(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 376 058**

(51) Int. Cl.:

C08L 33/16	(2006.01)
C08L 71/02	(2006.01)
C08K 5/06	(2006.01)
C09K 3/18	(2006.01)
D06M 15/277	(2006.01)
D06M 15/53	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04708470 .2**

(96) Fecha de presentación: **05.02.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1600481**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

(54) Título: **COMPOSICIÓN DE EMULSIÓN ACUOSA.**

(30) Prioridad:
10.02.2003 JP 2003031967

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

(73) Titular/es:
DAIKIN INDUSTRIES, LTD.
UMEDA CENTER BUILDING, 4-12, NAKAZAKI-NISHI 2-CHOME, KITA-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 530-8323, JP

(72) Inventor/es:
AGA, Tsukasa;
SAKASHITA, Hirotoshi;
IOKI, Masato y
MIYAHARA, Masahiro

(74) Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 376 058 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 de emulsión acuosa

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de emulsión acuosa que es excelente en cuanto a estabilidad frente al impacto mecánico en el baño de tratamiento y estabilidad en la presencia de impurezas en el baño de tratamiento tras el tratamiento con una emulsión de resina acuosa, que puede mantener una elevada repelencia de agua y aceite y a su durabilidad.

Técnicas anteriores

Se sabe que un polímero preparado a partir de un compuesto polimerizable que presenta un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquenilo y un grupo acrilato o metacrilato resulta útil como agente repelente de agua y aceite usado para materiales textiles y tejidos planos. En particular, se usa ampliamente y desde el punto de vista industrial una dispersión acuosa en la que dicho polímero se encuentra dispersado en un medio acuoso con un emulsionante.

No obstante, el baño de procesado de agente repelente de agua o aceite preparado por medio de dilución de dispersiones acuosas convencionales, con frecuencia presenta los problemas de que se incorpora una impureza unida al tejido procesado durante la etapa de pre-tratamiento al baño en la etapa de tratamiento, y posteriormente se deteriora la dispersabilidad de la dispersión acuosa, las partículas de la emulsión se pueden aglomerar y se puede producir la precipitación, o la dispersión se rompe debido al impacto mecánico ejercido cuando el tejido tratado penetra en el baño o abandona el baño, las partículas de la emulsión se pueden aglomerar y puede ocurrir precipitación, de manera que se deteriora la repelencia al agua y al aceite y el polímero se une a un rodillo para dar lugar a un tejido manchado. Es decir, las dispersiones acuosas convencionales resultan insuficientes en cuanto a estabilidad frente a impurezas y estabilidad mecánica durante la etapa de tratamiento.

Métodos que presentan una excelente estabilidad frente a impurezas se proponen en JP-A-9-118877, JP-A-9-125051 y JP-A-9-302335, pero no siempre proporcionan una estabilidad suficientemente satisfactoria en conexión con varios tratamientos repelentes de agua y aceite actuales.

Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de emulsión acuosa excelente en cuanto a estabilidad de impurezas y estabilidad mecánica, y un método de procesado que comprende la misma.

La presente invención proporciona una composición de emulsión acuosa que comprende:

(A) una emulsión de resina acuosa que comprende
un homopolímero o copolímero que comprende al menos un compuesto polimerizable que presente un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquenilo y un grupo acrilato, metacrilato o un grupo acrilato alfa-sustituido, o
un copolímero que comprende dicho compuesto polimerizable y otro compuesto polimerizable con el mismo, y
(B) un tensioactivo de fórmula:

$$R^1O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(R^2O)_q\text{-}R^3 \qquad (1)$$

en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,
R^2 es un grupo alquileno que tiene al menos 3 átomos de carbono,
R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,
p es el número de al menos 2,
q es el número de al menos 1, y
p y q son números tales que la proporción en peso de bloque de polioxietileno es de 5 a 80 % en peso basado en toda la molécula,
en la que el tensioactivo (B) se añade a la emulsión de resina acuosa (A).

Método para llevar a cabo la invención

La emulsión de resina acuosa es una emulsión acuosa de un polímero que contiene flúor.

El polímero que contiene flúor es un homopolímero de un monómero que contiene flúor, un copolímero de al menos

dos monómeros que contienen flúor, o un copolímero de un monómero que contiene flúor y otro compuestos copolimerizable con el monómero que contiene flúor.

El monómero que contiene flúor es un compuesto polimerizable que tiene un grupo perfluoroalquilo o perfluroalquenilo y un grupo acrilato, metacrilato o acrilato alfa-sustituido.

Ejemplos de compuesto polimerizable que tiene un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquenilo y un grupo acrilato, metacrilato o acrilato alfa-sustituido son ésteres de (met)acrilato representados por medio de la fórmula:

$$Rf\text{-}SO_2\text{-}N(R^1)R^2OCOCR^3{=}CH_2 \qquad (1)$$

$$Rf\text{-}(CH_2)_nOCOCR^3{=}CH_2 \qquad (2)$$

$$Rf\text{-}CO\text{-}N(R^1)R^2OCOCR^3{=}CH_2 \qquad (3)$$

$$Rf\text{-}CH_2CH(OH)CH_2OCOCR^3{=}CH_2 \qquad (4)$$

$$Rf\text{-}CH_2CH(OCOR^3)CH_2OCOCR^3{=}CH_2 \qquad (5)$$

$$Rf\text{-}O\text{-}Ar\text{-}CH_2OCOCR^3{=}CH_2 \qquad (6)$$

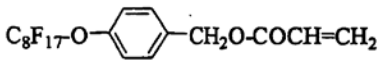
en la que Rf es un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalquenilo que tiene de 1 a 21 (por ejemplo, de 3 a 21) átomos de carbono,
R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
R^2 es un grupo alquileno que tienen de 1 a 10 átomos de carbono,
R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (con la condición de X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomos de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.
Ar es un grupo arilo que puede tener un grupo sustituyente, y n es un número entero de 1 a 10.

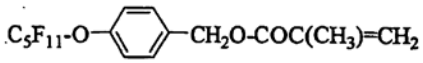
En las fórmulas anteriores, el grupo Rf es preferentemente un grupo perfluoroalquilo. El número de carbono del grupo Rf es de 1 a 21, en particular de 2 a 20, especialmente de 4 a 16, por ejemplo de 6 a 14. El número de carbono del grupo Rf puede ser de 1 a 6, en particular de 1 a 4. Ejemplos del grupo Rf son $–CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-CF_2CF_2CF_2CF_3$, $-CF_2CF(CF_3)_2$, $-C(CF_3)_3$, $-(CF_2)_4CF_3$, $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$, $-CF_2C(CF_3)_2$, $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$, $-(CF_2)_5CF_3$, $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_7CF_3$, $-(CF_2)_5CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_6CF(CF_3)_2$ y –

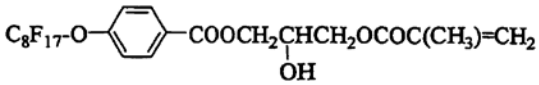
$(CF_2)_9CF_3$.

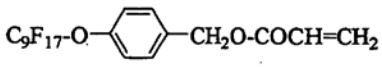
Ejemplos específicos de compuesto polimerizable que presenta un grupo acrilato o metacrilato son los siguientes:

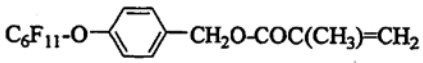
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3(CF_2)_6(CH_2)OCOC(CH_3){=}CH_2$,
$(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CH_3){=}CH_2$,
$CF_3(CH_2)_7(CH_2)_2OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3CF_2(CH_2)_2OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH{=}CH_2$,
$CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOC(CH_3){=}CH_2$,
$(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOC(CH_3){=}CH_2$,
$(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OH)CH_2OCOCH{=}CH_2$,





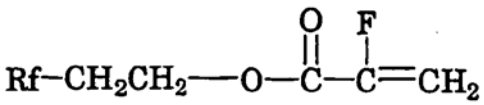


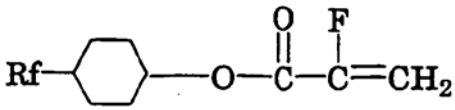


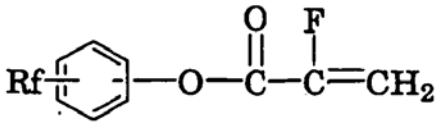


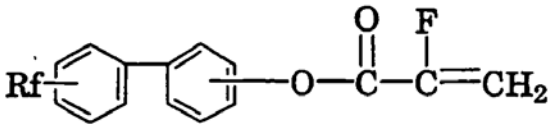
En el grupo acrilato alfa-sustituido, ejemplos del sustituyente-alfa son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (por ejemplo, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono), en el que el átomo de hidrógeno se encuentra sustituido con un átomo de halógeno (por ejemplo, un grupo monofluorobencilo o un grupo difluorometilo), un grupo ciano, un grupo aromático (por ejemplo, un grupo bencilo sustituido o no sustituido y un grupo fenilo sustituido o no sustituido).

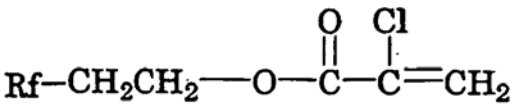
Ejemplos de compuesto polimerizable que contiene flúor que tiene un grupo acrilato con sustitución alfa son los siguientes:

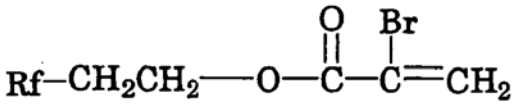


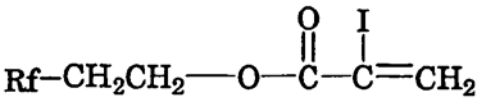


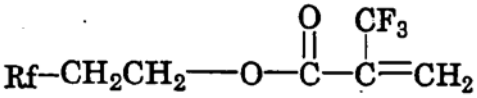


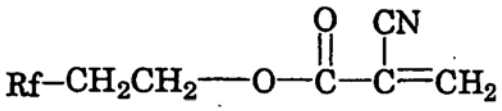


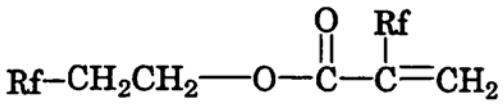


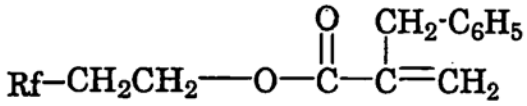


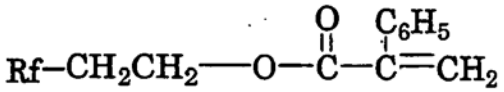


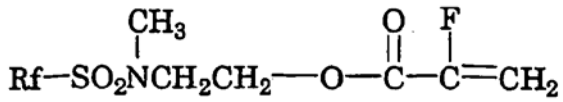


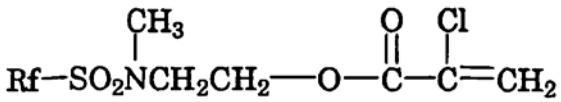


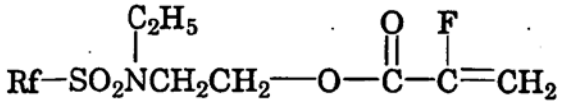


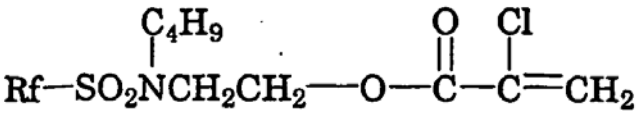


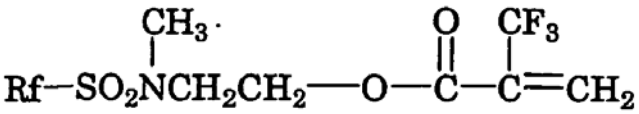


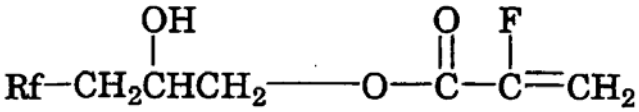


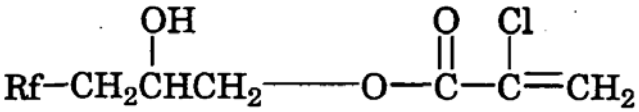


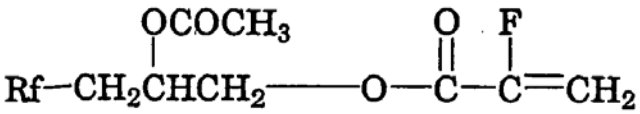


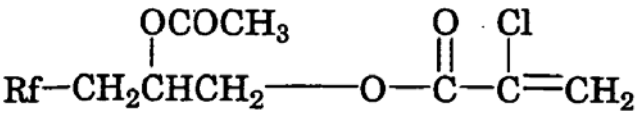












en los que Rf es un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

El otro compuesto copolimerizable puede ser de distinto tipo. Ejemplos del otro compuesto copolimerizable incluyen:

(1) ácido acrílico y ácido metacrílico, y sus ésteres de metilo, etilo, butilo, isobutilo, t-butilo, propilo, 2-etilhexilo, hexilo, decilo, laurilo, estearilo, isobornilo, β-hidroxietilo, glucidilo, fenilo, bencilo y 4-cianofenilo;
(2) ésteres de vinilo de ácidos grasos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido caprílico, ácido láurico y ácido estearico;
(3) compuestos de estireno tales como estireno, α-metilestireno y p-metilestireno;
(4) compuestos de haluro de vinilo y vinilideno tales como fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilideno y cloruro de vinilideno;
(5) ésteres de alilo de ácidos grasos tales como heptanoato de alilo, caprilato de alilo y caproato de alilo;
(6) alquil vinil cetonas tales como metil vinil cetona y etil vinil cetona;
(7) acril amidas tales como N-metilacrilamida y N-metilolmetacrilamida; y
(8) dienos tales como 2,3-dicloro-1,3-butadieno e isopreno.

Preferentemente, un compuesto polimerizable que contiene cloro (por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno) (por ejemplo, en una cantidad de 1 a 50 % en peso basado en el polímero) se encuentra presente como otro compuesto polimerizable.

El peso molecular medio del polímero (A) que contiene flúor puede ser de 1.000 a 10.000.000, por ejemplo, de 1.000 a 1.000.000.

El tensioactivo (B) es un tensioactivo de fórmula;

$$R^1O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(R^2O)_q\text{-}R^3 \qquad (1)$$

en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,
R^2 es un grupo alquileno que tiene al menos 3 átomos de carbono,
R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,
p es el número de al menos 2,
q es el número de al meno 1, y
p y q son números tales que la proporción en peso de bloque de polioxietileno es de 5 a 80 % en peso basado en toda la molécula.

En el tensioactivo (B), q puede ser el número de al menos 2. Es decir, $-(R^2O)_q$ puede formar la cadena de polioxialquileno.

El tensioactivo (B) es un poli(éter de oxietilenalquilen alquilo) que tiene una cadena de polioxietileno hidrófila en el centro de la molécula y una cadena de oxialquileno hidrófoba (en particular, cadena de polioxialquileno). Ejemplos de cadena de oxialquileno hidrófoba incluyen una cadena de oxipropileno, una cadena de oxibutileno y una cadena de estireno. Entre ellas, se prefiere una cadena de oxipropileno.

Ejemplos del tensioactivo (B) incluyen los siguientes:

$C_{10}H_{21}\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}H$
$C_{12}H_{25}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}H$
$C_{16}H_{31}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}H$
$C_{16}H_{33}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}H$
$C_{18}H_{37}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}H$
$C_{12}H_{25}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}C_{12}H_{25}$
$C_{16}H_{31}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}C_{16}H_{31}$
$C_{16}H_{33}O\text{-}(CH_2CH_2O)_p\text{-}(C_3H_6O)_q\text{-}C_{12}H_{25}$
en las que p y q con los mismos que anteriormente.

La proporción de bloque de polioxietileno puede ser de 5 a 80 % en peso, por ejemplo, de 30 a 75 % en peso, en particular de 40 a 70 % en peso, basado en el peso molecular del tensioactivo (B) (copolímero).

Generalmente, el peso molecular medio del tensioactivo (B) es de 300 a 5.000, por ejemplo, de 500 a 3.000.

Se puede usar el tensioactivo (B) solo o en combinación de al menos dos. Se añade el tensioactivo (B) en forma de coloide protector a la emulsión de resina acuosa polimerizada con el fin de incrementar la estabilidad de la emulsión de resina acuosa tras la polimerización. La cantidad de tensioactivo (B) puede ser de 0,01 a 30 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 20 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero.

Además del tensioactivo (B), también se puede usar otro tensioactivo (C) diferente del tensioactivo (B). Ejemplos del tensioactivo (C) incluyen un emulsionante catiónico, un emulsionante aniónico o un emulsionante no iónico. El tensioactivo catiónico, el emulsionante no iónico y una mezcla de ambos resultan preferidos.

El emulsionante catiónico incluye dodecil trimetil acetato de amonio, dodecil trimetil cloruro de amonio, hexadecil trimetil bromuro de amonio, trimetil octadecil cloruro de amonio, (dodecilmetilbencil)trimetil cloruro de amonio, bencil dodecil cloruro de amonio, metil dodecil di(hidrogenoxietilen) cloruro de amonio, bencil dodecil di(hidropolioxietilen) cloruro de amonio y hidrocloruro de N-[2-(dietilamino)etil]oleamida.

El emulsionante no iónico incluye un producto condensado de óxido de etileno y hexil fenol, isooctil fenol, hexadecanol, ácido oleico, alcano(C_{12}-C_{16})tiol, ácido monograso (C_7-C_9) de sorbitán, alquil(C_{12}-C_{18}) amina o similares. La cantidad de tensioactivo (C) es de 0,01 a 30 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 20 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero (A).

La composición de la presente invención puede contener un agente anti-espumante dependiendo de las necesidades. En particular cuando se pretende detener el incremento de espuma provocado por la presencia del tensioactivo, es necesario usar el agente anti-espumante. El agente anti-espumante incluye varios tipos de sistema acuoso y ejemplos de agente anti-espumante incluyen alcoholes inferiores tales como metanol, etanol y butano; alcoholes superiores tales como alcohol amílico, polipropilenglicol y sus derivados; aceites y grasas tales como ácido

oleico, aceite de sebo, aceite mineral y jabón; tensioactivos tales como éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de polietilenglicol y tensioactivo no iónico Pluronic; tensioactivos de silicona tales como siloxano y resina de silicona. Se usan solos o en combinación. Agentes anti-espumantes representativos y disponibles comercialmente son la serie-B tal como ADEKANATE B y ADEKANATE B1068 (disponibles en Asahi Denka Co., Ltd.);series FOAMASTERDL, NOPCONXZ, DEFOAMER tal como SN DEFOAMER 113, 325, 308 y 368; DEHYDRAN 1293, DEHYDRAN 1513 (disponibles en San Nopco Ltd.); FLOWON SB-110n, SB-210, 510, 551, AQUALEN 800, 805, AQUALEN 1488 (disponibles en Kyoeisya Chemical Co. Ltd); SURFYNOL 104E (agente antiespumante basado en acetileno disponible en Air Products and Chemicals, Inc.); KS-607A (disponible en Shin-Etsu Chemical Co., Ltd); FS ANTIFOAM (disponible en Dow Corning Inc.); BYK-020, 031, 073 W (disponible en BYK Chemie); DEHYDRAN 981 (disponible en Henkel Japan Co., Ltd); EPAN-410, 710, 720 (disponible en Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Co, Ltd); serie TEGO FORMEX (disponible en Tego Godlschmidt); y series FOAMLEX-747, TY-10, EP (disponibles en Nicca Chemical Co, Ltd). La cantidad de agente anti-espumante es preferentemente de 0,01 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 5 % en peso, basado en la emulsión de resina acuosa.

En la presente invención, se puede añadir de manera adicional un disolvente orgánico con el fin de incrementar la dispersabilidad del polímero. Ejemplos de disolventes orgánicos son cetonas tales como acetona y etil metil cetona; derivados de etilenglicol tales como etilenglicol y polietilenglicol; éteres de alquilo de derivados de etilenglicol tales como poli(monometil éter de etilenglicol), poli(dimetil éter de etilenligcol) y poli(monobutil éter de etilenglicol); derivados de propilenglicol tales como propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polipropilenglicol; poliéteres tales como ciclodextrina y dextrina; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; y N-alquil pirrolidona. La cantidad de disolvente orgánico puede ser de 5 a 200 partes en peso, por ejemplo de 10 a 100 partes en peso, en particular de 20 a 80 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero.

Si fuese necesario, el líquido de dispersión acuosa puede contener aditivos tales como un ácido orgánico, un agente de reticulación, otro polímero, otro agente repelente de agua y/o agente repelente de aceite, un agente anti-polillas, un retardador de llama, un agente antiestático, un agente estabilizador de colorante y un agente anti-pliegues.

El agente de reticulación incluye un compuesto de isocianato bloqueado, un compuesto de resina de melamina, un compuesto de resina de glioxal, un compuesto de resina de urea, un polímero que comprende un monómero susceptible de reticulación (por ejemplo, N-metilol acrilamida y un material en forma de bloques de metacrilato de 2-isociantometilo) como unidad de polimerización esencial. El compuesto de isocianato en forma de bloques y el compuesto de resina de melamina resultan preferidos. Preferentemente, el compuesto de isocianato en forma de bloques es un compuesto que se encuentra libre de grupo insaturado polimerizable, y que presenta la estructura en la que el grupo isocianato del poliisocianato se encuentra bloqueado con un agente de bloqueo. El compuesto de resina de melamina incluye trimetilol melamina y hexametilol melamina.

Se puede preparar el líquido de dispersión acuosa de la presente invención por medio de polimerización de emulsión del compuesto polimerizable en agua que contienen el disolvente orgánico, en presencia de un iniciador de polimerización y, de manera opcional, un tensioactivo para dar lugar a una emulsión de polímero (A), y posteriormente añadiendo el tensioactivo (B) y de manera opcional agua a la emulsión de polímero.

El sustrato sobre el que se aplica el líquido de dispersión acuosa es un material textil o una lámina sólida. Preferentemente, el sustrato es un material como forma de lámina, por ejemplo, un tejido. El material textil incluye una fibra tal como hilo fabricado de de fibra, un tejido fabricado a partir de la fibra. La lámina sólida es una lámina libre de huecos, a diferencia del tejido fabricado de fibra.

El sustrato puede ser una película, una fibra, un hilo, un tejido plano, una alfombra, o una lámina fabricada a partir de un filamento, fibra o hilo preparado a partir de material polimérico natural, un material polimérico natural modificado o un material polimérico sintetizado.

Se puede aplicar el líquido de dispersión de acuerdo con la presente invención al sustrato preferentemente por medio de revestimiento, inmersión, pulverización, fulardeo, revestimiento con rodillos o una combinación de estos procedimientos. Por ejemplo, se puede usar un baño de fulardeo que tenga un contenido de sólidos en el baño de 0,1 a 10 % en peso. El sustrato es sometido a fulardeo en el baño de fulardeo y normalmente después se retira el exceso de líquido por medio de un rodillo de compresión para dar lugar a una cantidad de captación seca (el peso de polímero seco sobre el sustrato) de 0,01 a 10 % en peso, basado en el peso del sustrato. Posteriormente, y de manera preferible, se calienta el sustrato tratado hasta 100-200 ^{o}C dependiendo de las necesidades.

Realizaciones preferidas de la invención

A continuación se muestran los ejemplos y los ejemplos comparativos para ilustrar con detalle la presente invención.

Las propiedades de determinan como se muestra a continuación:

Repelencia de agua y aceite

Se diluye la dispersión polimérica con agua para dar lugar a un líquido de tratamiento que presenta un contenido de sólidos de 0,5 % en peso. Se sumerge el tejido de poliéster en el líquido de tratamiento, se comprime con una calandria para dar una captación en húmedo de 65 %, se seca a 100 ^{o}C durante dos minutos, se calienta a 160 ^{o}C durante un minuto y posteriormente se somete a evaluación de la repelencia de agua y de aceite.

La repelencia de agua se expresa por medio del Nº. de repelencia de agua (cf. en la Tabla 1 siguiente) determinado por medio del método de pulverización de acuerdo con JIS (Estándar Industrial Japonés) L-1092.

Se determina la repelencia de aceite dejando caer varias gotas de la disolución de ensayo que se muestra en la Tabla 2 siguiente de acuerdo con AATCC-TM118 en dos posiciones de la superficie de una prenda de ensayo y observando el estado de penetración de las gotas trascurridos 30 segundos. El punto máximo en el que la disolución de ensayo ya no exhibe penetración viene expresado por la repelencia de aceite.

Tabla 1

Nº. de repelencia de agua	Estado
5	No existe humedad sobre la superficie
4	Ligera humedad sobre la superficie
3	Humedad parcial sobre la superficie
2	Humedad sobre la superficie
1	Humedad sobre toda la superficie

Tabla 2

Repelencia de aceite	Disolución de ensayo	Tensión superficial (dina/cm, 25 ^{o}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	n-Hexadecano/disolución mezcla de nujol	29,6
1	Nujol	31,1
0	Inferior a 1	-

Durabilidad de lavado y repelencia de agua y de aceite

Se llevó a cabo de manera repetida el lavado de acuerdo con JIS L-0217-103 tres veces y posteriormente se evaluó la repelencia de agua y aceite (HL-3).

Estabilidad de almacenamiento

Una vez almacenada la dispersión acuosa (contenido de sólidos: 30 % en peso) a 40 oC durante un mes, se observó la generación de precipitado.

Buena: no existe precipitación
Regular: existe ligera precipitación
Pobre: existe mucha precipitación

Estabilidad de impurezas

Se diluye la dispersión acuosa con agua del grifo para dar lugar a un contenido de sólidos de 0,6 % en peso. Se añade 0,03 % en peso de un agente de fijación para nailon a la dispersión diluida y se agitó inmediatamente. Se observa la generación de un aglomerado.

Buena: no se genera aglomerado
Regular: se genera ligeramente aglomerado

Pobre: se genera mucho aglomerado

Estabilidad de almacenamiento

Tras almacenar la dispersión acuosa (contenido de sólidos: 30 % en peso) a 40 ^{o}C durante un mes, se observa la generación de precipitado.

Buena: no existe precipitación
Regular: precipitación ligera
Pobre: mucha precipitación

Ejemplo 1

Se introdujeron en un autoclave de 1 l , $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$ (una mezcla de compuestos en la que n es 6, 8, 10, 12 y 14 (media de n: 8)) (150 g), acrilato de estearilo (75 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (3 g), agua pura (300 g), tripropilenglicol (80 g), ácido acético (0,45 g), cloruro de octadecil trimetil amonio (6 g) y poli(éter de oxietilen laurilo) (9 g) y se emulsionaron por medio de ondas de ultrasonido a 60 ^{o}C durante 15 minutos con agitación. Tras emulsionar, se añadió n-dodecil mercaptano (1,5 g) y se inyectó cloruro de vinilo (45 g). Además, se añadió dihidrocloruro de 2,2´-azobis(2-aminodipropano) (1,12 g) y se llevó a cabo la reacción a 60 ^{o}C durante 5 horas para dar lugar a una emulsión acuosa del polímero. Se añadió $C_{12}H_{25}O$-$(C_2H_4O)_a$-$(C_3H_6O)_b$-H (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) (3 g) a la emulsión de polímero acuoso y se agitó durante 1 hora para dar lugar a un líquido de dispersión acuosa.

Ejemplo 2

Se introdujeron en un autoclave de 1 l , $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$ (una mezcla de compuestos en la que n es 6, 8, 10, 12 y 14 (media de n: 8)) (150 g), acrilato de estearilo (37,5 g), metacrilato de 2-etilhexilo (37,5 g), acrilamida de diacetona (1,8 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (1,2 g), agua pura (300 g), monometil éter de dipropilenglicol (70 g), ácido acético (0,45 g), cloruro de alquil dimetil amonio de sebo di-endurecido (6 g) y poli(éter de oxietilen cetilo) (9 g) y se emulsionaron por medio de ondas de ultrasonido a 60 ^{o}C durante 15 minutos con agitación. Tras emulsionar, se añadió n-dodecil mercaptano (1,5 g) y se inyectó cloruro de vinilo (45 g). Además, se añadió dihidrocloruro de 2,2´-azobis(2-aminodipropano) (1,12 g) y se llevó a cabo la reacción a 60 ^{o}C durante 5 horas para dar lugar a una emulsión acuosa del polímero. Se añadió $C_{12}H_{25}O$-$(C_2H_4O)_a$-$(C_3H_6O)_b$-H (la media en la cadena de polioxietileno es de 14 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 2 mol) (3 g) a la emulsión de polímero acuoso y se agitó durante 1 hora para dar lugar a un líquido de dispersión acuosa.

Ejemplo 3

Se introdujeron en un matraz de 1 l , $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$ (una mezcla de compuestos en la que n es 6, 8, 10, 12 y 14 (media de n: 8)) (100 g), acrilato de estearilo (50 g), acrilamida de N-metilol (2 g), agua pura (200 g), monometil éter de dipropilenglicol (50 g), ácido acético (0,3 g), poli(éter de oxietilen laurilo) (4 g) y poli(éter de oxietilen cetilo) (10 g) y se emulsionaron por medio de ondas de ultrasonido a 60 ^{o}C durante 15 minutos con agitación. Tras emulsionar, se añadió dihidrocloruro de 2,2´-azobis(2-aminodipropano) (0,75 g) y se llevó a cabo la reacción a 60 ^{o}C durante 5 horas para dar lugar a una emulsión acuosa del polímero. Se añadió $C_{12}H_{25}O$-$(C_2H_4O)_a$-$(C_3H_6O)_b$-H (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) (2 g) a la emulsión de polímero acuoso y se agitó durante 1 hora para dar lugar a un líquido de dispersión acuosa.

Ejemplo 4

Se introdujeron en un matraz de 1 l , $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$ (una mezcla de compuestos en la que n es 6, 8, 10, 12 y 14 (media de n: 8)) (100 g), acrilato de estearilo (50 g), acrilamida de diacetona (2 g), agua pura (200 g), monometil éter de dipropilenglicol (50 g), ácido acético (0,3 g), cloruro de alquil dimetil amonio de sebo di-endurecido (4 g) y poli(éter de oxietilen cetilo) (8 g) y se emulsionaron por medio de ondas de ultrasonido a 60 ^{o}C durante 15 minutos con agitación. Además, se añadió dihidrocloruro de 2,2´-azobis(2-aminodipropano) (0,75 g) y se llevó a cabo la reacción a 60 ^{o}C durante 5 horas para dar lugar a una emulsión acuosa del polímero. Se añadió $C_{12}H_{25}O$-$(C_2H_4O)_a$-$(C_3H_6O)_b$-H (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) (1,6 g) a la emulsión de polímero acuoso y se agitó durante 1 hora para dar lugar a un líquido de dispersión acuosa.

Ejemplo 5

Se introdujeron en un matraz de 1 l , $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$ (una mezcla de compuestos en la que n es 6, 8, 10, 12 y 14 (media de n: 8)) (100 g), acrilato de estearilo (25 g), acrilamida de N-metilol (1,2 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo (0,8 g), agua pura (200 g), tripropilenglicol (50 g), etilenglicol (10 g), ácido acético (0,3 g), cloruro de octadecil trimetil amonio (4 g) y poli(éter de oxietilen cetilo) (8 g) y se emulsionaron por medio de ondas de

ultrasonido a 60 °C durante 15 minutos con agitación. Se añadió dihidrocloruro de 2,2´-azobis(2-aminodipropano) (0,75 g) y se llevó a cabo la reacción a 60 °C durante 5 horas para dar lugar a una emulsión acuosa del polímero. Se añadió $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 14 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 2 mol) (1,6 g) a la emulsión de polímero acuoso y se agitó durante 1 hora para dar lugar a un líquido de dispersión acuosa.

Ejemplo Comparativo 1

Se usó un líquido de dispersión acuosa preparado de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se añadió $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) a la emulsión acuosa.

Ejemplo Comparativo 2

Se usó un líquido de dispersión acuosa preparado de la misma forma que en el Ejemplo 2, exceptuando que se usó $C_{16}H_{33}O-(C_3H_6O)_a-(C_2H_4O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es 10 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) en lugar de $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 14 mol y la media en la cadena de polioxipropileno es de 2 mol) para la emulsión acuosa.

Ejemplo Comparativo 3

Se usó un líquido de dispersión acuosa preparado de la misma forma que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó $C_{16}H_{33}O-(C_3H_6O)_a-(C_2H_4O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es 10 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) en lugar de $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) para la emulsión acuosa.

Ejemplo Comparativo 4

Se usó un líquido de dispersión acuosa preparado de la misma forma que en el Ejemplo 4, exceptuando que se usó $C_{16}H_{33}O-(C_3H_6O)_a-(C_2H_4O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es 20 mol, y la media en la cadena de polioxipropileno es de 8 mol) en lugar de $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 10 mol y la media en la cadena de polioxipropileno es de 4 mol) para la emulsión acuosa.

Ejemplo Comparativo 5

Se usó un líquido de dispersión acuosa preparado de la misma forma que en el Ejemplo 5, exceptuando que no se añadió $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (la media en la cadena de polioxietileno es de 14 mol y la media en la cadena de polioxipropileno es de 2 mol) a la emulsión acuosa.

Tabla 3

	Repelencia de agua y de aceite				Estabilidad mecánica	Estabilidad de impurezas	Estabilidad de almacenamiento
	Inicial		HL-3				
	Repelencia de agua	Repelencia de aceite	Repelencia de agua	Repelencia de aceite			
Ejemplo 1	5	6	5	4	Buena	Buena	Buena
Ejemplo 2	5	6	5	5	Buena	Buena	Buena
Ejemplo 3	5	5	4	4	Buena	Buena	Regular
Ejemplo 4	5	5	5	4	Buena	Buena	Buena
Ejemplo 5	5	6	4	5	Buena	Buena	Buena
Ejemplo comparativo 1	5	6	5	4	Regular	Regular	Regular
Ejemplo comparativo 3	5	6	5	5	Regular	Regular	Regular
Ejemplo comparativo 3	5	5	4	4	Pobre	Pobre	Pobre
Ejemplo comparativo 4	5	5	4	4	Regular	Regular	Regular
Ejemplo comparativo 5	5	5	4	4	Regular	Pobre	Regular

Efectos de la invención

El líquido de dispersión acuosa de la presente invención es excelente en estabilidad en presencia de impurezas en el baño de tratamiento, excelente en estabilidad frente al impacto mecánico en el baño de tratamiento, y puede mantener una elevada repelencia de agua y aceite y elevada durabilidad de repelencia de agua y de aceite. El líquido de dispersión acuosa no presenta precipitación de partículas y no presenta unión del polímero al rodillo dando lugar a un tejido manchado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de emulsión acuosa que comprende:

(A) una emulsión de resina acuosa que comprende un homopolímero o copolímero que comprende al menos un compuesto polimerizable que tiene un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquenilo y un grupo acrilato, metacrilato o acrilato α-sustituido.
(B) un tensioactivo de fórmula

$$R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3 \qquad (1)$$

en la que

R^1 es alquilo C_{1-22} o alquenilo C_{2-22},
R^2 es un grupo alquileno que tiene al menos 3 átomos de carbono,
R^3 es un alquilo C_{1-22} o alquenilo C_{2-22},
p es un número de al menos 2,
q es un número de al menos 1, y

p y q se escogen de forma que la proporción en peso de bloque de polioxietileno sea de 5-80 % en peso, basado en toda la molécula;
obteniéndose la composición mediante la adición de un tensioactivo (B) a la emulsión de resina acuosa polimerizada (A) tras la polimerización.

2. La composición de emulsión acuosa de la reivindicación 1, en la que R^2 de la Fórmula (1) es propileno.

3. La composición de emulsión acuosa de la reivindicación 1 ó 2, que además contiene un agente anti-espumante.

4. Un método para producir la composición de emulsión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende las etapas de

(i) polimerizar en emulsión el compuesto(s) polimerizable(s) que se ha definido anteriormente en presencia de un catalizador de polimerización para obtener la emulsión de resina acuosa (A); y
(ii) añadir el tensioactivo (B) a la emulsión de resina acuosa polimerizada (A) tras la polimerización.

5. Un método para impartir repelencia de agua y aceite a un sustrato textil, que comprende tratar el sustrato textil con la composición de emulsión acuosa de la reivindicación 4.

6. Un sustrato textil que se obtiene por medio del método de la reivindicación 5.