

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 203**

51 Int. Cl.:
C09K 3/00 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08753056 .4**
96 Fecha de presentación: **21.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2147961**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE AGENTE ANTI-MANCHAS, MÉTODO PARA SU PRODUCCIÓN Y ARTÍCULO TRATADO CON LA MISMA.**

30 Prioridad:
22.05.2007 JP 2007135412

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2012

73 Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

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

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 376 203 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 agente anti-manchas, método para su producción, y artículo tratado con la misma

5 Campo Técnico

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

10 Técnica Anterior

Hasta ahora, como agentes de tratamiento para tratamiento repelente de agua/aceite o tratamiento antisuciedad de ropa, se han proporcionado diversas composiciones dependiendo de los fines concretos. Para usos laborales tales como ropas de trabajo, ropa blanca tal como sábanas de alquiler, etc., ha sido común el empleo de un agente de DS (desprendimiento de la suciedad) de tipo flúor que tiene propiedades tanto impermeabilizantes al agua/aceite para prevenir la suciedad como de DS (desprendimiento de la suciedad) con lo que se puede eliminar fácilmente cualquier mancha adherida mediante limpieza o lavado.

Por ejemplo, se ha propuesto un agente antisuciedad 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 polioxialquilénica y un (met)acrilato que contiene un grupo isocianato bloqueado (el siguiente Documento de Patente 1), un agente antisuciedad 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 polioxialquilénica y un (met)acrilato que contiene un grupo acetoacetilo (el siguiente Documento de Patente 2), etc.

Con respecto a estos agentes de tratamiento, se ha propuesto el uso de un (met)acrilato que contiene una cadena de óxido de etileno y una cadena de óxido de propileno en la misma cadena lateral, como (met)acrilato que contiene una cadena de oxialquileno, o el uso de dos componentes de un (met)acrilato que contiene una cadena de óxido de etileno y un (met)acrilato que contiene una cadena de óxido de propileno combinados, con lo que se puede proporcionar un mejor funcionamiento impermeabilizante al agua/aceite y antisuciedad.

Sin embargo, el grupo polifluoroalquilo utilizado en estos agentes de tratamiento tiene principalmente al menos 8 átomos de carbono. En los últimos años, desde el punto de vista de la influencia sobre el medio ambiente, se ha recomendado un compuesto con un grupo perfluoroalquilo que tenga menos de 8 átomos de carbono en el grupo perfluoroalquilo.

En el siguiente Documento de Patente 3, se propone un agente para el desprendimiento de la suciedad que contiene, como componente eficaz, un copolímero de un (met)acrilato que contiene un grupo perfluoroalquilo que tiene menos de 8 átomos de carbono, un (met)acrilato que contiene una cadena de poli(óxido de etileno) y un (met)acrilato que contiene una cadena de poli(óxido de propileno).

Documento de Patente 1: Patente Japonesa Núm. 3.320.491

Documento de Patente 2: Patente Japonesa Núm. 3.820.694

Documento de Patente 3: Documento WO 2005/097851

45 Descripción de la Invención**Problema a ser Resuelto por la Invención**

Sin embargo, el agente para el desprendimiento de la suciedad descrito en el Documento de Patente 3 tiene el problema de que la durabilidad frente al lavado no es suficiente de manera que el funcionamiento tiende a ser malo a medida que se repite el lavado.

Para un agente antisuciedad de tipo flúor que emplea un grupo perfluoroalquilo de cadena corta que tiene menos de 8 átomos de carbono, es necesario compensar una disminución del funcionamiento debida al acortamiento de la cadena del grupo perfluoroalquilo con otro componente, pero es difícil satisfacer la propiedad antisuciedad, la impermeabilidad al agua/aceite y la durabilidad al mismo tiempo.

La presente invención se ha realizado en estas circunstancias y tiene el objeto de proporcionar una composición antisuciedad que es una composición antisuciedad de tipo flúor que emplea un grupo perfluoroalquilo de cadena corta y que tiene una propiedad antisuciedad y de impermeabilidad al agua/aceite excelente y al mismo tiempo presenta buena durabilidad frente al lavado, un método para su producción, y un artículo tratado con tal composición antisuciedad.

Modos de Resolver el Problema

Con el fin de resolver el problema anterior, la composición antisuciedad de la presente invención comprende un fluorocopolímero que comprende de 30 a 65% en masa de unidades polimerizadas (a) sobre la base del siguiente monómero (a), de 1 a 67% en masa de unidades polimerizadas (b1) sobre la base del siguiente monómero (b1) y de 3 a 34% en masa de unidades polimerizadas (b2) sobre la base del siguiente monómero (b2), donde el contenido de $-(C_2H_4O)-$ es de 20 a 65% en masa, y el contenido de $-(C_4H_8O)-$ es de 2 a 13% en masa:

Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, donde Z es un grupo perfluoroalquilo C1-C6 o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK-$ (donde m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 0 a 4, y cada uno de W y K que son independientes entre sí, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\varphi$, $-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pOCOCR=CH_2]-$ o $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, φ es un grupo fenileno, y p es un número entero de 0 a 4,

Monómero (b1): un compuesto representado por $CH_2=CR^1-G^1-(C_2H_4O)_{q1}-R^2$,

Monómero (b2): un compuesto representado por $CH_2=CR^3-G^2-(C_2H_4O)_{q2}-(C_4H_8O)_{q3}-R^4$,

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de $q1$ y $q3$ que son independientes entre sí, es un número entero de 1 a 50, $q2$ es un número entero de 0 a 50, cada uno de G^1 y G^2 que son independientes entre sí, es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (donde r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4).

Adicionalmente, la presente invención proporciona un artículo tratado con la composición antisuciedad de la presente invención.

Adicionalmente, el método para producir la composición antisuciedad de la presente invención comprende una etapa de polimerización de una mezcla monomérica que comprende de 30 a 65% en masa del anterior monómero (a), de 1 a 67% en masa del anterior monómero (b1) y de 3 a 34% en masa del anterior monómero (b2), donde el contenido de $-(C_2H_4O)-$ es de 20 a 65% en masa, y el contenido de $-(C_4H_8O)-$ es de 2 a 13% en masa, en presencia de un iniciador de la polimerización en el medio.

Efecto de la Invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una composición antisuciedad que comprende, como componente eficaz, un fluorocopolímero que tiene un grupo perfluoroalquilo C1-C6 y que tiene una propiedad antisuciedad y de impermeabilidad al agua/aceite excelente y que, al mismo tiempo, presenta buena durabilidad frente al lavado, y un artículo tratado con tal composición antisuciedad.

Mejor Modo de Llevar a Cabo la Invención

El fluorocopolímero contenido en la composición antisuciedad de la presente invención comprende al menos unidades polimerizadas (a) sobre la base del monómero (a), unidades polimerizadas (b1) sobre la base del monómero (b1) y unidades polimerizadas (b2) sobre la base del monómero (b2). Adicionalmente, puede contener unidades polimerizadas (c) sobre la base del monómero (c) y/o unidades polimerizadas (d) sobre la base del monómero (d).

<Monómero (a)>

Las unidades polimerizadas (a) son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión de un enlace doble en un grupo insaturado polimerizable en el monómero (a).

El monómero (a) es un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$.

Z en $(Z-Y)_nX$ es un grupo perfluoroalquilo C1-C6 o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK-$ (donde m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 0 a 4, y cada uno de W y K que son independientes entre sí, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo ($-CF_3$)).

Z es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo C1-C6, más preferiblemente $F(CF_2)_2-$, $F(CF_2)_3-$, $F(CF_2)_4-$, $F(CF_2)_5-$, $F(CF_2)_6-$ o $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$, muy preferiblemente $F(CF_2)_4-$, $F(CF_2)_5-$ o $F(CF_2)_6-$.

Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo. Y es preferiblemente un grupo orgánico bivalente.

Y es más preferiblemente un grupo bivalente representado por $-R^M-T-R^N-$, donde cada uno de R^M y R^N que son independientes entre sí, es un enlace sencillo o un grupo hidrocarbonado bivalente insaturado o saturado C1-C22 que puede contener al menos un átomo de oxígeno etérico, y T es un enlace sencillo, $-COO-$, $-OCONH-$, $-CONH-$, $-SO_2NH-$, $-SO_2NR'-$ (donde R' es un grupo alquilo C1-C6) o $-NHCONH-$.

Y es preferiblemente a un grupo alquileo C1-C10, $-CH=CHCH_2-$, $-(CH_2CHR^jO)_jCH_2CH_2-$ (donde j es un número entero de 1 a 10, y R^j es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), $-C_2H_4OCONHC_2H_4-$, $-C_2H_4OCOOC_2H_4-$ o $-COOC_2H_4-$, más preferiblemente a un grupo alquileo C1-C10, adicionalmente preferiblemente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_{11}-$ o $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$.

X es un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, es $-CR=CH_2$, $-CR=CH-CH=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\phi$ $-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, es $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pOCOCR=CH_2]-$ o $-OCOCH=CHCOO-$ (donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, y p es un número entero de 0 a 4).

X es preferiblemente $-OCOCR=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$, más preferiblemente $-OCOCR=CH_2$, con lo que la solubilidad en un disolvente será excelente, y se puede llevar a cabo fácilmente la polimerización en emulsión. R es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor o un átomo de cloro) o un grupo alquileo C1-C3, más preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, con lo que la capacidad de polimerización es excelente.

El monómero (a) es preferiblemente (met)acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo ($C_6F_{13}C_2H_4OCHO=CH_2$ o (met)acrilato de $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexilo ($C_4F_9C_2H_4OCHO=CH_2$ o $C_4F_9C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$), o α -cloroacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo ($C_6F_{13}C_2H_4OCOC(Cl)=CH_2$).

En cuanto al monómero (a), se puede utilizar un solo tipo o se pueden utilizar dos o más tipos combinados.

<Monómero (b1)>

Las unidades polimerizadas (b1) son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión de un enlace doble etilénico en el monómero (b1).

El monómero (b1) es un compuesto representado por $CH_2=CR^1-G^1-(OE)_{q1}-R^2$. En esta memoria, "OE" representa $-C_2H_4O-$.

En la fórmula, cada uno de R^1 y R^2 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente un grupo metilo, q_1 es un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 20, y G^1 es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (donde r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4), preferiblemente $-COO(CH_2)_r-$ (donde r es un número entero de 0 a 4).

El monómero (b1) es preferiblemente monoacrilato de poli(óxido de etileno) ($CH_2=CHCOO(OE)_{q1}H$), monometacrilato de poli(óxido de etileno) ($CH_2=C(CH_3)COO(OE)_{q1}H$), monoacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) ($CH_2=CHCOO(OE)_{q1}CH_3$) o monometacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) ($CH_2=C(CH_3)COO(OE)_{q1}CH_3$), más preferiblemente metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno).

En cuanto al monómero (b1), se puede utilizar un solo tipo, o se pueden utilizar dos o más tipos combinados.

<Monómero (b2)>

Las unidades polimerizadas (b2) son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión de un enlace doble etilénico en el monómero (b2).

El monómero (b2) es el compuesto representado por $CH_2=CR^3-G^2-(OE)_{q2}-(OT)_{q3}-R^4$. En esta memoria, "OT" representa $-C_4H_8O-$.

En la fórmula, cada uno de R^3 y R^4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R^3 es preferiblemente un grupo metilo, y R^4 es preferiblemente un átomo de hidrógeno. q_2 es un número entero de 0 a 50, preferiblemente de 2 a 20, y q_3 es un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 20, G^2 es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (donde r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4), preferiblemente $-COO(CH_2)_r-$ (donde r es un número entero de 0 a 4).

En el monómero (b2), cuando q_2 es al menos 1, la cadena copolimérica de óxido de etileno (OE) y óxido de tetrametileno (OT) puede ser una cadena copolimérica al azar o una cadena copolimérica de bloques.

El monómero (b2), es preferiblemente monoacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno) ($CH_2=CHCOO-[(OE)_{q2}-(OT)_{q3}]-H$), monometacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno) ($CH_2=C(CH_3)COO-[(OE)_{q2}-(OT)_{q3}]-H$),

(OT)_{q3}-H), monoacrilato de metoxipoli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno) (CH₂=CHCOO-[(OE)_{q2}-(OT)_{q3}]-CH₃), monometacrilato de metoxipoli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno) (CH₂=C(CH₃)COO-[(OE)_{q2}-(OT)_{q3}]-CH₃), monoacrilato de polióxido de tetrametileno (CH₂=CHCOO-(OT)_{q3}-H), metacrilato de polióxido de tetrametileno (CH₂=C(CH₃)COO-(OT)_{q3}-H), monoacrilato de metoxipolióxido de tetrametileno (CH₂=CHCOO-(OT)_{q3}-CH₃), o monometacrilato de metoxipolióxido de tetrametileno (CH₂=C(CH₃)COO-(OT)_{q3}-CH₃), más preferiblemente monometacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno).

En cuanto al monómero (b2), se puede utilizar un solo tipo, o se pueden utilizar dos o más tipos combinados.

10 <Monómero (c)>

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

15 El monómero (c) es un compuesto representado por CH₂=CR⁵-M-Q-NR⁶R⁷ o CH₂=CR⁵-M-Q-N(O)R⁶R⁷.

En las fórmulas, R⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es -COO- (enlace éster) o -CONH- (enlace amida), Q es un grupo alquileo C2-C4 o un grupo alquileo C2-C3 que tiene algunos o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, y cada uno de R⁶ y R⁷ que son independientes entre sí, es un grupo bencilo, un grupo alquilo C1-C8 o un grupo alquilo C2-C3 que tiene algunos de los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo. R⁶, R⁷ y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o R⁶, R⁷, el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.

M es preferiblemente -COO- (enlace éster), Q es preferiblemente un grupo alquileo C2-C4, y cada uno de R⁶ y R⁷ es preferiblemente un grupo alquilo C1-C4.

El monómero (c) es preferiblemente (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, más preferiblemente metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo.

En cuanto al monómero (c), se puede utilizar un solo tipo, o se pueden utilizar dos o más tipos combinados.

35 <Monómero (d)>

Las unidades polimerizadas (d) son unidades polimerizadas formadas por medio de la escisión de un enlace doble en un grupo insaturado polimerizable en el monómero (d).

40 El monómero (d) es un monómero que es copolimerizable con los monómeros (a), (b1) y (b2) y que tiene al menos un grupo funcional entrecruzable seleccionado del grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo metilol y un grupo alcoximetilo y no tiene un grupo perfluoroalquilo. Uno que pertenezca al monómero (b1) o (b2), no pertenece al monómero (d).

45 El monómero (d) es preferiblemente un derivado de un (met)acrilato o un derivado de un compuesto vinílico.

En cuanto al monómero (d), se pueden mencionar preferiblemente los siguientes compuestos.

50 (1) Un compuesto que tiene un grupo isocianato: (Met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, o (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

(2) Un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado: Un aducto de 2-butanonaóxima con (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de pirazol con (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol con (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de un 3-metilpirazol con (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de ε-caprolactama con (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 2-butanonaóxima con (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de pirazol con (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol con (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3-metilpirazol con (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de ε-caprolactama con (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 2-butanonaóxima con (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de pirazol con (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol con (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3-metilpirazol con (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, o un aducto de ε-caprolactama con (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

(3) Un compuesto que tiene un enlace uretano: Isocianurato de trialilo, un aducto de diisocianato de tolileno con acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxiopropilo, un aducto de diisocianato de hexametileno con acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxiopropilo, o un aducto de diisocianato de hexametileno con triacrilato de pentaeritritol.

65 (4) Un compuesto que tiene un grupo alcoxisililo: A compuesto representado por CH₂=CR⁸-D-E-SiR^aR^bR^c (donde D es -OCO-, -COO- o un enlace sencillo, E es un grupo alquileo C1-C4, cada uno de R^a, R^b

y R^c que son independientes entre sí, es un grupo alquilo C1-C6 o un grupo alcoxi C1-C6, y R^b es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo).

5 Los ejemplos específicos incluyen 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildimetoximetilsilano, 3-metacrililoiloxipropiltrióxidosilano, 3-metacrililoiloxipropiletoxietilsilano, viniltrimetoxisilano, etc.

(5) Un compuesto que tiene un grupo epoxi: (Met)acrilato de glicidilo, o un (met)acrilato de monoglicidileter de polioxilalquilenglicol.

10 (6) Un compuesto que tiene un grupo metilol o un grupo alcoximetilo: N-metilol(met)acrilamida, N-metilmetil(met)acrilamida, N-etoximetil(met)acrilamida o N-butoximetil(met)acrilamida.

Entre ellos, el polímero (d) es preferiblemente el apartado (2) anterior es decir un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado, particularmente de manera preferible un aducto de 3,5-dimetilpirazol con (met)acrilato de 2-isocianatoetilol.

15 En cuanto al monómero (d), se puede utilizar un solo tipo, o se pueden utilizar dos o más tipos combinados.

<Otros Monómeros >

20 En la presente invención, el fluorocopolímero puede contener adicionalmente unidades polimerizadas sobre la base de los monómeros (que pueden ser referidas como los otros monómeros) que son copolimerizables con los monómeros (a), (b1) y (b2) y que no pertenecen a ninguno de los monómeros (a) a (d), con el fin de mejorar propiedades físicas tales como la adherencia o la propiedad de adhesión del fluorocopolímero al sustrato, la durabilidad frente a la fricción, etc.

25 Los ejemplos de tales 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, cetil vinil éter, dodecil vinil éter, isobutil vinil éter, etil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilamida de diacetona modificada con metilol, vinil alquil 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 ϵ -caprolactona, di(met)acrilato de poli(óxido de etileno), di(met)acrilato de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), di(met)acrilato de diglicidil éter de óxido de propileno, di(met)acrilato de diglicidil éter de trióxido de propileno, di(met)acrilato de diglicidil éter de glicerol, etc.

40 Entre ellos se prefieren desde el punto de vista de la eficacia en la mejora de la propiedad de formación de película o la durabilidad de la composición antisuciedad, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, un aducto de metacrilato de 2-hidroxietilo y ϵ -caprolactona, di(met)acrilato de poli(óxido de etileno), di(met)acrilato de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), o di(met)acrilato de diglicidil éter de glicerol.

45 Son particularmente preferidos desde el punto de vista de la eficacia en la mejora de la impermeabilidad al aceite, un monómero bifuncional tal como di(met)acrilato de poli(óxido de etileno), di(met)acrilato de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) o di(met)acrilato de diglicidil éter de glicerol.

<Fluorocopolímero>

50 (1) En el caso en el que el fluorocopolímero tiene la unidad polimerizada (a), (b1) y (b2) y no tiene las unidades polimerizadas (c) y (d), la proporción de las unidades polimerizadas (a) en el fluorocopolímero es de 30 a 65% en masa, preferiblemente de 40 a 65% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b1) es de 1 a 67% en masa, preferiblemente de 10 a 40% en masa, y la proporción de las unidades polimerizadas (b2) es de 3 a 34% en masa, preferiblemente de 5 a 25% en masa. En el caso en el que también se utilizan otros monómeros, la proporción de unidades polimerizadas sobre la base de tales otros monómeros es preferiblemente a lo sumo de 20% en masa, más preferiblemente a lo sumo de 10% en masa.

60 Adicionalmente, en el fluorocopolímero, la proporción del contenido total de la cadena de OE (-C₂H₄O-) es de 20 a 65% en masa, preferiblemente de 25 a 50% en masa, más preferiblemente de 25 a 35% en masa, y la proporción del contenido total de la cadena de OT (-C₄H₈O-) es de 2 a 13% en masa, preferiblemente de 3 a 10% en masa, más preferiblemente de 4 a 8% en masa. Se prefiere particularmente que en el fluorocopolímero, la proporción del contenido total de la cadena de OE (-C₂H₄O-) sea de 25 a 50% en masa, y la proporción del contenido total de la cadena de OT (-C₄H₈O-) sea de 3 a 10% en masa.

Dentro del intervalo anterior, en un artículo tratado con la composición antisuciedad de la presente invención, se pueden conseguir buena impermeabilidad al agua/aceite, buena propiedad antisuciedad y buena durabilidad frente al lavado con buen equilibrio al mismo tiempo.

5 En la presente invención, cada una de las proporciones de las respectivas unidades polimerizadas, la proporción de la cadena de OE y la proporción de cadena de OT, es un valor obtenible a partir de las cantidades cargadas de los respectivos monómeros, suponiendo que la masa de las unidades polimerizadas derivadas del iniciador de la polimerización y el agente de transferencia de cadena en el fluorocopolímero es 0 (cero).

10 (2) En el caso en el que el fluorocopolímero tiene las unidades polimerizadas (a), (b1), (b2) y (c) y no tiene las unidades polimerizadas (d), en el fluorocopolímero, la proporción de las unidades polimerizadas (a) es de 30 a 65% en masa, preferiblemente de 40 a 65% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b1) es de 1 a 65% en masa, preferiblemente de 10 a 40% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b2) es de 3 a 34% en masa, preferiblemente de 5 a 25% en masa, y la proporción de las unidades polimerizadas (c) es de 2 a 10% en masa, preferiblemente de 2 a 6% en masa. En el caso en el que también se utilizan otros monómeros, la proporción de las unidades polimerizadas sobre la base de tales otros monómeros es preferiblemente a lo sumo de 20% en masa, más preferiblemente a lo sumo de 10% en masa.

20 Las proporciones de los contenidos de la cadena de OE y cadena de OT son las mismas que en el anterior caso (1).

Mediante la incorporación de las unidades polimerizadas (c) al fluorocopolímero, se hace posible dispersar fácilmente el fluorocopolímero en un medio acuoso.

25 (3) En el caso en el que el fluorocopolímero tiene las unidades polimerizadas (a), (b1), (b2) y (d) y no tiene las unidades polimerizadas (c), en el fluorocopolímero, la proporción de las unidades polimerizadas (a) es de 30 a 64% en masa, preferiblemente de 40 a 64% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b1) es de 1 a 66% en masa, preferiblemente de 10 a 40% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b2) es de 3 a 34% en masa, preferiblemente de 5 a 25% en masa, y la proporción de las unidades polimerizadas (d) es de 1 a 5% en masa, preferiblemente de 1 a 4% en masa. En el caso en el que también se utilizan otros monómeros, la proporción de las unidades polimerizadas sobre la base de tales otros monómeros es preferiblemente a lo sumo de 20% en masa, más preferiblemente a lo sumo de 10% en masa.

30 Las proporciones de los contenidos de la cadena de OE y cadena de OT son las mismas que en el anterior caso (1).

35 Mediante la incorporación de las unidades polimerizadas (d) al fluorocopolímero, en un artículo tratado con la composición antisuciedad de la presente invención, particularmente en un artículo donde el sustrato que se va a tratar contiene algodón, los efectos se pueden mantener fácilmente, y la durabilidad se mejorará. Adicionalmente, la impermeabilidad al agua/aceite y propiedad antisuciedad será mejor.

40 (4) En el caso en el que el fluorocopolímero tiene las unidades polimerizadas (a), (b1), (b2), (c) y (d), en el fluorocopolímero, la proporción de las unidades polimerizadas (a) es de 30 a 64% en masa, preferiblemente de 40 a 64% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b1) es de 1 a 64% en masa, preferiblemente de 10 a 40% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (b2) es de 3 a 34% en masa, preferiblemente de 5 a 25% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas (c) es de 2 a 10% en masa, preferiblemente de 2 a 6% en masa, y la proporción de las unidades polimerizadas (d) es de 1 a 5% en masa, preferiblemente de 1 a 4% en masa. En el caso en el que también se utilizan otros monómeros, la proporción de unidades polimerizadas sobre la base de tales otros monómeros es preferiblemente a lo sumo de 20% en masa, más preferiblemente a lo sumo de 10% en masa.

50 Las proporciones de los contenidos de la cadena de OE y cadena de OT son las mismas que en el anterior caso (1).

En el fluorocopolímero de la presente invención, la combinación de los monómeros (a), (b1) y (b2) es preferiblemente tal que el monómero (a) es al menos un miembro seleccionado 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 α -cloroacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo; el monómero (b1) es metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno); y el monómero (b2) es monometacrilato de poli(óxido de etileno-óxido de tetrametileno).

60 El peso molecular promedio en masa (Mw) del fluorocopolímero es preferiblemente de 5.000 a 100.000, más preferiblemente de 10.000 a 50.000. Cuando el peso molecular promedio en masa es al menos el valor del límite inferior en el intervalo anterior, la durabilidad y la impermeabilidad al aceite serán excelentes, y cuando es a lo sumo el valor del límite superior, la propiedad de formación de película y estabilidad frente a los líquidos serán excelentes.

65 En esta memoria, el peso molecular promedio en masa del fluorocopolímero es un peso molecular calculado como el poliestireno obtenido mediante medición por medio de cromatografía de penetración utilizando una curva de calibración preparada por medio del uso de una muestra de poliestireno convencional.

<Método para la Producción del Fluorocopolímero>

El fluorocopolímero en la presente invención se puede obtener llevando a cabo una reacción de polimerización de monómeros en un disolvente de polimerización mediante la utilización de un método conocido.

El disolvente de polimerización no está limitado particularmente, y puede ser, por ejemplo, una cetona tal como acetona, metiletilcetona o metilisobutilcetona; 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 dioxano; un éter de glicol o su derivado, tal como un etiléter o metiléter de etilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol; 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).

En la reacción de polimerización para obtener el fluorocopolímero, la concentración total de monómeros en todas las materias primas cargadas (incluyendo el disolvente de polimerización) se encuentra preferiblemente en un intervalo de 5 a 60% en masa, más preferiblemente en un intervalo de 10 a 40% en masa.

En la reacción de polimerización para obtener el fluorocopolímero, se prefiere emplear un iniciador de la polimerización. El iniciador de la polimerización es preferiblemente un peróxido tal como peróxido bencilo, peróxido de laurilo, peróxido succínico o perpivalato de terc-butilo; un compuesto azoico. La concentración del iniciador de la polimerización en el disolvente es preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros.

Los ejemplos específicos del iniciador de la polimerización son preferiblemente 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 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), dimetilazobisisobutirato, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), etc., más preferiblemente 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] y 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico).

Se prefiere emplear un agente de transferencia de cadena en la reacción de polimerización para ajustar el grado de polimerización (peso molecular) del fluorocopolímero. Por medio del uso de tal agente de transferencia de cadena, también existe tal efecto de que se puede aumentar la concentración total de monómeros en el disolvente. El agente de transferencia de cadena puede ser, por ejemplo, preferiblemente un alquilmercaptano tal como terc-dodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano o estearilmercaptano; aminoetanotiol, mercaptoetanol, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioglicólico, ácido 3,3'-ditiopropiónico, tioglicolato de 2-etilhexilo, tioglicolato de n-butilo, tioglicolato de metoxibutilo, tioglicolato de etilo, 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, o tetracloruro de carbono. La cantidad del agente de transferencia de cadena es preferiblemente de 0 a 2 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros.

La temperatura de reacción durante la reacción de polimerización se encuentra preferiblemente en un intervalo de la temperatura ambiente al punto de ebullición de la mezcla de reacción. Con vistas a utilizar eficazmente el iniciador de la polimerización, ésta es al menos la temperatura de vida media del iniciador de la polimerización, más preferiblemente de 30 a 90°C.

La composición antisuciedad de la presente invención contiene preferiblemente el fluorocopolímero que contiene las unidades polimerizadas (c) y un medio acuoso, donde el contenido de disolvente orgánico volátil es a lo sumo de 1% en masa.

En el caso en el que como composición antisuciedad de la presente invención, se va a obtener una composición que tiene el fluorocopolímero dispersado en un medio acuoso, donde el contenido del disolvente orgánico volátil es a lo sumo de 1% en masa, se añade un medio acuoso después de la reacción de polimerización, y el tratamiento para eliminar el disolvente de polimerización se lleva a cabo según requiera el caso. La eliminación del disolvente de polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, por medio de tratamiento de separación mediante evaporación (volatilización).

El medio acuoso puede ser un líquido que contiene agua, donde el contenido de disolvente orgánico volátil es a lo sumo de 1% en masa, y específicamente puede ser preferiblemente agua o una mezcla azeotrópica que contiene agua.

En la presente invención, un disolvente orgánico volátil en la composición antisuciedad significa un disolvente orgánico que se volatiliza, cuando la composición antisuciedad se almacena a temperatura ambiente, y específicamente, es un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición a 1×10^5 Pa (referido más adelante simplemente como "un punto de ebullición") siendo a lo sumo de 100°C. Aquí, un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con agua no está incluido en el disolvente orgánico volátil.

En la composición antisuciedad en una forma en la que el fluorocopolímero se dispersa en un medio acuoso, el contenido del disolvente orgánico volátil puede ser a lo sumo de 1% en masa y es muy preferiblemente cero.

5 En el caso en el que el fluorocopolímero se va a dispersar en un medio acuoso, tal fluoropolímero preferiblemente contiene las unidades polimerizadas (c). Adicionalmente, como disolvente de polimerización, se prefiere emplear un disolvente que tenga un punto de ebullición relativamente bajo (por ejemplo, un punto de ebullición de a lo sumo 80°C) o un disolvente que tenga una composición azeotrópica con agua, entre los disolventes de polimerización anteriormente mencionados, puesto que la eficacia de manejo en el tratamiento después de la reacción de polimerización es buena. Como ejemplo del disolvente que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, se pueden mencionar acetona o metanol. El disolvente que tiene una composición azeotrópica con agua puede ser, por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, alcohol 2-propílico, monometiléter de propileno glicol o monometiléter de dipropilenglicol. Es más preferida la acetona.

15 En el caso en el que el fluorocopolímero contiene las unidades polimerizadas (c), se prefiere que después de obtener el fluorocopolímero por medio de una reacción de polimerización de monómeros, los grupos amino en el copolímero se conviertan en sales de aminas, con lo que se mejorará la dispersabilidad del copolímero en el medio acuoso.

20 Para la conversión en sales de aminas, se prefiere utilizar un ácido o similares, y es más preferido emplear un ácido que tenga una constante de disociación o una constante de disociación primaria de al menos 10^{-5} . El ácido puede ser, por ejemplo, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfónico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico o ácido láctico, más preferiblemente ácido acético.

25 Por otra parte, en lugar de convertir los grupos amino del fluorocopolímero en sales de aminas por medio de la utilización de un ácido, los grupos amino se pueden convertir en sales de amonio cuaternario (conversión en sal cuaternaria) utilizando yoduro de metilo, yoduro de etilo, ácido dimetilsulfúrico, ácido dietilsulfúrico, cloruro de bencilo, ácido tritilfosfórico, ácido metil-p-toluenosulfónico o similares.

30 <Composición Antisuciedad>

En el caso en el que la composición antisuciedad de la presente invención está en una forma en la que el fluorocopolímero se disuelve en un disolvente orgánico, la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero en la composición antisuciedad se encuentra preferiblemente en un intervalo de 5 a 60% en masa, más preferiblemente de 10 a 40% en masa.

35 En el caso en el que la composición antisuciedad de la presente invención está en una forma en la que el fluorocopolímero se dispersa en un medio acuoso, la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero en la composición antisuciedad es preferiblemente de 1 a 50% en masa, más preferiblemente de 10 a 30% en masa.

40 Adicionalmente, en un caso en el que la composición antisuciedad de la presente invención se aplica en la práctica para el tratamiento de un sustrato, la concentración del contenido de sólidos se puede seleccionar adecuadamente dependiendo del sustrato, el método de tratamiento, etc. Por ejemplo, ésta es preferiblemente de 0,05 a 10% en masa, más preferiblemente de 0,1 a 5% en masa.

45 La composición antisuciedad de la presente invención puede contener preferiblemente un agente de entrecruzamiento y/o un catalizador para mejorar la adherencia a un sustrato por medio de la formación de una unión de entrecruzamiento con el sustrato, en una cantidad de 0,3 a 1% en masa en la composición antisuciedad en el momento de la aplicación al tratamiento final del sustrato.

50 En cuanto a tal agente de entrecruzamiento, se puede utilizar adecuadamente un agente de entrecruzamiento conocido. Específicamente, éste puede ser, por ejemplo, urea o un producto condensado o un producto condensado preliminarmente de melamina-formaldehído, metilol-dihidroxi-etileno-urea o su derivado, uron, metilol-etileno-urea, metilol-propileno-urea, metilol-triazona, un producto condensado de diciandiamida-formaldehído, metilol-carbamato, metilol-(met)acrilamida, uno de sus polímeros, divinilsulfona, poliamida o su derivado catiónico, un derivado epoxídico de p. ej. diglicidilglicerol, un derivado 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 clorometiléter de etilenglicol, una resina de poliamina-poli-amida-epiclorhidrina o poli(alcohol vinílico).

El catalizador anterior puede ser preferiblemente cloruro de amonio o una sal de alcanolamina.

60 En la composición antisuciedad de la presente invención pueden estar contenidos diversos aditivos. Tales aditivos pueden ser, por ejemplo, un agente repelente de agua/aceite de tipo flúor no incluido en el alcance del fluorocopolímero en la presente invención, una combinación polimérica de tipo no flúor, un agente penetrante, un agente desespumante, un coadyuvante para la formación de película, un insecticida, un retardante de la llama, un agente antiestático, un agente antiarrugas, un suavizante, etc.

65

<Artículo Tratado>

El artículo tratado de la presente invención es aquel que tiene la composición antisuciedad aplicada a un sustrato.

5 El sustrato no está limitado particularmente, y puede ser, por ejemplo, fibras, tela de fibras, tela tricotada, tela no tejida, vidrio, papel, lana, piel, piel artificial, pelo, amianto, ladrillos, cemento, cerámica, metal u óxido metálico, producto cerámico, plásticos, etc. Entre ellos, son más preferidos la fibras, la tela de fibras, la tela tricotada o la tela no tejida. Los ejemplos de las fibras incluyen fibras naturales de animales o plantas tales como algodón, cáñamo, lana o seda, una fibra sintética tal como poliamida, poliéster, poli(alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo) o polipropileno, una fibra semisintética tal como rayón o acetato, una fibra inorgánica tal como fibra de vidrio, y formas mixtas de las mismas.

15 El método para la aplicación de la composición antisuciedad al sustrato no está limitado particularmente con tal que sea un método capaz de adherir la composición antisuciedad al sustrato. Por ejemplo, se prefiere un método que comprende aplicarla a 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 la temperatura ambiente o mediante calentamiento, y se lleva a cabo preferiblemente mediante calentamiento. En el caso del calentamiento, la temperatura está a un nivel de 40 a 200°C. Adicionalmente, en un caso en el que la composición antisuciedad contiene un agente de entrecruzamiento, se prefiere llevar a cabo el curado por medio de calentamiento a una temperatura de al menos la temperatura de entrecruzamiento del agente de entrecruzamiento, según requiera el caso.

25 En el artículo tratado obtenido de este modo, se adhiere una película de revestimiento elaborada de la composición antisuciedad de la presente invención a la superficie del sustrato, y preferiblemente, la superficie del sustrato se recubre con tal película de revestimiento.

30 De acuerdo con la presente invención, se utiliza un grupo perfluoroalquilo que tiene una cadena más corta que nunca como grupo perfluoroalquilo contenido en el fluorocopolímero, y sin embargo, el artículo tratado por medio del tratamiento de un sustrato con la composición antisuciedad de la presente invención tiene una impermeabilidad al agua/aceite y propiedad antisuciedad excelentes y también tiene una durabilidad frente al lavado excelente.

35 Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, tal fluorocopolímero puede se puede dispersar en un medio acuoso para obtener una composición antisuciedad. Por lo tanto, es posible realizar una composición antisuciedad respetuosa con el medio ambiente que contiene poco o nada de disolvente orgánico volátil.

40 Como se muestra claramente en el Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2 proporcionados más adelante, por medio de la incorporación de OE y OT como cadenas de óxido de alquileo, la durabilidad frente al lavado se mejorará en comparación con el caso (Ejemplo Comparativo 1) en el que solo se incorpora OE y el caso (Ejemplo Comparativo 2) en el que se incorporan OE y una cadena de óxido de propileno (-C₃H₆O-, más adelante referido a veces como OP), y la impermeabilidad al agua/aceite y la propiedad antisuciedad también serán buenas. Se considera que dicha mejora es tal que mediante el uso de las unidades polimerizadas (b2) que contienen OT, la adherencia de la composición antisuciedad al sustrato se mejora eficazmente. La razón es que el monómero que contiene OE y OT tiene una Tg (punto de transición vítrea) inferior a la del monómero que contiene OE u OP solo, y como consecuencia, la Tg del fluorocopolímero tiende a ser baja, y se mejorará la propiedad de formación de película. Adicionalmente, por medio de la incorporación de OT y OE a una razón específica, se considera que se han obtenido una excelente durabilidad frente al lavado, y buena impermeabilidad al agua/aceite y propiedad antisuciedad, al mismo tiempo con buen equilibrio.

50 Adicionalmente, en la composición antisuciedad de la presente invención, el monómero (a) que tiene grupos R^F que tienen a lo sumo de 6 átomos de carbono se utiliza como materia prima, por medio de lo cual es posible llevar el contenido de un ácido perfluorooctanoico (PFOA), ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y precursores o análogos de los mismos (es decir el contenido en un caso en el que la concentración del contenido de sólidos en la composición antisuciedad es de 20% en masa) a un nivel no superior al límite de detección como valor analítico de LC/MS/MS por medio del método descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2007-333564.

Ejemplos

60 Ahora, se describirá la presente invención con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero se debe entender que la presente invención no está restringida de ningún modo a tales Ejemplos. En lo sucesivo, "%" significa "% en masa" a no ser que se especifique lo contrario. Adicionalmente, en una fórmula química que representa un compuesto que contiene una cadena de óxido de alquileo, el valor para la longitud de la cadena de óxido de alquileo es un valor medio.

65 La evaluación de la diversas propiedades se llevó a cabo mediante los métodos siguientes.

[Preparación de la Tela de Ensayo: Método de Tratamiento de la Tela Sustrato]

En 150 g de un líquido de tratamiento obtenido en cada uno de los siguientes Ejemplos, una tela sustrato (tela no tratada) se sumergió y a continuación se escurrió con un rodillo hasta una captación de humedad de 80 a 90%. A continuación, se secó a 110°C durante 90 segundos y adicionalmente se sometió a tratamiento de curado térmico a 170°C durante 60 segundos para obtener una ropa de ensayo.

Como tela sustrato (tela no tratada), se utilizaron dos tipos es decir (1) una tela tropical (referida más adelante como PET) fabricada de poliéster no teñido, y (2) una tela burda (referida más adelante como TC) que tenía poliéster/algodón combinados en una proporción de 65/35.

[Método para la Evaluación de la Impermeabilidad al Aceite: Grados de Impermeabilidad al Aceite (IA)]

Con respecto a la tela de ensayo preparada por medio del método anterior, la impermeabilidad al aceite se evaluó de acuerdo con el método TM118 bajo los patrones de la AATCC y se mostró por medio de los grados de impermeabilidad al aceite identificados en la Tabla 1. Los grados de impermeabilidad al aceite están basados en la humectabilidad de la tela, de ocho tipos de disolventes hidrocarbonados (líquidos de ensayo) con tensión superficial diferente. A mayor grado de impermeabilidad al aceite, mayor impermeabilidad al aceite. El símbolo +(-) para el grado de impermeabilidad al aceite indica que el funcionamiento en cuestión es ligeramente mejor (escaso). Este grado de impermeabilidad al aceite se representará por medio de "IA".

[Evaluación de la Durabilidad frente al lavado]

El lavado se llevó a cabo de acuerdo con el método de lavado JIS L-0217 103. Aquí, como detergente, se utilizó un detergente débilmente alcalino, y no se lleva a cabo acabado con iones. El resultado de la evaluación después de llevar a cabo el lavado una vez se muestra en la sección para "Inicial", y el resultado de la evaluación después de repetir el mismo método de lavado 5 veces se muestra en la sección para "HL5". En el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, con el fin de evaluar la durabilidad frente al lavado durante un período de tiempo prolongado, se repitió 10 veces y 15 veces el mismo método de lavado para llevar a cabo las evaluaciones respectivamente, y los resultados de evaluación respectivos se muestran en las secciones para "HL10" y "HL15", respectivamente.

TABLA 1

Grado de Impermeabilidad al Aceite	Líquido de Ensayo	Tensión superficial del líquido de ensayo dyn/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	Menos de 1	

[Método para la Evaluación de la Propiedad de Liberación de la Suciedad (Propiedad LS)]

A la tela de ensayo preparada por medio del método anterior, se le adhirieron cada uno de los siguientes tres tipos de líquidos de manchado, seguido de lavado, con lo que se evaluó la propiedad de liberación de la suciedad por medio del siguiente método. Para la evaluación, se observó visualmente el grado de eliminación del líquido de manchado y se representó mediante los grados identificados en la Tabla 2. A mayor grado, mayor propiedad de liberación de la suciedad. El símbolo +(-) para clasificar el grado de liberación de la suciedad indica que el funcionamiento en cuestión es ligeramente mejor (escaso).

[Mancha Oleosa 1 (DMO)]

Una tela de ensayo se extendió sobre un papel secante colocado horizontalmente, y se añadieron gota a gota 5 gotas (alrededor de 0,2 ml) de un líquido de manchado que tenía 0,1% en masa de negro de humo añadido a aceite para motores usado. Se colocó encima una lámina de polietileno, y encima se colocó un peso de 60 g. Al cabo de una hora, se quitaron el peso y la lámina de polietileno. El exceso de líquido de manchado se quitó limpiándolo con

un papel de filtro, y la tela de ensayo se dejó estar a la temperatura ambiente durante 20 minutos y a continuación se sometió a lavado. La evaluación frente a este líquido de manchado se representará más adelante por medio de "DMO".

5 **[Mancha Acuosa]**

Se llevó a cabo la misma operación que en [Mancha Oleosa (DMO)] anterior excepto que como líquido de manchado, se utilizó uno preparado mezclando las mismas cantidades de una solución acuosa al 0,1% en masa de colorante alimentario rojo Núm. 2 (nombre químico: amaranto) como aditivo alimentario y una solución acuosa al 10,0% en masa de azúcar (sacarosa). La evaluación frente a este líquido de manchado se representará más adelante por medio de "Mancha acuosa".

[Mancha Oleosa 2]

15 Una tela de ensayo se extendió sobre un papel secante colocado horizontalmente, y sobre la misma se añadieron gota a gota 3 gotas (alrededor de 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 la ferrita y 0,5% en masa de Oil Red desde una altura de 10 cm y se dejó estar durante 1 minuto. A continuación, el exceso de líquido de manchado se quitó limpiándolo con un papel de filtro, y la tela de ensayo se dejó estar a temperatura ambiente durante 20 minutos y a continuación se sometió a lavado. La evaluación frente a este líquido de manchado se representará más adelante por medio de "Mancha oleosa 2".

TABLA 2

Clasificación del grado de liberación del líquido de manchado	Patrones de evaluación
5	La mancha se eliminó completamente.
4	La mancha no se eliminó completamente y persistió ligeramente.
3	El perfil de la mancha era vago, pero el grado de eliminación fue escaso.
2	El perfil de la mancha era claro.
1	La mancha no se eliminó sustancialmente.
0	La mancha no se eliminó en absoluto.

25 **Ejemplo 1**

En un recipiente de vidrio de 100 mL, se cargaron 12,0 g (60 partes en masa) de $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ (pureza: 99,7% en masa, referido más adelante como C6FMA) como monómero (a), 6,0 g (30 partes en masa) de $CH_2=C(CH_3)COO(OE)_9CH_3$ (referido más adelante como ME0400M) como monómero (b1), 2,0 g (10 partes en masa) de $CH_2=C(CH_3)COO(-(OE)_{10}-(OT)_5)-H$ (el OE y el OT están contenidos al azar, referidos más adelante como MEOTO800) como monómero (b2), 59,8 g de acetona como disolvente de polimerización y 0,2 g (1 parte en masa) de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (referido más adelante como AIP) como iniciador de la polimerización, y se polimerizaron a 65°C durante 20 horas mientras se sacudían en una atmósfera de nitrógeno, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,9% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

Los contenidos de las respectivas unidades polimerizadas, el contenido de OE, el contenido de OT y el contenido de OP, en el fluorocopolímero se muestran en Tabla 6 (lo mismo se aplica a los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos). En la Tabla 6, "%" es "% en masa".

A agua desionizada, se le añadió una solución que tenía 0,14 g de ácido acético añadidos a la solución polimérica obtenida de manera que tuviera 3,0 veces los equivalentes molares de AIP, BECKAMINE M-3 (agente de entrecruzamiento de melamina, fabricado por DIC Corporation) como agente de entrecruzamiento, y ACX (catalizador de agente de entrecruzamiento de melamina M3, fabricado por DIC Corporation) como catalizador para obtener a líquido de tratamiento donde la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero fue de 1,8% en masa, la concentración del agente de entrecruzamiento fue de 0,3% en masa, y la concentración de catalizador fue de 0,3% en masa.

50 Utilizando el líquido de tratamiento obtenido, se preparó una ropa de ensayo por medio del método anteriormente mencionado y se evaluó mediante los métodos de evaluación anteriores, y los resultados se muestran en Tabla 3 (lo mismo se aplica a los Ejemplos Comparativos 1 y 2).

Ejemplo Comparativo 1

5 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, no se utilizó MEOTO800, y la cantidad de MEO400M se cambió a 8,0 g (40 partes en masa) para obtener una solución de color ligeramente amarillo (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero) que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,3%. Adicionalmente, llevando a cabo la misma operación que en el Ejemplo 1, se obtuvo un líquido de tratamiento que tenía una concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero que era de 25,2% en masa.

10 **Ejemplo Comparativo 2**

15 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,0 g (10 partes en masa) de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_9\text{H}$ (referido más adelante como MOP500) que no contenía OE ni OT, para obtener una solución de color ligeramente amarillo (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero) que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,4%. Adicionalmente, llevando a cabo la misma operación que en el Ejemplo 1, se obtuvo un líquido de tratamiento donde la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero fue de 25,4% en masa.

20 **TABLA 3**

Ejemplo	Tela sustrato	Número de lavados	IA	DMO	Mancha Acuosa	Mancha Oleosa 2
Ejemplo 1	PET	Inicial	6	5	4+	3+
		HL5	5	4+	5	3
		HL10	5	4+	5	3
		HL15	5-	4+	5	3
	TC	Inicial	5+	4	4	2+
		HL5	5	4	5	2+
		HL10	5-	3	5	2+
		HL15	4+	3	5	2
Ejemplo Comparativo 1	PET	Inicial	5	5	4+	3+
		HL5	4	4	5	3-
		HL10	3	4	5	3-
		HL15	3-	3	4	2
	TC	Inicial	5	3+	4	2+
		HL5	2	3	4+	2
		HL10	0	2	4	2
		HL15	0	2	3+	1+
Ejemplo Comparativo 2	PET	Inicial	5+	4	4+	3
		HL5	4	4	5	3
		HL10	4-	4	5	3
		HL15	3	3+	5	2+
	TC	Inicial	5-	4	3	2
		HL5	3-	3	4	2
		HL10	2	2	3+	2
		HL15	0	2	3+	1+

A partir de los resultados en Tabla 3, resulta evidente que la tela de ensayo preparada en el Ejemplo 1 tiene una impermeabilidad al aceite (IA) excelente con respecto a cada uno de PET y TC, y la propiedad de desprendimiento

de la suciedad también es buena. Especialmente, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 que no contiene unidades polimerizadas (b2) y el Ejemplo Comparativo 2 que contiene unidades polimerizadas que contienen óxido de propileno (OP) en lugar de las unidades polimerizadas (b2), se observa que el Ejemplo 1 tiene una durabilidad frente al lavado excelente con una pequeña disminución del funcionamiento incluso cuando se repite el lavado 15 veces.

Ejemplo 2

En un recipiente de vidrio de 100 mL, se cargaron 11,2 g (56 partes en masa) de C6FMA, 5,0 g (25 partes en masa) de MEO400M, 2,8 g (14 partes en masa) de MEOTO800, 0,8 g (4 partes en masa) de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (referido más adelante como MD) como monómero (c), 0,2 g (1 parte en masa) de un aducto de 3,5-dimetilpirazol (referido más adelante como iso) de metacrilato de 2-isocianatoetilo como monómero (d), 59,8 g de acetona y 0,2 g (1 parte en masa) de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) (referido más adelante como ACP) como iniciador de la polimerización, y se polimerizaron a 65°C durante 20 horas mientras se sacudían en una atmósfera de nitrógeno, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,6% en masa (solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

A 50 g de la solución polimérica obtenida, se le añadieron 60 g de agua y 0,28 g (1,5 veces por equivalente molar de MD) de ácido acético, seguido de agitación para llevar a cabo el tratamiento para una sal de amina. Después de eso, la acetona se eliminó a presión reducida a 60°C para obtener dispersión acuosa transparente de color ligeramente amarillo. A continuación, se le añadió a esto agua desionizada para obtener una dispersión acuosa que tenía una concentración del contenido de sólidos de 20% en masa. La dispersión acuosa obtenida se midió por medio de cromatografía de gases capilar, por medio de lo cual se confirmó que el contenido de acetona era a lo sumo de 1% en masa.

A agua desionizada, se le añadieron la dispersión acuosa obtenida, BECKAMINE M-3 (fabricado por DIC Corporación) como agente de entrecruzamiento, y ACX (fabricado por DIC Corporación) como catalizador para obtener un líquido de tratamiento en el que la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero fue de 1,8% en masa, la concentración del agente de entrecruzamiento fue de 0,3% en masa, y la concentración del catalizador fue de 0,3% en masa.

Utilizando el líquido de tratamiento obtenido, se preparó una ropa de ensayo por medio del método descrito anteriormente y se evaluó mediante los métodos de evaluación descritos anteriormente, y los resultados se muestran en Tablas 4 y 5 (lo mismo se aplica a los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos).

Ejemplo 3

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, como monómero (b2), en lugar de MEOTO800, se utilizó $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{OE})_5-(\text{OT})_2-\text{H}$ (donde el OE y el OT están contenidos al azar, referido más adelante como MEOT0400), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,7% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

Después de eso, se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 para obtener una dispersión acuosa que tenía un contenido de acetona de a lo sumo de 1% en masa, y adicionalmente de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 3

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, la cantidad de MEO400M se cambió a 7,4 g (37 partes en masa), y la cantidad de MEOTO800 se cambió a 0,4 g (2 partes en masa), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,9% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 4

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que en el Ejemplo 3, la cantidad de MEO400M se cambió a 0,2 g (1 parte en masa), y la cantidad de MEOTO400 se cambió a 7,6 g (38 partes en masa), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,2% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

Después de eso, la misma operación que en el Ejemplo 2 se llevó a cabo para obtener una dispersión acuosa que tenía un contenido de acetona de a lo sumo de 1% en masa. La dispersión acuosa obtenida fue muy turbia. Adicionalmente, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 5

5 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,8 g (14 partes en masa) de MOP500, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,9% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 6

10 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de MEOT0800, se utilizaron 2,8 g (14 partes en masa) de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{OP})_{13}\text{H}$ (referido más adelante como MP0800), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,2% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 7

20 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,8 g (14 partes en masa) de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{OE})_5(\text{OP})_2\text{-H}$ (donde el óxido de etileno y el óxido de propileno están contenidos en bloque, referido más adelante como MEOOP350B), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,3% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo 4

25 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de C6FMA, se utilizaron 11,2 g (56 partes en masa) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (pureza: 99,6% en masa, referido más adelante como C6FA), y la cantidad cargada de ACP se cambió a 0,32 g (1,6 partes en masa), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,5% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo 5

30 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de C6FMA, se utilizaron 12,0 g (60 partes en masa) de $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (pureza: 99,9% en masa, referido más adelante como C4FMA), y la cantidad de MEOTO800 se cambió a 2,0 g (10 partes en masa), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,4% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo 6

35 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que en el Ejemplo 5, en lugar de C4FMA, se utilizaron 12,0 g (60 partes en masa) de $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (pureza: 100% en masa, referido más adelante como C4FA), y la cantidad cargada de ACP se cambió a 0,32 g (1,6 partes en masa), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,6% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo 7

40 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que en el Ejemplo 2, en lugar de C6FMA, se utilizaron 11,2 g (56 partes en masa) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (pureza: 98,9% en masa, referido más adelante como $\alpha\text{Cl-C6FA}$), para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,3% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero).

45 Después de eso, se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 para obtener una dispersión acuosa que tenía un contenido de acetona de a lo sumo de 1% en masa. La dispersión acuosa obtenida tenía una ligera turbidez. Adicionalmente, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 8

5 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que en el Ejemplo 4, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,8 g (14 partes en masa) de MOP500, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 24,6% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 9

10 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto que en el Ejemplo 5, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,0 g (10 partes en masa) de MOP500, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,2% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

15 **Ejemplo Comparativo 10**

20 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto que en el Ejemplo 6, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,0 g (10 partes en masa) de MOP500, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,1% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

Ejemplo Comparativo 11

25 La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 7 excepto que en el Ejemplo 7, en lugar de MEOTO800, se utilizaron 2,8 g (14 partes en masa) de MOP500, para obtener una solución de color ligeramente amarillo que tenía una concentración del contenido de sólidos de 25,4% (una solución polimérica que contenía un fluorocopolímero). Después de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 2, se obtuvo un líquido de tratamiento.

ES 2 376 203 T3

TABLA

Ejemplo	Tela sustrato	Número de lavados	IA	DMO	Mancha acuosa	Mancha oleosa 2
Ejemplo 2	PET	Inicial	5+	5	4	4+
		HL5	5-	5	5	3+
	TC	Inicial	6-	4+	4	3+
		HL5	4+	4	5	2+
Ejemplo 3	PET	Inicial	5	5	4+	4
		HL5	4+	4+	5	3
	TC	Inicial	5	4	4	3+
		HL5	4+	4	5	2+
Ejemplo Comparativo 3	PET	Inicial	5	5	4	3
		HL5	3	3	4	2+
	TC	Inicial	5	3+	4	3
		HL5	2	3	4	2-
Ejemplo Comparativo 4	PET	Inicial	4+	3	4+	2
		HL5	4	2+	5	2
	TC	Inicial	4	2	4	2
		HL5	4-	2	5	2
Ejemplo Comparativo 5	PET	Inicial	5	5	4	3+
		HL5	4	4+	5	3-
	TC	Inicial	5-	4	4	2+
		HL5	3	4	5	2
Ejemplo Comparativo 6	PET	Inicial	5-	5	3+	3
		HL5	4	5	5	3-
	TC	Inicial	5	3+	4	2
		HL5	3+	3+	5	2
Ejemplo Comparativo 7	PET	Inicial	3	5	3	3
		HL5	2	3	5	2+
	TC	Inicial	4	3+	4	2
		HL5	2	2+	5	2

TABLA 5

Ejemplo	Tela sustrato	Número de lavados	IA	DMO	Mancha acuosa	Mancha oleosa 2
Ejemplo 4	PET	Inicial	4	4+	4	3+
		HL5	4-	4+	5	3+
	TC	Inicial	4	4	3	2+
		HL5	4-	4	4	2

ES 2 376 203 T3

Ejemplo	Tela sustrato	Número de lavados	IA	DMO	Mancha acuosa	Mancha oleosa 2
Ejemplo 5	PET	Inicial	3-	4	3+	3
		HL5	2	3+	5	3
	TC	Inicial	3	3	4	2
		HL5	2+	3	4+	2
Ejemplo 6	PET	Inicial	2	4	3+	3+
		HL5	2-	4	5	3+
	TC	Inicial	2	3	2+	2+
		HL5	2-	3	3	2+
Ejemplo 7	PET	Inicial	6-	5	4+	4
		HL5	5-	4	5	3
	TC	Inicial	5+	4	4+	3
		HL5	4+	4	5	2
Ejemplo Comparativo 8	PET	Inicial	3-	4	4	3+
		HL5	3-	4	5	3
	TC	Inicial	4-	4	3	2+
		HL5	4-	4	3	2
Ejemplo Comparativo 9	PET	Inicial	2+	4	3+	2+
		HL5	2	2+	5	2+
	TC	Inicial	3	2+	3+	2
		HL5	2	2+	4+	2
Ejemplo Comparativo 10	PET	Inicial	2-	4	3	3
		HL5	2-	4	5	3
	TC	Inicial	2	3	2+	2+
		HL5	2-	3	3	2
Ejemplo Comparativo 11	PET	Inicial	5	4+	4+	3+
		HL5	3	4	5	3
	TC	Inicial	5	4	4+	2+
		HL5	3-	3	4+	2

TABLA 6

	Unidades polimerizadas (a)		Unidades polimerizadas (b1)		Unidades polimerizadas (b2)		Unidades polimerizadas (c)		Unidades polimerizadas (d)		Otras unidades polimerizadas	Contenido de OE	Contenido de OT	Contenido de OP
Ej.1	C6FMA	60%	MEO400M	30%	MEOT0800	10%		0%		0%		29%	4%	0%
Ej. Comp. 1	C6FMA	60%	MEO400M	40%		0%		0%		0%		32%	0%	0%
Ej. Comp. 2	C6FMA	60%	MEO400M	30%		0%		0%		0%	MOP500	24%	0%	9%
Ej. 2	C6FMA	56%	MEO400M	25%	MEOTO800	14%	DM	4%	iso	1%		27%	6%	0%
Ej. 3	C6FMA	56%	MEO400M	25%	MEOT0400	14%	DM	4%	iso	1%		26%	5%	0%
Ej. Comp. 3	C6FMA	56%	MEO400M	37%	MEOTO800	2%	DM	4%	iso	1%		31%	1%	0%
Ej. Comp. 4	C6FMA	56%	MEO400M	1%	MEOTO400	38%	DM	4%	iso	1%		18%	14%	0%
Ej. Comp. 5	C6FMA	56%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1%	MOP500	20%	0%	12%
Ej. Comp. 6	C6FMA	56%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1%	MP0800	20%	0%	13%
Ej. Comp. 7	C6FMA	56%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1%	MEOOP350B	27%	0%	4%
Ej. 4	C6FA	56%	MEO400M	25%	MEOTO800	14%	DM	4%	iso	1%		27%	6%	0%
Ej. 5	C4FMA	60%	MEO400M	25%	MEOTO800	10%	DM	4%	iso	1%		25%	4%	0%
Ej. 6	C4FA	60%	MEO400M	25%	MEOTO800	10%	DM	4%	iso	1%		25%	4%	0%

	Unidades polimerizadas (a)		Unidades polimerizadas (b1)		Unidades polimerizadas (b2)		Unidades polimerizadas (c)		Unidades polimerizadas (d)		Otras unidades polimerizadas	Contenido de OE	Contenido de OT	Contenido de OP
Ej. 7	αCl-C6FA	56%	MEO400M	25%	MEOTO800	14%	DM	4%	iso	1 %		27%	6%	0%
Ej. Comp. 8	C6FA	56%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1 %	MP0500	20%	0%	12%
Ej. Comp. 9	C4FMA	60%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1 %	MOP500	20%	0%	9%
Ej. Comp. 10	C4FA	60%	MEO400M	25%		0%	DM	4%	iso	1 %	MOP500	20%	0%	9%
Ej. Comp. 11	αCl-C6FA	56%	ME0400M	25%		0%	DM	4%	iso	1 %	MOP500	20%	0%	12%

Como se muestra mediante los resultados de las Tablas 4 y 5, la tela de ensayo obtenida en cada Ejemplo tuvo una impermeabilidad al agua/aceite, propiedad antisuciedad y durabilidad frente al lavado buenas con respecto a cada una de PET y TC.

5 Mientras, en el Ejemplo Comparativo 3 donde el contenido de OT es pequeño, el funcionamiento particularmente en HL5 es malo en comparación con el Ejemplo 2, y resulta evidente que la durabilidad frente al lavado es escasa.

10 En el Ejemplo Comparativo 4 donde el contenido de OT es grande, y el contenido de OE es pequeño, la IA y la DMO iniciales son particularmente bajas en comparación con Ejemplo el 3, y la mancha oleosa 2 también muestra un valor bajo, y resulta evidente que la impermeabilidad al agua/aceite y la propiedad antisuciedad contra la mancha oleosa son escasas.

15 En los Ejemplos Comparativos 5 a 7 en los que no está contenido OT, y está contenido OP, el funcionamiento es malo particularmente en la IA y la mancha oleosa 2 en comparación con los Ejemplos 2 y 3.

20 En Ejemplo Comparativo 8 en comparación con el Ejemplo 4, en el Ejemplo Comparativo 9 en comparación con el Ejemplo 5, en el Ejemplo Comparativo 10 en comparación con el Ejemplo 6, y en el Ejemplo Comparativo 11 en comparación con el Ejemplo 7, el funcionamiento es malo en la IA y DMO, y la durabilidad frente al lavado también es escasa.

Aplicabilidad Industrial

25 La presente invención es ampliamente útil como agente antisuciedad capaz de conferir una excelente propiedad antisuciedad a diversos sustratos tales como fibras.

Toda la descripción de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2007-135412 presentada el 22 de Mayo de 2007 incluyendo la memoria, las reivindicaciones y el resumen se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición antisuciedad que comprende un fluorocopolímero que comprende de 30 a 65% en masa de unidades polimerizadas (a) sobre la base del siguiente monómero (a), de 1 a 67% en masa de unidades polimerizadas (b1) sobre la base del siguiente monómero (b1) y de 3 a 34% en masa de unidades polimerizadas (b2) sobre la base del siguiente monómero (b2), donde el contenido de $-(C_2H_4O)-$ es de 20 a 65% en masa, y el contenido de $-(C_4H_8O)-$ es de 2 a 13% en masa:

Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, donde Z es un grupo perfluoroalquilo C1-C6 o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK-$ (donde m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 0 a 4, y cada uno de W y K que son independientes entre sí, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-$ ϕ $-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pOCOCR=CH_2]-$ o $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, y p es un número entero de 0 a 4,

Monómero (b1): un compuesto representado por $CH_2=CR^1-G^1-(C_2H_4O)_{q1}-R^2$,

Monómero (b2): un compuesto representado por $CH_2=CR^3-G^2-(C_2H_4O)_{q2}-(C_4H_8O)_{q3}-R^4$,

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de $q1$ y $q3$ que son independientes entre sí, es un número entero de 1 a 50, $q2$ es un número entero de 0 a 50, cada uno de G^1 y G^2 que son independientes entre sí, es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (donde r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4).

2. La composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el fluorocopolímero contiene de 2 a 10% en masa de unidades polimerizadas (c) sobre la base del siguiente monómero (c):

Monómero (c): un compuesto representado por $CH_2=CR^5-M-Q-NR^6R^7$ o $CH_2=CR^5-M-Q-N(O)R^6R^7$, donde R^5 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es $-COO-$ o $-CONH-$, Q es un grupo alquileo C2-C4 o un grupo alquileo C2-C3 que tiene algunos o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, cada uno de R^6 y R^7 que son independientes entre sí, es un grupo bencilo, un grupo alquilo C1-C8 o un grupo alquilo C2-C3 que tiene algunos de los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, o R^6 , R^7 y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o R^6 , R^7 , el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.

3. La composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, donde el fluorocopolímero contiene de 1 a 5% en masa de unidades polimerizadas (d) sobre la base del siguiente monómero (d):

Monómero (d): un monómero que es copolimerizable con los anteriores monómeros (a), (b1) y (b2) y que tiene al menos un grupo funcional entrecruzable seleccionado del grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo metilol y un grupo alcoximetilo, y no tiene un grupo perfluoroalquilo.

4. La composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 2 o 3, que contiene el fluorocopolímero que contiene las unidades polimerizadas (c) y un medio acuoso, donde el contenido de disolvente orgánico volátil es a lo sumo de 1% en masa.

5. La composición antisuciedad de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde en $(Z-Y)_nX$ que representa el monómero (a), Z es un grupo perfluoroalquilo C1-C6, Y es un grupo orgánico bivalente, y n es 1 y X es $-COOCR=CH_2$, o n es 2 y X es $-OCOCH=CHCOO-$ (donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno).

6. La composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 5, donde el monómero (a) es $F(CF_2)_sY^1-OCOCR=CH_2$ (donde s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, e Y^1 es un grupo alquileo C1-C10).

7. La composición antisuciedad de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 6, donde el monómero (d) es un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado.

8. Un artículo tratado con la composición antisuciedad como se ha definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7.

9. Un método para producir una composición antisuciedad, que comprende una etapa de polimerización de una mezcla monomérica que comprende de 30 a 65% en masa del siguiente monómero (a), de 1 a 67% en masa del siguiente monómero (b1) y de 3 a 34% en masa del siguiente monómero (b2), donde el contenido de $-(C_2H_4O)-$ es de 20 a 65% en masa, y el contenido de $-(C_4H_8O)-$ es de 2 a 13% en masa, en presencia de un iniciador de la polimerización en un medio:

Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, donde Z es un grupo perfluoroalquilo C1-C6 o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK-$ (donde m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 0 a 4, y cada uno de W y K que son independientes entre sí, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-$ ϕ $-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pOCOCR=CH_2]-$ o $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, y p es un número entero de 0 a 4,

Monómero (b1): un compuesto representado por $CH_2=CR^1-G^1-(C_2H_4O)_{q1}-R^2$,

Monómero (b2): un compuesto representado por $CH_2=CR^3-G^2-(C_2H_4O)_{q2}-(C_4H_8O)_{q3}-R^4$,

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de $q1$ y $q3$ que son independientes entre sí, es un número entero de 1 a 50, $q2$ es un número entero de 0 a 50, cada uno de G^1 y G^2 que son independientes entre sí, es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (donde r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4).

10. El método para producir una composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 9, donde el mezcla monomérica contiene de 2 a 10% en masa del siguiente monómero (c):

Monómero (c): un compuesto representado por $CH_2=CR^5-M-Q-NR^6R^7$ o $CH_2=CR^5-M-Q-N(O)R^6R^7$, donde R^5 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, M es $-COO-$ o $-CONH-$, Q es un grupo alquileo C2-C4 o un grupo alquileo C2-C3 que tiene algunos o todos los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, cada uno de R^6 y R^7 que son independientes entre sí, es un grupo bencilo, un grupo alquilo C1-C8 o un grupo alquilo C2-C3 que tiene algunos de los átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, o R^6 , R^7 y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, o R^6 , R^7 , el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno pueden formar un grupo morfolino.

11. El método para producir una composición antisuciedad de acuerdo con la Reivindicación 9 o 10, donde la mezcla monomérica contiene de 1 a 5% en masa del siguiente monómero (d):

Monómero (d): un monómero que es copolimerizable con los anteriores monómeros (a), (b1) y (b2) y que tiene al menos un grupo funcional entrecruzable seleccionado del grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un enlace uretano, un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo metilol y un grupo alcoximetilo, y no tiene un grupo perfluoroalquilo.