizar una mezcla de monómero que comprende de 30 a 70 % en masa del monómero anterior (a), de 20 a 69 % en masa del monómero anterior (b) y de 1 a 10 % en masa del monómero anterior (c), en presencia de un iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico.

#### Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una composición anti-suciedad que comprende, como componente eficaz, un fluorocopolímero que tiene un grupo perfluoroalquilo  $C_{1-6}$  y que se puede preparar en forma de una dispersión acuosa que no contiene considerablemente ningún disolvente orgánico y que presenta propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR), y un artículo tratado con dicha composición anti-suciedad.

Además, de acuerdo con el método para producir la composición anti-suciedad de la presente invención, es posible obtener una composición anti-suciedad que comprende, como componente eficaz, un fluorocopolímero que tiene un grupo alquilo perfluoroalquilo  $C_{1-6}$  y que se puede preparar en forma de una dispersión acuosa que no contiene considerablemente ningún disolvente orgánico y que presenta una buena propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR).

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

El fluorocopolímero presente en la composición anti-suciedad de la presente invención comprende al menos unidades polimerizadas (a') basadas en el monómero (a), unidades polimerizadas (b') basadas en el monómero (b) y unidades polimerizadas (c') basadas en el monómero (c). Además, puede contener unidades polimerizadas (d') basadas en el monómero (d).

#### <MONÓMERO (a)>

Las unidades polimerizadas (a') son unidades polimerizadas formadas mediante escisión de un doble enlace etilénico en el monómero (a).

El monómero (a) es un compuesto representado por medio de  $F(CF_2)_s Y-OCOCR-CH_2$ . En la fórmula, s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-3}$  o un átomo de halógeno e Y es un grupo alquileo- $C_{1-10}$ .

El grupo perfluoroalquilo representado por medio de  $F(CF_2)_s$  es preferentemente  $F(CF_2)_{2-}$ ,  $F(CF_2)_{3-}$ ,  $F(CF_2)_{4-}$ ,  $F(CF_2)_{5-}$  ó  $F(CF_2)_{6-}$ . Entre ellos, se prefiere más  $F(CF_2)_{4-}$  o  $F(CF_2)_{6-}$ .

Preferentemente, el grupo alquileo como Y es  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_{11}$  o  $-CH_2CH_2CH(CH_3)$ , más preferentemente  $-CH_2-CH_2-$ .

El átomo de halógeno como R es preferentemente un átomo de flúor o un átomo de cloro. R es más preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de cloro.

50 El monómero (a) es preferentemente (met)acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctilo ( $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(=CH_2)$  o  $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ ), (met)acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexilo ( $C_4F_9C_2H_4OCOC(=CH_2)$  o  $C_4F_9C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ ) o  $\alpha$ -cloroacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo ( $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(Cl)-CH_2$ ).

Como monómero (a), se puede usar un tipo solo o dos o más tipos en combinación.

<MONÓMERO (b)>

Las unidades polimerizadas (b') son unidades polimerizadas formadas mediante escisión de un doble enlace etilénico en el monómero (b).

- 5 El monómero (b) es un compuesto representado por medio de  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}(\text{R}^2\text{O})_q-\text{R}^3$ . En la fórmula,  $\text{R}^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $\text{R}^2$  es un grupo alquileo- $\text{C}_{2-4}$ ,  $\text{R}^3$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , un grupo (met)acrililo o un grupo glucidilo, y q es un número entero de 1 a 140. Cuando q es de 2 a 140, un pluralidad de  $-(\text{R}^2\text{O})-$  presente en una molécula puede ser igual o diferente uno de otro. Preferentemente,  $\text{R}^1$  es un grupo metilo, q es preferentemente un número entero de 4 a 137.
- 10 En la cadena de óxido de alquileo representada por medio de  $-(\text{R}^2\text{O})_q-$ , en caso de que estén presentes al menos dos tipos de unidades repetidas  $-(\text{R}^2\text{O})-$  diferentes en el número de átomos de carbono del grupo alquileo ( $\text{R}^2$ ), la configuración de las unidades repetidas puede ser de bloque o aleatoria.

Como monómero (b), se puede usar un tipo solo, o dos o más tipos en combinación. Como monómero (b), es preferible usar al menos dos monómeros (b) diferentes en  $\text{R}^2$  en combinación. Es particularmente preferido usar el monómero (b) que tiene  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$  y el monómero (b) que tiene  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ , como  $-(\text{R}^2\text{O})-$ , en combinación.

- 15 De otro modo, se pueden usar al menos dos monómeros (b) diferentes tanto en  $\text{R}^2$  como en  $\text{R}^3$ , o se puede usar al menos dos monómeros (b) diferentes en  $\text{R}^3$  en combinación.

En caso de usar tres o más monómeros (b), uno de ellos es preferentemente uno en el que  $\text{R}^3$  es un grupo (met)acrililo o un grupo glucidilo, desde el punto de vista de la propiedad de adhesivo y de durabilidad.

- 20 Preferentemente, el monómero (b) es mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de óxido de metoxipolietileno, mono(met)acrilato de óxido de metoxipropileno, mono(met)acrilato de óxido de etoxipolietileno, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno-óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno-óxido de tetrametileno), mono(met)acrilato de óxido de propileno-óxido de polibutileno, mono(met)acrilato de octoxipoli(óxido de etileno-óxido de propileno), di(met)acrilato de óxido de polietileno, di(met)acrilato de óxido de polipropileno, di(met)acrilato de óxido de politetrametileno, di(met)acrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno), di(met)acrilato de poli(óxido de propileno-óxido de tetraetileno), di(met)acrilato de poli(óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno) o (met)acrilato de éter de poli(óxido de etileno-óxido de propileno)glucidilo.
- 25
- 30 En caso de usar al menos dos monómeros (b) en combinación, se prefiere más una combinación de monometacrilato de óxido de metoxipolietileno y monometacrilato de óxido de polipropileno, o una combinación de monometacrilato de óxido de metoxipolietileno y monometacrilato de octoxipoli(óxido de etileno-óxido de propileno).

En caso de usar al menos dos monómeros (b) en combinación, es preferible usar, además de los dos tipos anteriores, dimetacrilato de óxido de polietileno o dimetacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno) o metacrilato de éter de poli(óxido de etileno-óxido de propileno)glucidilo, en combinación.

- 35

<MONÓMERO (c)>

Las unidades polimerizadas (c') son unidades polimerizadas formadas mediante escisión de un doble enlace etilénico en el monómero (c).

El monómero (c) es un compuesto representado por medio de  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{M}-\text{Q}-\text{NR}^5\text{R}^6$  o  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{M}-\text{Q}-\text{N}(\text{O})\text{R}^5\text{R}^6$ .

- 40 En las fórmulas,  $\text{R}^4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es  $-\text{COO}-$  o  $-\text{CONH}-$ , Q es un grupo alquileo  $\text{C}_{2-4}$  o un grupo alquileo  $\text{C}_{2-3}$  que tiene parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno sustituidos por átomos de hidroxilo, y cada uno de  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$ , que son independientes unos de otros, es un grupo bencilo, un grupo alquilo  $\text{C}_{1-8}$  o un grupo alquilo  $\text{C}_{2-3}$  que tiene parte de los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo.  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.
- 45

Preferentemente, Q es un grupo alquileo  $\text{C}_{2-3}$ , y cada uno de  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  es preferentemente un grupo  $\text{C}_{1-2}$ . Preferentemente, M es  $-\text{COO}-$  (enlace éster).

Preferentemente, el monómero (c) es (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-diisopropilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilamida, N-(met)acriloilmorfolina, N-(met)acriloilpiperidina, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoóxidoetilo o (met)acrilato de N,N-dietilaminoóxidoetilo. Entre ellos, se prefiere más metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil metacrilamida o metacrilato de N,N-dietilaminoetilo.

- 50

Como monómero (c), se puede usar un tipos solo, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

<MONÓMERO (d)>

Las unidades polimerizadas (d') son unidades polimerizadas formadas mediante escisión de un doble enlace en un grupo insaturado polimerizable del monómero (d).

5 El monómero (d) es un monómero que es copolimerizable con los monómeros (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional susceptible de reticulación que se escoge entre el grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo N-metilol y un grupo N-alcoximetilo y que no presenta un grupo polifluoroalquilo. Uno que pertenece al monómero (b), no pertenece al monómero (d).

10 Preferentemente, el monómero (d) es un derivado de un (met)acrilato o un derivado de un compuesto de vinilo.

Como monómero (d), se pueden mencionar preferentemente los siguientes compuestos.

(1) Compuesto que presenta un grupo isocianato: (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo o (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

15 (2) Compuesto que presenta un grupo isocianato bloqueado: un aducto de 2-butanooxima de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 2-butanooxima de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 2-butanooxima de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3-metilpirazol de 4-isocianatobutilo o un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

20 (3) Compuesto que tiene un enlace de uretano. Isocianurato de trialilo, un aducto de diisocianato de tolueno de acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxiopropilo, un aducto de diisocianato de hexametileno de acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxiopropilo o un aducto de diisocianato de hexametileno de triacrilato de pentaeritritol.

25 (4) Compuesto que tiene un grupo alcoxisililo: Un compuesto representado por  $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{D}}-\text{D}-\text{E}-\text{SiR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{A}^{\text{c}}$  (en el que D es  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{COO}-$  o un enlace sencillo, E es un grupo alquileo  $\text{C}_{1-4}$ , cada uno de  $\text{R}^{\text{a}}$ ,  $\text{R}^{\text{b}}$  y  $\text{R}^{\text{c}}$ , que son independientes unos de otros, es un grupo alquilo  $\text{C}_{1-6}$  o un grupo alcoxi  $\text{C}_{1-6}$  y  $\text{R}^{\text{D}}$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo).

Ejemplos específicos incluyen 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildimetoximetilsilano, 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiletoxiethylsilano, viniltrimetoxisilano, etc.

(5) Compuesto que tiene un grupo epoxi: (met)acrilato de glucidilo.

35 (6) Compuesto que tiene un grupo N-metilol o un grupo N-alcoximetilo: N-metilol (met)acrilamida, N-metoximetil (met)acrilamida, N-etoximetil (met)acrilamida o N-butoximetil (met)acrilamida.

Entre ellos, preferentemente el polímero (d) es el anterior (2), es decir, un compuesto que presenta un grupo isocianato bloqueado, en particular preferentemente un aducto de 3,5-dimetilpirazol de metacrilato de 2-isocianatoetilo.

Como monómero (d), se puede usar un tipo solo, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

40 <OTROS MONÓMEROS>

En la presente invención, el fluorocopolímero puede contener además unidades polimerizadas basadas en monómeros (que pueden estar referidas a otros monómeros) que son copolimerizables con los monómeros (a), (b) y (c) y que no pertenecen a ninguno de los monómeros (a) a (d), con el fin de mejorar las propiedades físicas tales como adhesión o propiedad adhesiva del fluorocopolímero sobre el sustrato, durabilidad frente a fricción, etc.

45 Ejemplos de dichos otros monómeros incluyen etileno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutanoato de vinilo, isodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, éter de cetilo y vinilo, éter de dodecilo y vinilo, éter de isobutilo y vinilo, éter de etilo y vinilo, éter de 2-cloroetilo y vinilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida modificada con metilol, alquil vinil cetona, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de bencilo, un (met)acrilato que tiene un polisiloxano, acetato de alilo, N-vinilcarbazol, maleimida, N-metilmaleimida, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, mono(met)acrilato de glicerol, (met)acrilato de hidroxipropilo, un aducto de metacrilato de 2-hidroxietilo y  $\epsilon$ -caprolactona, óxido de propileno y

di(met)acrilato de éter de diglucídilo, di(met)acrilato de éter de diglucídilo de óxido de tripropileno, di(met)acrilato de éter de diglucídilo de glicerol, etc.

5 Entre ellos, desde el punto de vista de la eficacia en cuanto a la mejora de la propiedad de formación de película o durabilidad de la composición anti-suciedad, se prefiere cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, un aducto de metacrilato de 2-hidroxietilo y  $\epsilon$ -caprolactona o di(met)acrilato de éter de diglucídilo de glicerol.

#### <GRUPOS ANIÓNICOS>

10 El fluorocopolímero de la presente invención presenta grupos aniónicos como sus propios terminales de cadena principal. En la presente invención, la cadena principal del fluorocopolímero significa una cadena atómica formada mediante escisión de un doble enlace de un grupo insaturado polimerizable o un doble enlace etilénico de un monómero. Preferentemente, la cadena principal es una cadena de átomo de carbono (que puede contener un átomo de oxígeno de enlace etérico).

15 En la presente invención, el fluorocopolímero presenta grupos aniónicos en al menos parte de sus terminales de cadena principal. Con el fin de obtener los efectos de la presente invención de manera suficiente, preferentemente la cantidad de grupos aniónicos presentes en el fluorocopolímero es de al menos 0,1 % masa, más preferentemente de al menos 0,3 % en masa, por cada 100 % en masa de fluorocopolímero. Además, desde el punto de vista del balance iónico con el monómero (c), preferentemente la cantidad de dichos grupos aniónicos es como máximo de 3,0 % en masa, más preferentemente como máximo de 2,0 % en masa.

20 En la presente invención, los grupos aniónicos son grupos capaces de ser ionizados en agua para formar aniones, y de manera específica, preferentemente son al menos un tipo de grupos ácidos escogidos entre el grupo que consiste en grupos carboxi, grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido crónico, grupos de ácido nítrico y grupos de ácido mangánico. Los grupos carboxi son particularmente preferidos. Estos grupos ácidos pueden estar en forma de sus sales o de sus ésteres. Dos o más tipos de grupos aniónicos pueden estar presentes en una molécula del fluorocopolímero.

25 El método para introducir grupos aniónicos en los terminales de cadena principal del fluorocopolímero no se encuentra particularmente limitado. Un método conveniente puede ser un método para usar un iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico, en el momento de copolimerizar los monómeros. El grupo aniónico presente en dicho iniciador de polimerización y/o agente de transferencia de cadena es preferentemente un grupo carboxi (que puede estar en forma de sal o de éster) que es débilmente ácido, desde el punto de vista de la acidez.

30 El iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico es preferentemente un compuesto azo que tiene un grupo carboxi tal como 4,4'-azobis(ácido-4-cianoaléxico), peróxido de ácido disuccínico o un persulfato. Entre ellos, un compuesto azo que tiene un grupo carboxi es más preferido, y un compuesto 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) es particularmente preferido. El agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico es preferentemente ácido 3,3'-ditio-dipropiónico, ácido tiomálico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tioglucólico y similares. Entre ellos, el ácido 3-mercaptopropiónico que tiene un grupo carboxi es más preferido.

#### <FLUOROCOPOLÍMERO>

40 (1) En el caso en el que el fluorocopolímero presenta unidades polimerizadas (a'), (b') y (c') y no presenta unidades copolimerizadas (d'), basado en 100 % en masa del fluorocopolímero completo, las unidades polimerizadas (a') son de 30 a 70 % en masa, preferentemente de 40 a 65 % en masa, las unidades polimerizadas (b') son de 20 a 69 % en masa, preferentemente de 30 a 40 % en masa, y las unidades polimerizadas (c') son de 1 a 10 % en masa, preferentemente de 2 a 6 % en masa. En el caso en el que también se usen otros monómeros, preferentemente la proporción de unidades polimerizadas basadas en los citados otros monómeros es como máximo de 20 % en masa, más preferentemente de como máximo 10 % en masa.

Dentro del intervalo anterior, se puede conseguir un artículo tratado con la composición anti-suciedad de la presente invención, que presente al mismo tiempo un buen equilibrio de buena repelencia agua/aceite, buena propiedad anti-suciedad y buena durabilidad frente al lavado.

50 En la presente invención, las proporciones de las respectivas unidades polimerizadas son valores que se obtienen a partir de las cantidades cargadas de los respectivos monómeros, sobre la consideración de que la masa de las unidades polimerizadas procedente del iniciador de polimerización y del agente de transferencia de cadena en el fluorocopolímero es 0 (cero).

55 Además, en el caso de producir el fluorocopolímero mediante el uso de un iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico, la cantidad de iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico está preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 1,8 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar en la reacción de polimerización, y la

cantidad del agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico está preferentemente dentro del intervalo de 0 a 1,5 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar en la reacción de polimerización.

5 (2) En el caso en el que el fluorocopolímero presenta unidades polimerizadas (a'), (b') y (c') y (d'), basado en 100 % en masa del fluorocopolímero completo, las unidades polimerizadas (a') son de 30 a 70 % en masa, preferentemente de 40 a 65 % en masa, las unidades polimerizadas (b') son de 20 a 68 % en masa, preferentemente de 30 a 40 % en masa, las unidades polimerizadas (c') son de 2 a 10 % en masa, preferentemente de 2 a 6 % en masa y las unidades polimerizadas (d') son de 1 a 5 % en masa, preferentemente de 1 a 4 % en masa. En el caso en el que también se usen otros monómeros, 10 preferentemente la proporción de unidades polimerizadas basadas en los citados otros monómeros es como máximo de 20 % en masa, más preferentemente de como máximo 10 % en masa.

Incorporando las unidades polimerizadas (d') al fluorocopolímero, en un artículo tratado con la composición anti-suciedad de la presente invención, se pueden mantener los efectos de forma fácil y se puede mejorar la durabilidad. Además, la repelencia de agua/aceite y la propiedad de anti-suciedad pueden ser mejores.

15 Además, en el caso en el que el fluorocopolímero se produce mediante el uso de un iniciador de polimerización que presenta un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico, la cantidad de iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico está preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 1,8 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar para la reacción de polimerización, y la cantidad del agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico se encuentra 20 preferentemente dentro del intervalo de 0 a 1,5 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar en la reacción de polimerización.

Preferentemente, la combinación preferida de los monómeros (a), (b) y (c), el iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena a usar para la copolimerización es una tal que:

25 El monómero (a) sea al menos un miembro que se escoge entre (met)acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo, (met)acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexilo y  $\alpha$ -cloroacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo, el monómero (b) es una combinación de monometacrilato de óxido de metoxipoli(etileno) y monometacrilato de óxido de polipropileno o una combinación de monometacrilato de óxido de metoxipoli(etileno) y monometacrilato de octoxipoli(óxido de etileno-óxido de propileno), o una combinación que tiene al menos un miembro que se escoge entre dimetacrilato de poli(óxido de etileno), dimetacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno) y metacrilato de éter de poli(óxido de etileno-óxido de propileno)glucidilo añadido posteriormente a la combinación de monómeros (b) anterior,

30 el monómero (c) es al menos un miembros que se escoge entre metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil metacrilamida y metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, y

35 el iniciador de polimerización es 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) y el agente de transferencia de cadena es ácido 3-mercaptopropiónico.

40 El peso molecular medio en masa (Mw) del fluorocopolímero es preferentemente de 5.000 a 100.000, más preferentemente de 10.000 a 50.000. Cuando el peso molecular medio en masa es al menos el valor límite inferior del intervalo anterior, la durabilidad y la repelencia de aceite resulta excelente, y cuando se encuentra en la parte más superior del valor límite superior, la propiedad de formación de película y la estabilidad del líquido resultan excelentes.

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular medio en masa del fluorocopolímero es un peso molecular calculado como el poliestireno obtenido por medio de la medición mediante cromatografía de permeabilidad de gel usando una curva de calibración preparada mediante el uso de una muestra de poliestireno estándar.

#### 45 <MÉTODO PARA PRODUCIR EL FLUOROCOPOLÍMERO>

El fluorocopolímero de la presente invención se puede obtener llevando a cabo la reacción de polimerización de los monómeros en un disolvente de polimerización usando un método conocido. Es decir, el fluorocopolímero se obtiene por medio de una etapa de introducción de un disolvente de polimerización y una mezcla de monómero que comprende al menos monómeros (a), (b) y (c) en el interior de un reactor y posteriormente adición de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, etc, según requiera el caso, seguido de una reacción de copolimerización. Llevando a cabo dicha reacción de copolimerización en presencia de un iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico, es posible obtener un fluorocopolímero que tiene grupos aniónicos como sus terminales de cadena principal.

55 El disolvente de polimerización no se encuentra particularmente limitado, y puede, por ejemplo, ser una cetona tal como acetona, etil metil cetona o isobutil metil cetona; un alcohol tal como metanol o alcohol 2-propílico, un éster tal como acetato de etilo o acetato de butilo; un éter tal como éter diisopropílico, tetrahidrofurano o dioxina; y éter de

glicol o su derivado, tal como un éter etílico o un éter metílico de etilen glicol, propilen glicol o dipropilen glicol; un hidrocarburo alifático; un hidrocarburo aromático; un hidrocarburo halogenado tal como percloroetileno, tricloro-1,1,1-etano, triclorotrifluoroetano o dicloropentafluoropropano; dimetilformamida; N-metil-2-pirrolidona; butiroacetona; o dimetilsulfóxido (DMSO).

- 5 En la reacción de polimerización para obtener el fluorocopolímero, preferentemente la concentración de monómeros en todas las materias primas cargadas (incluyendo el disolvente de polimerización) está dentro del intervalo de 5 a 60 % en masa, más preferentemente dentro del intervalo de 10 a 40 % en masa.

- 10 En la reacción de polimerización para obtener el fluorocopolímero, es preferible emplear un iniciador de polimerización. Como iniciador de polimerización, se puede usar el iniciador de polimerización anteriormente mencionado que tiene un grupo aniónico, o se puede usar un iniciador de polimerización que no tiene un grupo aniónico, o se pueden usar ambos en combinación.

El iniciador de polimerización que no tiene grupo aniónico puede ser, por ejemplo, un peróxido tal como peróxido de bencilo, peróxido de laurilo, peróxido de succinilo o perpivalato de terc-butilo; o un compuesto azo que tiene un grupo aniónico.

- 15 El compuesto azo que no tiene grupo aniónico puede ser, por ejemplo, 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo, dimetil-2,2'-azobis isobutirato, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis-(2-ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-acetoxi-1-feniletano) o dimetilazobisisobutirato.

- 20 Es preferible emplear un agente de transferencia de cadena en la reacción de polimerización para ajustar el grado de polimerización (peso molecular) del fluorocopolímero. Usando dicho agente de transferencia de cadena, existe también el efecto de que se puede incrementar la concentración de los monómeros en el disolvente. Como agente de transferencia de cadena, se puede usar el agente de transferencia de cadena mencionado anteriormente que tiene un grupo aniónico, o se puede usar un agente de transferencia de cadena que no tiene grupo aniónico o se pueden usar ambos en combinación.

- 25 Por ejemplo, preferentemente, el agente de transferencia de cadena que no tiene grupo aniónico puede ser un alquilmercaptano tal como terc-dodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano o estearil mercaptano; aminoetanotiol, mercaptoetanol, 2,4-difenil-4-metil-1-pentano o tetracloruro de carbono.

- 30 Preferentemente, la cantidad total de iniciador de polimerización está dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar para la reacción de polimerización. Preferentemente, la cantidad total de agente de transferencia de cadena está dentro del intervalo de 0 a 2 partes en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de los monómeros a usar para la reacción de polimerización.

La cantidad de iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o el agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico se ajusta de manera que una cantidad preferida de grupos aniónicos se encuentre presente en el fluorocopolímero anterior.

- 35 Preferentemente, la temperatura de reacción durante la reacción de polimerización se encuentra dentro del intervalo de temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Con vistas a usar eficazmente el iniciador de polimerización, es al menos la temperatura de vida media del iniciador de polimerización, más preferentemente de 30 a 90 °C.

- 40 Preferentemente, la composición anti-suciedad de la presente invención contiene el fluorocopolímero anterior y un medio acuoso, en el que el contenido de disolvente orgánico volátil es como máximo de 1 % en masa.

- 45 Se puede añadir un medio acuoso después de la reacción de polimerización, y se puede llevar a cabo un tratamiento para retirar el disolvente de polimerización según requiera el caso, para obtener la composición que tiene el fluorocopolímero disperso en el medio acuoso, en el que el contenido del disolvente orgánico volátil es como máximo de 1 % en masa. La retirada del disolvente de polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, mediante tratamiento separador (volatilización).

El medio acuoso puede ser un líquido que contiene agua, en el que el contenido de disolvente orgánico es como máximo de 1 % en masa, y de manera específica es preferible que sea agua o una mezcla azeotrópica que contiene agua.

- 50 En la presente invención, el disolvente orgánico volátil de la composición anti-suciedad significa un disolvente orgánico que se evapora, cuando se la composición anti-suciedad se almacena a temperatura ambiente, y de manera específica, es un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de como máximo 100 °C a  $1 \times 10^5$  Pa (en lo sucesivo denominado simplemente "punto de ebullición"). En el presente documento, el disolvente que forma una mezcla azeotrópica con agua no se encuentra incluido en el disolvente orgánico volátil.

En la composición anti-suciedad tal que una fluorocopolímero se encuentra disperso en el medio acuoso, el

contenido de disolvente orgánico volátil puede ser como máximo de 1 % en masa y del modo más preferible de cero.

En el caso en el que el fluorocopolímero se encuentre disperso en el medio acuoso, como disolvente de polimerización, es preferible emplear un disolvente que tenga un punto de ebullición relativamente bajo (por ejemplo, un punto de ebullición de como máximo 80 °C) o un disolvente que tenga una composición azeotrópica con agua, entre los disolventes de polimerización mencionados anteriormente, ya que la eficacia de operación del tratamiento tras la reacción de polimerización es buena. Como ejemplo de disolvente que presenta un punto de ebullición relativamente bajo, se puede mencionar acetona o metanol. El disolvente que tiene una composición azeotrópica con agua puede ser, por ejemplo, etil metil cetona, isobutil metil cetona, alcohol 2-isopropílico, monometil éter de propilenglicol o monometil éter de dipropilenglicol. Acetona es más preferida.

En la presente invención, es preferible que tras obtener el fluorocopolímero mediante la reacción de polimerización de los monómeros, se convierten los grupos amino del copolímero en sales de amina, de manera que se mejora la aptitud de dispersión del copolímero en el medio acuoso.

Para la conversión de las sales de amina, es preferible usar un ácido o similar, y es más preferible emplear un ácido que tenga una constante de disociación o constante de disociación principal de al menos  $10^{-5}$ . Por ejemplo, el ácido puede ser preferentemente ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfónico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico o ácido láctico, más preferentemente ácido acético.

De lo contrario, en lugar de convertir grupos amino del fluorocopolímero en sales de amina usando un ácido, los grupos amino se pueden convertir en sal de amonio cuaternaria (conversión en sal cuaternaria) usando yoduro de metilo, yoduro de etilo, ácido dimetilsulfúrico, ácido dietilsulfúrico, cloruro de bencilo, ácido tritil fosfórico, ácido p-toluensulfónico o similares.

#### <COMPOSICIÓN ANTI-SUCIEDAD>

En la composición anti-suciedad tal que el fluorocopolímero se encuentra disperso en un medio acuoso, preferentemente la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero es de 1 a 50 % en masa, más preferentemente de 10 a 30 % en masa.

Además, en el caso en el que la composición anti-suciedad de la presente invención se aplique al tratamiento del sustrato, se puede escoger de forma apropiada la concentración del contenido de sólidos dependiendo del sustrato, método de tratamiento, etc. Por ejemplo, es preferentemente de 0,05 a 10 % en masa, más preferentemente de 0,1 a 5 % en masa.

Preferentemente, la composición anti-suciedad de la presente invención puede contener un agente de reticulación y/o catalizador para mejorar la adhesión al sustrato mediante la formación de una red con el sustrato, en una cantidad de 0,3 a 1 % en masa en la composición anti-suciedad en el momento de la aplicación del tratamiento actual del sustrato.

Como tal agente de reticulación, se puede usar de forma apropiada un agente de reticulación conocido. De manera específica, puede ser, por ejemplo, urea o un condensado o un condensado preliminar de formaldehído de melamina, un metilol-dihidroxietileno-urea o uno de sus derivados, metilol-etileno-urea, metilol-propileno-urea, metilol-triazona, un condensado de diciandiamida-formaldehído, metilol-carbamato, metilol-(met)acrilamida, uno de sus polímeros, divinilsulfona, poliamida o su derivado de catión, un derivado epoxi de por ejemplo diglucidil glicerol, un derivado de haluro tal como cloruro de (epoxi-2,3-propil)trimetilamonio o cloruro de N-metil-N-(epoxi-2,3-propil)morfolinio, una sal de piridinio de éter clorometílico de etilenglicol, una resina de poliamina-poliámida-epiclorhidrina o un poli(alcohol vinílico).

Preferentemente, el catalizador anterior puede ser cloruro de amonio o una sal de alcanolamina.

La composición anti-suciedad de la presente invención puede contener varios aditivos. Dichos aditivos, por ejemplo, pueden ser un agente repelente de agua/aceite de tipo flúor no incluido en el alcance del fluorocopolímero de la presente invención, un mezclador de polímero de tipo no fluorado, un agente de penetración, un agente desespumante, un auxiliar de formación de película, un insecticida, un retardador de llama, un agente antiestático, un agente anti-grasa, un suavizante, etc.

#### <ARTÍCULO TRATADO>

El artículo tratado de la presente invención es uno que tiene la composición anti-suciedad aplicada sobre el sustrato.

El sustrato no se encuentra particularmente limitado y, por ejemplo, puede ser fibra, tejido de fibra, tejido tricotado, tejido no plano, vidrio, papel, madera, cuero, cuero artificial, piel, asbestos, ladrillos, cemento, materiales cerámicos, metal u óxido de metal, productos cerámicos, plásticos, etc. Entre ellos, fibra, tejido de fibra, tejido tricotado y tejido no plano son las más preferidos. Ejemplos de fibra incluyen fibra natural animal o de plantas tal como algodón, cáñamo, lana o seda, fibra sintética tal como poliamida, poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), poli(cloruro de vinilo) o polipropileno, una fibra semi-sintética tal como rayón o acetato, una fibra inorgánica tal como fibra de vidrio y

sus fibras mixtas.

El método para aplicar la composición anti-suciedad al sustrato no se encuentra particularmente limitado con tal de que sea un método capaz de unir la composición anti-suciedad al sustrato. Por ejemplo, se prefiere un método que comprende aplicarlo sobre la superficie de un sustrato por medio de un método de revestimiento conocido tal como impregnación, inmersión, pulverización, cepillado, relleno, revestimiento con prensa encoladora o revestimiento con rodillo, seguido de secado. El secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o bajo calentamiento, y preferentemente se lleva a cabo bajo calentamiento. En el caso del calentamiento, la temperatura se encuentra en un valor de 40 a 200 °C. Además, en el caso en el que la composición anti-suciedad contenga un agente de reticulación, es preferible llevar a cabo el endurecimiento mediante calor a una temperatura de al menos la temperatura de reticulación del agente de reticulación, según lo requiera el caso.

En el artículo tratado obtenido de este modo, la película de revestimiento formada por la composición anti-suciedad de la presente invención se une a la superficie del sustrato, y preferentemente, la superficie del sustrato se cubre con dicha película de revestimiento.

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una composición anti-suciedad que presenta buena aptitud de dispersión acuosa y buena propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR) que suele resultar difícil de obtener de forma simultánea. Es decir, la composición anti-suciedad de la presente invención presenta una buena aptitud de dispersión acuosa, y al mismo tiempo, un artículo tratado que tiene un sustrato tratado con la composición anti-suciedad de la presente invención, presenta una buena propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR). La razón para dicha mejora no se comprende de forma clara, pero existe una contribución considerable al hecho de que el fluorocopolímero de la presente invención presente unidades polimerizadas (c') que tienen un grupo amino y presente grupos aniónicos como sus terminales de cadena principal, y el grupo perfluoroalquilo sea una cadena corta. En particular, cuando se introducen las unidades polimerizadas (c') que tienen un grupo amino en el fluorocopolímero, aunque se mejore la aptitud de dispersión acuosa del fluorocopolímero, el grupo amino es catiónico y es susceptible de adsorber el componente de suciedad, por lo que la propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR) se puede ver deteriorada. Mientras tanto, en la presente invención, mediante la introducción de grupos aniónicos en los terminales de la cadena principal del fluorocopolímero que tiene grupos amino, se puede evitar la adsorción de dicho componente de suciedad, por lo que se considera posible mejorar la propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR).

De acuerdo con la presente invención, el grupo perfluoroalquilo presente en el fluorocopolímero presenta una cadena corta que tiene como máximo 6 átomos de carbono, y dicho fluorocopolímero se puede dispersar en un medio acuoso para obtener una composición anti-suciedad que contiene poco o nada de disolvente orgánico volátil. Por consiguiente, es posible preparar una composición anti-suciedad respetuosa con el medio ambiente.

Además, en la composición anti-suciedad de la presente invención, el monómero (a) que tiene grupos RF que tienen como máximo 6 átomos de carbono se usa como materia prima, por lo que es posible llevar el contenido de ácido perfluoroacético (PFOA), ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y de los precursores o de sus análogos (es decir, el contenido en un caso en el que la concentración de contenido de sólidos de la composición anti-suciedad es de 20 % en masa) hasta un valor no mayor que el límite de detección como valor analítico de LC/MS/MS, por medio del método descrito en la solicitud de patente japonesa N°. 2007-333564.

### Ejemplos

Ahora, se describe la presente invención con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se encuentra restringida a dichos Ejemplos. A continuación, "%" significa "% en masa" a menos que se especifique lo contrario. En la presente memoria descriptiva, "EO" representa "-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-" y "PO" representa "-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-".

La evaluación de las diferentes propiedades se llevó a cabo por medio de los siguientes métodos.

[PREPARACIÓN DE PRENDA DE ROPA DE ENSAYO: MÉTODO DE TRATAMIENTO DE PRENDA DE ROPA DE SUSTRATO]

Se sumergió una prenda de ropa de sustrato (prenda de ropa no tratada) en 150 g de un líquido de tratamiento obtenido en cada uno de los Ejemplos siguientes, y se comprimió en una calandria hasta una extracción de agua de 80 a 90 %. Posteriormente, se secó a 110 °C durante 90 segundos y posteriormente se sometió a tratamiento térmico de endurecimiento a 170 °C durante 60 segundos para obtener una prenda de ropa de ensayo.

Como prenda de ropa de sustrato (prenda de ropa no tratada), se usó una prenda de ropa tropical (en lo sucesivo denominada PET) preparada a partir de poliéster no teñido.

[MÉTODO PARA LA EVALUACIÓN DE LA REPELENCIA DE ACEITE: GRADOS DE REPELENCIA DE ACEITE (OR)]

Con respecto a la prenda de ropa de ensayo preparada por medio del método anterior, se evaluó la repelencia de

5 aceite de acuerdo con estándares AATCC- método TM118 y mostrada por los grados de repelencia que se identifican en la Tabla 1. Los grados de repelencia de aceite están basados en la aptitud de humectación de la prenda de ropa, de los ocho tipos de disolventes de hidrocarburo (líquidos de ensayo) diferentes en cuanto a tensión superficial. Cuando mayor es el grado de repelencia de aceite, mayor es la repelencia de aceite. El símbolo +(-) para el grado de repelencia de aceite indica que el rendimiento en cuestión es ligeramente mejor (pobre). Este grado de repelencia de aceite viene representado por medio de "OR".

[EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD FRENTE AL LAVADO]

10 Se llevó a cabo el lavado de acuerdo con un método de lavado JIS L-0217 103. En el presente documento, como detergente, se usa un detergente débilmente alcalino, y no se lleva a cabo terminación iónica alguna. El resultado de evaluación tras llevar a cabo el lavado una vez se muestra en la sección "inicial", y el resultado de evaluación tras repetir el mismo método de lavado 5 veces se muestra en la sección "HL5".

TABLA 1

| Grado de repelencia de aceite | Líquido de ensayo                          | Tensión superficial del ensayo dina/cm (25 °C) |
|-------------------------------|--|--|
| 8                             | n-heptano                                  | 20,0   |
| 7                             | n-octano                                   | 21,8   |
| 6                             | n-decano                                   | 23,5   |
| 5                             | n-dodecano                                 | 25,0   |
| 4                             | n-tetradecano                              | 26,7   |
| 3                             | n-hexadecano                               | 27,3   |
| 2                             | 65 partes de Nujol/35 partes de hexadecano | 29,6   |
| 1                             | Nujol                                      | 31,2   |
| 0                             | Menor que 1                                |  |

[MÉTODO PARA LA EVALUACIÓN DE LA PROPIEDAD DE ELIMINACIÓN DE MANCHAS (PROPIEDAD SR)]

15 A la prenda de ropa de ensayo preparada por medio del método anterior, se unieron cada uno de los tres tipos siguientes de líquidos de manchas, seguido de lavado, en el que se evaluó la propiedad de eliminación de manchas por medio del método siguiente. Para la evaluación, se observó visualmente el grado de eliminación del líquido de manchas y se representó por medio de los grados identificados en la Tabla 2. Cuanto mayor es el grado, mayor es la propiedad de eliminación de manchas. El símbolo +(-) para el grado de eliminación de líquidos de manchas indica que el rendimiento en cuestión es ligeramente mejor (pobre).

[MANCHA ACEITOSA 1 (DMO)]

25 Se estiró una prenda de ropa de ensayo sobre un papel de transferencia colocado en sentido horizontal y se dejaron caer sobre la misma 5 gotas (aproximadamente 0,2 ml) de un líquido de manchas que tenía 0,1 % en masa de negro de carbono para su uso en aceite de motor. Se colocó una lámina de polietileno sobre la misma y se colocó un peso de 60 g sobre el conjunto. Una hora después, se retiraron el peso y la lámina de polietileno. Se impregnó el líquido de manchas sobrante con un papel de filtro, y se dejó reposar la prenda de ropa de ensayo a temperatura ambiente durante 20 minutos y posteriormente se sometió a lavado. La evaluación frente a este líquido de manchas se representa en lo sucesivo como "DMO".

[MANCHA ACUOSA]

30 Se llevó a cabo la misma operación que anteriormente [Mancha aceitosa (DMO)] exceptuando que se usó, como líquido de manchas, uno preparado mediante mezcla de las mismas cantidades de disolución acuosa de 0,1 % en masa de color N° 2 rojo alimento (nombre químico: amaranto) como aditivo alimentario y una disolución acuosa de 10,0 % en masa de sacarosa (sacarosa). La evaluación frente a esta líquido de manchas se representa en lo sucesivo como "mancha acuosa".

35 [MANCHA ACEITOSA 2 ]

Se estiró una prenda de ropa de ensayo sobre un papel de transferencia colocado en sentido horizontal y se dejaron

- 5 caer sobre la misma 3 gotas (aproximadamente 0,1 ml) de un líquido preparado mezclando 61,5 % en masa de aceite de oliva, 38,0 % en masa de ácido oleico, 1,0 % en masa de óxido de hierro (III) para ferrita y 0,5 % en masa de rojo de aceite, desde una altura de 10 cm y se dejó en reposo durante 1 minuto. Posteriormente, se impregnó el líquido de manchas sobrante con un papel de filtro, y se dejó reposar la prenda de ropa de ensayo a temperatura ambiente durante 20 minutos y posteriormente se sometió a lavado. La evaluación frente a este líquido de manchas se representa en lo sucesivo como "mancha aceitosa".

TABLA 2

| Calidad del grado de eliminación de líquido de manchas | Estándares de evaluación  |
|--|---|
| 5  | La mancha queda eliminada por completo                                |
| 4  | La mancha no se elimina por completo y permanece ligeramente          |
| 3  | El perfil de la mancha es tenue, pero el grado de eliminación es bajo |
| 2  | El perfil de la mancha es nítido                                      |
| 1  | La mancha no se elimina de forma considerable                         |
| 0  | La mancha no se elimina nada  |

### Ejemplo 1

- 10 Se preparó un fluorocopolímero con la composición de mezcla que se identifica en la Tabla 3, y se preparó una composición anti-suciedad (líquido de tratamiento) que la contenía. Es decir, en el interior de un recipiente de vidrio de 100 ml, se introdujeron 11,2 g (56 partes en masa) de  $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$  (pureza: 99,7 % en masa, en lo sucesivo denominado C6FMA) como el monómero (a), 7,8 g (39 partes en masa) de  $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_9CH_3$  (en el que la longitud de cadena de EO es un valor medio, en lo sucesivo denominado MEO400M) como el monómero (b), 0,8 g (4 partes en masa) de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (en lo sucesivo denominado como DM) como el monómero (c), 0,2 g (1 parte en masa) de un aducto de 3,5-dimetilpirazol de un metacrilato de 2-isocianatoetilo (en lo sucesivo denominado I35DP) como el monómero (d), 59,8 g de acetona como disolvente de polimerización y 0,2 g (1 parte en masa) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) (en lo sucesivo denominado ACP) como iniciador de polimerización, y se polimerizaron a 65 °C durante 20 horas mientras que se agitaba en atmósfera de nitrógeno, para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido de sólidos de 24,8 % (una disolución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

- 25 Sobre 50 g de la disolución polimérica obtenida, se añadieron 60 g de agua y 0,28 g de ácido acético (1,5 veces el equivalente molar de DM) y se agitó para llevar a cabo el tratamiento para una sal de amina. Posteriormente, se retiró la acetona a 60 oC bajo presión reducida para obtener una dispersión acuosa transparente ligeramente amarilla, y posteriormente, se añadió agua desionizada para obtener una dispersión acuosa que tenía una concentración de contenido en sólidos de 20 % en masa. Se midió la dispersión acuosa obtenida por medio de cromatografía de gases capilar, a través de la cual se confirmó que el contenido de acetona fue de como máximo 1 % en masa.

- 30 Se añadieron la dispersión acuosa obtenida, BECKAMINE M-3 (agente de reticulación de melamina, fabricado por DIC Corporation) como agente de reticulación y ACX (catalizador de agente de reticulación de melamina M-3, fabricado por DIC Corporation) como catalizador, sobre agua desionizada, para obtener una composición anti-suciedad (líquido de tratamiento) en la que la concentración de contenido de sólidos del fluorocopolímero fue de 1,8 % en masa, la concentración del agente de reticulación fue de 0,3 % en masa y la concentración del catalizador fue de 0,3 % en masa.

### 35 Ejemplos 2 a 19

Se prepararon fluorocopolímeros de la misma forma que en el Ejemplo 1 exceptuando que en el Ejemplo 1, se modificaron los componentes de la mezcla como se identifica en las Tablas 3 a 6, y se prepararon composiciones anti-suciedad (líquidos de tratamiento) que los contenían.

Las respectivas abreviaturas usadas en las Tablas siguientes representan los siguientes compuestos:

- 40 <MONÓMERO a>

C6FMA:  $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ ,

C6FA:  $C_6F_{13}C_2H_4OCOCH=CH_2$ ,

C4FMA:  $C_4F_9C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ ,

C4FA:  $C_4F_9C_2H_4OCOCH=CH_2$ ,

ACI-C6FA:  $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(Cl)=CH_2$ ,

5 <MONÓMERO b>

MEO400M:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_9CH_3$  (en el que la longitud de cadena de EO es un valor medio).

MEO55M:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{12}CH_3$  (en el que la longitud de cadena de EO es un valor medio).

MPO500:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_3H_6O)_9H$  (en el que la longitud de cadena de EO es un valor medio).

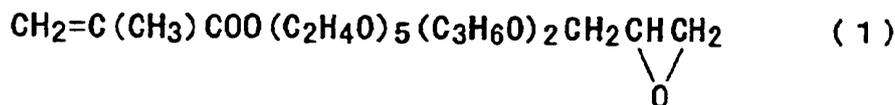
MPO800:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_3H_6O)_{13}H$  (en el que la longitud de cadena de PO es un valor medio)

10 OEOP0800B:  $CH_2-C(CH_3)COO(C_2H_4O)_8(C_3H_6O)_6CH_2C(C_2H_5)C_4H_9$  (en el que EO y PO están configurados en bloques, y en el que la longitud de cadena de EO y PO es un valor medio).

2MEO400:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_9COC(CH_3)=CH_2$  (en el que la longitud de cadena de EO es un valor medio)

2MEO6000:  $CH_2-C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{136}COC(CH_3)=CH_2$  (en la que la longitud de cadena de EO es un valor medio)

15 2MEOPO1700B:  $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_L(C_3H_6O)_M(C_2H_4O)_NCOCH_2CH=CH_2$  (en la que  $L+N = 15$ ,  $M = 18$ , EO y PO están configurados en bloques y la longitud de cadena de EO y PO es un valor medio). GEOPO350B: compuesto representado por medio de la siguiente fórmula (1) (en el que EO y PO están configurados en bloque y la longitud de cadena de PO es un valor medio).



<MONÓMERO c>

20 DM: metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

DMAp: N,N-dimetilaminopropil metacrilamida,

DE: metacrilato de N,N-dietilaminoetilo.

<MONÓMERO d>

135DP: aducto de 3,5-dimetilpirazol de metacrilato de 2-isocinatoetilo

25 <GRUPO INICIADOR QUE TIENE UN GRUPO ANIÓNICO>

ACP: 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico)

<INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN QUE NO TIENE GRUPO ANIÓNICO>

DAIB: 2,2-azobisisobutirato de dimetilo

<AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA QUE TIENE UN GRUPO ANIÓNICO>

30 3MP: ácido 3-mercaptopropiónico

TABLA 3

|              | Ejemplos | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|--------------|----------|----|----|----|----|----|
| Monómero (a) | C6FMA    | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| Monómero (b) | MEO400M  | 39 | 25 | 25 | 20 | -  |
|              | MEO550M  | -  | -  | -  | -  | 25 |
|              | MPO500   | -  | 15 | 14 | 19 | 14 |

ES 2 373 352 T3

|                              |         |     |     |     |     |     |
|------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Monómero (c)                 | DM      | 4   | 4   | 4   | 4   | 4   |
| Monómero (d)                 | 135DP   | 1   | -   | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador de polimerización  | ACP     | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Disolvente de polimerización | Acetona | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |

TABLA 4

|                              |           |     |     |     |     |
|------------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
|                              | Ejemplos  | 6   | 7   | 8   | 9   |
| Monómero (a)                 | C6FMA     | 56  | 56  | 56  | 56  |
| Monómero (b)                 | MEO400M   | 25  | 29  | 24  | 24  |
|                              | MPO500    | -   | -   | 12  | 13  |
|                              | MPO800    | 14  | -   | -   | -   |
|                              | OEOP0800B | -   | 10  | -   | -   |
|                              | GEOPO350B | -   | -   | 4   | -   |
|                              | 2MEO400   |     |     |     | 2   |
| Monómero (c)                 | DM        | 4   | 4   | 4   | 4   |
| Monómero (d)                 | 135DP     | 1   | 1   |     | 1   |
| Iniciador de polimerización  | ACP       | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Disolvente de polimerización | Acetona   | 300 | 300 | 300 | 300 |

TABLA 5

|                                   |             |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                   | Ejemplos    | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  |
| Monómero (a)                      | C6FMA       | 56  | 56  | 56  | 56  | 56  | 56  |
| Monómero (b)                      | MEO400M     | 24  | 24  | 25  | 25  | 25  | 25  |
|                                   | MPO500      | 14  | 13  | 14  | 14  | 14  | 14  |
|                                   | 2MEO6000    | 1   | -   | -   | -   | -   | -   |
|                                   | 2MEOPO1700B | -   | 2   | -   | -   | -   | -   |
| Monómero (c)                      | DM          | 4   | 4   | 4   | 4   | -   | -   |
|                                   | DMAP        | -   | -   | -   | -   | 4   | -   |
|                                   | DE          | -   | -   | -   | -   | -   | 4   |
| Monómero (d)                      | 135DP       | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Polimerización                    | ACP         | 1   | 1   | -   | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador                         | DAIB        | -   | -   | 1   | -   | -   | -   |
| Agente de transferencia de cadena | 3MP         | -   | -   | 0,5 | 0,5 | -   | -   |
| Disolvente de polimerización      | Acetona     | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |

TABLA 6

|                              | Ejemplos | 16  | 17  | 18  | 19  |
|------------------------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Monómero (a)                 | C6FMA    | 56  | -   | -   | -   |
|                              | C4FMA    | -   | 56  | -   | -   |
|                              | C4FA     | -   | -   | 60  | -   |
|                              | ACI-C6FA | -   | -   | -   | 56  |
| Monómero (b)                 | MEO400M  | 25  | 25  | 25  | 25  |
|                              | MPO500   | 14  | 14  | 10  | 14  |
| Monómero (c)                 | DM       | 4   | 4   | 4   | 4   |
| Monómero (d)                 | 135DP    | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador de polimerización  | ACP      | 1,6 | 1   | 1,6 | 1   |
| Disolvente de polimerización | Acetona  | 300 | 300 | 300 | 300 |

#### Ejemplo Comparativo 1: Prenda de ropa no tratada

5 Se usó una prenda de ropa de PET no tratada para la evaluación tal y como estaba. EJEMPLO COMPARATIVO 2: Sin unidad de polimerización (c'), grupos aniónicos presentes.

Se llevó a cabo la reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo 1 exceptuando que en el Ejemplo 1, se modificaron la composición de mezcla de monómeros, el iniciador de polimerización y la acetona como se muestra en la Tabla 7 para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenidos en sólidos de 25,3 % en masa (una disolución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

10 Se añadieron 60 g de agua sobre 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida y se retiró la acetona a 60 °C en condiciones de presión reducida con agitación, de manera que en el proceso de eliminación de acetona, se formó una sustancia insoluble en agua y no fue posible obtener una dispersión acuosa completa.

#### Ejemplo Comparativo: Sin unidades de polimerización (c'), sin grupos aniónicos

15 En la composición de mezcla que se identifica en la Tabla 7, se preparó un fluorocopolímero. Es decir, se obtuvo una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido en sólidos de 24,6 % en masa (una disolución de polímero que contenía fluorocopolímero) de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 2 exceptuando que en el Ejemplo Comparativo 2, en lugar de ACP, se usó 2,2'-azobis[2-(2-imidazol-2-il)propano] (en lo sucesivo denominado AIP) como iniciador de polimerización que no tenía un grupo aniónico.

20 Se añadieron 60 g de agua y 0,1 g de ácido acético (3 veces el equivalente molar de AIP) sobre 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida y se retiró la acetona a 60 °C en condiciones de presión reducida con agitación, de forma que se obtuvo una disolución lechosa blanca ligeramente amarilla, pero la disolución acuosa obtenida no resultó adecuada en cuanto a estabilidad, de manera que cuando se dejó en reposo se formó un precipitado.

#### Ejemplo Comparativo 4: Sin unidades de polimerización (c'), sin grupos aniónicos

25 En la composición de mezcla que se identifica en la Tabla 7, se preparó un fluorocopolímero. Es decir, en el Ejemplo Comparativo 3, en lugar de 8,6 g (43 partes en masa) de MEO400M, se usaron 4,2 g (21 partes en masa) de MEO400M y 4,4 g (22 partes en masa) de MPO500, pero se separó el líquido obtenido mediante retirada de acetona en dos capas y no presentó aptitud de dispersión acuosa.

#### Ejemplo Comparativo 5: Unidades polimerizadas (c') presentes, sin grupos aniónicos

30 Se llevó a cabo una reacción de polimerización de la misma forma que en el Ejemplo 1 exceptuando que en el Ejemplo 1, se modificaron la composición de mezcla de los monómeros, el iniciador de polimerización y la acetona como se identifica en la Tabla 7, para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido en sólidos de 25,5 % en masa (una disolución de polímero que contenía un fluorocopolímero).

35 En el interior de un recipiente de vidrio de 100 ml, se introdujeron 11,2 g (56 partes en masa) de C6FMA, 7,8 g (39 partes en masa) de MEO400M, 0,8 g (4 partes en masa) de DM, 0,2 g (1 parte en masa) de I35DP, 59,8 g de acetona y 0,2 g (1 parte en masa) de AIP y se polimerizó a 65 °C durante 20 horas al tiempo que se agitaba en

atmósfera de nitrógeno, para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido en sólidos de 25,5 % en masa.

5 Sobre 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida, se añadieron 60 g de agua y 0,29 g de ácido acético (1,5 veces el equivalente molar de DM y 3 veces el equivalente molar de AIP) y se retiró la acetona a 60 °C en condiciones de presión reducida con agitación para obtener una dispersión acuosa transparente ligeramente amarilla, y posteriormente, mediante el uso de agua desionizada, se ajustó la dispersión acuosa hasta una concentración de contenido en sólidos de 20 % en masa. Se midió la dispersión acuosa obtenida por medio de cromatografía de gases de capilaridad, de manera que se confirmó que el contenido de acetona fue como máximo de 1 % en masa.

10 Usando la dispersión acuosa obtenida, se preparó una composición anti-suciedad (líquido de tratamiento) de la misma forma que en el Ejemplo 1.

**Ejemplos Comparativos 6 a 13**

15 Se prepararon fluorocopolímeros de la misma forma que en el Ejemplo 1 exceptuando que en el Ejemplo 1, se modificaron los componentes de la mezcla como se identifica en las Tablas 8 y 9 y se prepararon composiciones anti-suciedad (líquidos de tratamiento) que los contenían. En el presente documento, se ajustaron las partes en masa del agente de transferencia de cadena en los Ejemplos Comparativos para que fueran los mismos moles que 3 MP siendo el agente de transferencia de cadena de los Ejemplos.

Las respectivas abreviaturas usadas en las Tablas siguientes representan los compuestos siguientes.

**Iniciador de polimerización que no tiene grupo aniónico**

20 AIP: 2,2'-Azobis[2-(2-imidazol-2-il)propano]

AIBN: 2,2'-Azobisisobutironitrilo

**Agente de transferencia de cadena que no tiene grupo aniónico**

nDoSH: n-Dodecilmercaptano

tDoSH: terc-Dodecilmercaptano

25

TABLA 7

|                              | Ejemplos Comparativos | 2   | 3   | 4   | 5   |
|------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| Monómero (a)                 | C6FMA                 | 56  | 56  | 56  | 56  |
| Monómero (b)                 | MEO400M               | 43  | 43  | 21  | 39  |
|                              | MPO500                | -   | -   | 22  | -   |
| Monómero (c)                 | DM                    | -   | -   | -   | 4   |
| Monómero (d)                 | 135DP                 | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador de polimerización  | ACP                   | 1   | -   | -   | -   |
|                              | AIP                   | -   | 1   | 1   | 1   |
| Disolvente de polimerización | Acetona               | 300 | 300 | 300 | 300 |

TABLA 8

|              | Ejemplos Comparativos | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
|--------------|-----------------------|----|----|----|----|----|
| Monómero (a) | C6FMA                 | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| Monómero (b) | MEO400M               | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
|              | MPO500                | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Monómero (c) | DM                    | 4  | 4  | 4  | 4  | 4  |

|                                   |         |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Monómero (d)                      | 135DP   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador de polimerización       | AIP     | 1   | -   | -   | -   | -   |
|                                   | DAIB    | -   | 1   | 1   | 1   | -   |
|                                   | AIBN    | -   | -   | -   | -   | 1   |
| Agente de transferencia de cadena | nDoSH   | -   | -   | 1   | -   | -   |
|                                   | tDoSH   | -   | -   | -   | 1   | -   |
| Disolvente de polimerización      | Acetona | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |

TABLA 9

|                              | Ejemplos Comparativos | 11  | 12  | 13  |
|------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| Monómero (a)                 | C6FA                  | 56  | -   | -   |
|                              | C4FMA                 | -   | 56  | -   |
|                              | C4FA                  | -   | -   | 60  |
| Monómero (b)                 | MEO400M               | 25  | 25  | 25  |
|                              | MPO500                | 14  | 14  | 10  |
| Monómero (c)                 | DM                    | 4   | 4   | 4   |
| Monómero (d)                 | I35DP                 | 1   | 1   | 1   |
| Iniciador de polimerización  | AIP                   | -   | -   | -   |
|                              | DAIB                  | 1,6 | 1   | 1,6 |
|                              | AIBN                  | -   | -   | -   |
| Disolvente de polimerización | Acetona               | 300 | 300 | 300 |

**Ejemplo Comparativo 14: El grupo perfluoroalquilo siendo cadena larga**

- 5 En el interior de un recipiente de vidrio de 100 ml, se introdujeron 10,0 g (50 partes en masa) de  $C_mF_{2m+1}C_2H_4OCOCH=CH_2$  (en el que el valor medio de m es 9, en lo sucesivo denominado CmFA), 5,6 (28 partes en masa) de MEO400M y 3,4 g (17 partes en masa) de MPO500, como monómero (b), 0,8 g (4 partes en masa) de DM como monómero (c), 0,2 g (1 parte en masa) de I35DP como monómero (d), 59,8 g de acetona y 0,3 g (1,6 partes en masa) de ACP como iniciador de polimerización, y se polimerizó a 65 °C durante 20 horas, al tiempo que se agitaba en atmósfera de nitrógeno, para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido en sólidos de 26,4 % en masa. Sobre 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida, se añadieron 60 g de agua y 0,28 g de ácido acético (1,5 veces el equivalente molar de DM) y se retiró la acetona a 60 °C bajo presión reducida con agitación, de manera que en el proceso de eliminación de acetona se formó una sustancia insoluble en agua y no fue posible obtener una dispersión acuosa completa.

**15 Ejemplo Comparativo 15: Grupo perfluoroalquilo siendo cadena larga**

- Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 14 exceptuando que en el Ejemplo Comparativo 14, se modificó la mezcla MEO400M hasta 5,1 g (26 partes en masa), se modificó la cantidad de mezcla de MPO500 hasta 3,0 g (15 partes en masa) y se modificó la cantidad de mezcla de DM hasta 1,6 g (8 partes en masa) para obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido en sólidos de 26,1 % en masa. Sobre 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida, se añadieron 60 g de agua y 0,56 g de ácido acético (1,5 veces el equivalente molar de DM) y se retiró la acetona a 60 °C bajo condición de presión reducida con agitación, de manera que la dispersión acuosa obtenida fue una de color ligeramente amarillo con turbidez intensa. Es decir, en comparación con el Ejemplo Comparativo 14, se mejoró la aptitud de dispersión acuosa pero no fue tan transparente como la dispersión acuosa obtenida en los Ejemplos.

**Evaluación de los resultados**

Usando el líquido de tratamiento obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores, se preparó una prenda de ropa de ensayo por medio del método descrito anteriormente y se evaluó por medio de los métodos descritos anteriormente, y los resultados se muestran en las Tablas 10 y 11.

5

TABLA 10

| Ejemplos   | Durabilidad frente al lavado | OR | DMO | Mancha acuosa | Mancha aceitosa |
|------------|------------------------------|----|-----|---------------|-----------------|
| Ejemplo 1  | Inicial                      | 4  | 4   | 4             | 3               |
|            | HL5                          | 3  | 4   | 5             | 3               |
| Ejemplo 2  | Inicial                      | 5- | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 4- | 4   | 5             | 3               |
| Ejemplo 3  | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 4               |
|            | HL5                          | 4  | 4+  | 5             | 3               |
| Ejemplo 4  | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 3               |
|            | HL5                          | 4- | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 5  | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 4  | 4+  | 5             | 3               |
| Ejemplo 6  | Inicial                      | 5- | 5   | 3+            | 3               |
|            | HL5                          | 4  | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 7  | Inicial                      | 6- | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 3  | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 8  | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 4- | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 9  | Inicial                      | 5  | 5   | 5             | 3               |
|            | HL5                          | 3  | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 10 | Inicial                      | 6- | 5   | 4             | 3               |
|            | HL5                          | 4  | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 11 | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 3               |
|            | HL5                          | 4- | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 12 | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 4  | 4+  | 5             | 3+              |
| Ejemplo 13 | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 4               |
|            | HL5                          | 3+ | 5   | 5             | 3+              |
| Ejemplo 14 | Inicial                      | 4+ | 5   | 4             | 3+              |
|            | HL5                          | 3  | 5   | 5             | 3               |
| Ejemplo 15 | Inicial                      | 5  | 5   | 4             | 4               |
|            | HL5                          | 3  | 5   | 5             | 3               |

ES 2 373 352 T3

|            |         |    |    |    |    |
|------------|---------|----|----|----|----|
| Ejemplo 16 | Inicial | 3- | 4  | 4  | 3+ |
|            | HL5     | 3- | 4  | 5  | 3  |
| Ejemplo 17 | Inicial | 4  | 4+ | 4  | 3  |
|            | HL5     | 2  | 4  | 5  | 3  |
| Ejemplo 18 | Inicial | 2- | 4  | 3  | 3  |
|            | HL5     | 2- | 4  | 5  | 3  |
| Ejemplo 19 | Inicial | 5  | 4+ | 4+ | 3+ |
|            | HL5     | 3  | 4  | 5  | 3  |

TABLA 11

| Ejemplos               | Durabilidad frente al lavado   | OR | DMO | Mancha acuosa | Mancha aceitosa |
|------------------------|--|----|-----|---------------|-----------------|
| Ejemplo Comparativo 1  | Inicial  | 0  | 2   | 5             | 0               |
|                        | HL5  | 0  | 2   | 5             | 0               |
| Ejemplo Comparativo 2  | No fue posible obtener una dispersión acuosa estabilizada que tuviera un contenido de acetona de como máximo 1 % en masa |    |     |               |                 |
| Ejemplo Comparativo 3  | No fue posible obtener una dispersión acuosa estabilizada que tuviera un contenido de acetona de como máximo 1 % en masa |    |     |               |                 |
| Ejemplo Comparativo 4  | No fue posible obtener una dispersión acuosa estabilizada que tuviera un contenido de acetona de como máximo 1 % en masa |    |     |               |                 |
| Ejemplo Comparativo 5  | Inicial  | 3  | 3+  | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 2  | 2   | 5             | 2-              |
| Ejemplo Comparativo 6  | Inicial  | 5- | 5   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 3- | 4   | 5             | 3-              |
| Ejemplo Comparativo 7  | Inicial  | 5  | 5   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 2- | 3-  | 5             | 2+              |
| Ejemplo Comparativo 8  | Inicial  | 4+ | 4   | 4             | 3-              |
|                        | HL5  | 2- | 2+  | 5             | 2               |
| Ejemplo Comparativo 9  | Inicial  | 4+ | 4   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 2  | 3-  | 5             | 2               |
| Ejemplo Comparativo 10 | Inicial  | 5  | 5   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 4- | 4   | 5             | 3-              |
| Ejemplo Comparativo 11 | Inicial  | 2- | 4   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 2- | 4   | 5             | 3-              |
| Ejemplo Comparativo 12 | Inicial  | 4- | 4   | 4             | 3               |
|                        | HL5  | 2- | 4   | 5             | 3-              |
| Ejemplo Comparativo 13 | Inicial  | 1  | 4   | 2+            | 3               |
|                        | HL5  | 1  | 3+  | 5             | 2+              |

|                        |  |   |   |    |    |
|------------------------|--|---|---|----|----|
| Ejemplo Comparativo 14 | No fue posible obtener una dispersión acuosa estabilizada que tuviera un contenido de acetona de como máximo 1 % en masa |   |   |    |    |
| Ejemplo Comparativo 15 | Inicial  | 5 | 5 | 4  | 3  |
|                        | HL5  | 4 | 4 | 4+ | 3- |

5 Desde el punto de vista de evaluación de los resultados que se muestran en las Tablas, es evidente que las composiciones anti-suciedad obtenidas en los Ejemplos son buenas en cuanto a aptitud de dispersión acuosa y presentan una buena repelencia al aceite, propiedades anti-suciedad y durabilidad frente al lavado. En particular, en comparación con los Ejemplos Comparativos, la propiedad de eliminación de manchas en “mancha aceitosa” es elevada, y la propiedad de eliminación de manchas en “DMO” y “mancha acuosa” tiende también a ser elevada.

10 En el Ejemplo 18, los resultados de evaluación son ligeramente inferiores en comparación con otros Ejemplos. No obstante, cuando se compara este Ejemplo 18 con el Ejemplo Comparativo 11 en el que se modificó el iniciador de polimerización del Ejemplo 18 por un DAIB que no tenía un grupo aniónico, es evidente que en el Ejemplo 18, se mejora cada una de las propiedades de repelencia de aceite y eliminación de manchas.

**Aplicación industrial**

15 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una composición anti-suciedad que comprende, como componente eficaz, un fluorocopolímero que tiene un grupo perfluoroalquilo C<sub>1-6</sub> que resulta recomendable desde el punto de vista de la influencia sobre el medio ambiente, que se puede formar en el interior de una dispersión acuosa que no contiene considerablemente un disolvente orgánico volátil y que presenta una buena propiedad de eliminación de manchas (propiedad SR), y un artículo tratado con dicha composición anti-suciedad.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición anti-suciedad que comprende un fluorocopolímero que comprende de 30 a 70 % en masa de unidades polimerizadas (a') basadas en el siguiente monómero (a), de 20 a 69 % en masa de unidades polimerizadas (b') basadas en el siguiente monómero (b') y de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c') basadas en el siguiente monómero (c), y que presenta grupos aniónicos en sus terminales de cadena principal:

Monómero (a): un compuesto representado por medio de  $F(CF_2)_sY-OCOR=CH_2$ , en el que s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-3}$  o un átomo de halógeno e Y es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ .

- 10 Monómero (b): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CR^1-COO-(R^2O)_q-R^3$ , en el que  $R^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^2$  es un grupo alquilo  $C_{2-4}$ ,  $R^3$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-8}$ , un grupo (met)acrililo o un grupo glucidilo, q es un número entero de 1 a 140, y cuando q se encuentra entre 2 y 140, la pluralidad de  $-(R^2O)-$  presente en una molécula puede ser igual o diferente uno de otro,

- 15 Monómero (c): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CR^4-M-Q-NR^5R^6$  o  $CH_2=CR^4-M-Q-N(O)R^5R^6$ , en la que  $R^4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es  $-COO-$  o  $-CONH$ , Q es un grupo alquilo  $C_{2-4}$  o un grupo alquilo  $C_{2-3}$  que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, cada uno de  $R^5$  y  $R^6$ , que son independientes unos de otros, es un grupo bencilo, un grupo alquilo  $C_{1-8}$  o un grupo alquilo  $C_{2-3}$  que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, o  $R^5$ ,  $R^6$  y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o  $R^5$ ,  $R^6$ , el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.

- 20 2. La composición anti-suciedad de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el fluorocopolímero contiene de 1 a 5 % en masa de unidades polimerizadas (d') basadas en el siguiente monómero (d'):

- 25 Monómero D: un monómero que es copolimerizable con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional susceptible de reticulación que se escoge entre el grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace de uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo N-metilol y un grupo N-alcoximetilo, y que no presenta grupo polifluoroalquilo.

3. La composición anti-suciedad de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que, como monómero (b), se usan al menos dos tipos de monómero (b) diferentes en  $R^2$ .

- 30 4. La composición anti-suciedad de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el monómero (d) es un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado.

5. La composición anti-suciedad de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los grupos aniónicos son grupos carboxi.

6. La composición anti-suciedad de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los grupos aniónicos están presentes en una cantidad de 0,1 a 3,0 % en mas por cada 100 % en masa del fluorocopolímero.

- 35 7. La composición anti-suciedad de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene el fluorocopolímero y un medio acuoso, en el que el contenido de disolvente orgánico volátil es como máximo 1 % en masa.

8. Un artículo tratado con la composición anti-suciedad como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

- 40 9. Un método para producir una composición anti-suciedad, que comprende una etapa de polimerizar una mezcla de monómeros que comprende de 30 a 70 % en masa del siguiente monómero (a), de 20 a 69 % en masa del siguiente monómero (b) y de 1 a 10 % en masa del siguiente monómero (c), en presencia de un iniciador de polimerización que tiene un grupo aniónico y/o un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo aniónico:

- 45 Monómero (a): un compuesto representado por medio de  $F(CF_2)_sY-OCOR=CH_2$ , en el que s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-3}$  o un átomo de halógeno e Y es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ .

- 50 Monómero (b): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CR^1-COO-(R^2O)_q-R^3$ , en el que  $R^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^2$  es un grupo alquilo  $C_{2-4}$ ,  $R^3$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-8}$ , un grupo (met)acrililo o un grupo glucidilo, q es un número entero de 1 a 140, y cuando q se encuentra entre 2 y 140, la pluralidad de  $-(R^2O)-$  presente en una molécula puede ser igual o diferente uno de otro,

Monómero (c): un compuesto representado por medio de  $CH_2=CR^4-M-Q-NR^5R^6$  o  $CH_2=CR^4-M-Q-N(O)R^5R^6$ , en la que  $R^4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es  $-COO-$  o  $-CONH$ , Q es un grupo alquilo

- 5 C<sub>2-4</sub> o un grupo alquileo C<sub>2-3</sub> que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, cada uno de R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, que son independientes unos de otros, es un grupo bencilo, un grupo alquilo C<sub>1-8</sub> o un grupo alquilo C<sub>2-3</sub> que tiene parte o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, o R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.
10. El método para producir una composición anti-suciedad de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la mezcla de monómero contiene de 1 a 5 % en masa del siguiente monómero (d):
- 10 Monómero D: un monómero que es copolimerizable con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional susceptible de reticulación que se escoge entre el grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace de uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo N-metilol y un grupo N-alcoximetilo, y que no presenta grupo polifluoroalquilo.
11. El método para producir la composición anti-suciedad de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en el que el iniciador de polimerización que tiene un grupo amino es un compuesto azo que tiene un grupo carboxi.