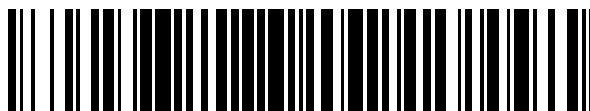


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 123**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)

D06M 13/02 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 13/188 (2006.01)

D06M 15/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04708902 .4**

96 Fecha de presentación: **06.02.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1595932**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

54 Título: **Composición a base de agua y un agente repelente al agua y al aceite**

30 Prioridad:
07.02.2003 JP 2003031363

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2012

73 Titular/es:
ASAHI GLASS COMPANY LTD. (100.0%)
12-1, YURAKUCHO 1-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 100-8405, JP

72 Inventor/es:
HASHIMOTO, TAKAFUMI;
YOSHIDA, CHIAKI;
MIYAZAKI, MASAHIRO;
SUGIYAMA, KAZUNORI y
SUGIMOTO, SYUICHIRO

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 390 123 T3

DESCRIPCIÓN

Composición a base de agua y de un agente repelente al agua y al aceite.

La presente invención se refiere a una composición acuosa repelente al agua y al aceite.

Un repelente al agua y al aceite fluorado es excelente en repelencia al agua y al aceite, y se usa para el procesamiento de fibras repelentes al agua y al aceite. Sin embargo, el repelente al agua y al aceite fluorado es caro, y por consiguiente se puede usar una composición repelente al agua y al aceite fluorada que comprende un repelente al agua y al aceite fluorado y un diluyente en combinación como composición repelente al agua y al aceite, que tiene un coste reducido a la vez que mantiene el rendimiento repelente al agua y al aceite. Además, se puede usar un diluyente para desarrollar características tales que la solidez del color de una tela teñida no se deteriorará, y la textura de una tela no se volverá resbaladiza.

La composición repelente al agua y al aceite que comprende tal diluyente en combinación puede ser una composición que comprende una cera de parafina, un derivado de ácido graso, un compuesto de silicona, un polietileno que contiene grupos carboxilo, etc., y un repelente al agua y al aceite (por ejemplo, documento JP-A-1-156581), pero tiene problemas tales como un rendimiento repelente al agua y al aceite insuficiente.

Es decir, se requiere una gran cantidad de un tensioactivo para emulsionar una composición repelente al agua y al aceite, disminuyendo así el rendimiento repelente al agua y al aceite de la composición resultante. Además, el tamaño de partícula de las partículas emulsionadas del diluyente es grande, por lo cual la estabilidad de almacenamiento de la composición tiende a disminuir. Además, hay problemas tales que la estabilidad de un baño de procesamiento disminuye, y la apreciación de un producto de fibra procesado cambia significativamente.

Además, cuando se usa un diluyente, en general aumenta un fenómeno de terminación. El fenómeno de terminación es un fenómeno tal que, en un procesamiento repelente al agua y al aceite durante un periodo largo, la concentración del repelente al agua y al aceite en un líquido de procesamiento disminuye con el tiempo, y el rendimiento repelente al agua y al aceite de un objeto tratado disminuirá.

Además, la patente de EE.UU. 5.112.930 describe un poliuretano modificado obtenido haciendo reaccionar oligo(poli)uretanos que contienen grupos hidroxilo o isocianato libres y grupos perfluoroalifáticos con polisiloxanos difuncionales/polifuncionales a temperatura elevada, con conversión de todos los grupos reactivos del uretano. Estos compuestos se usan para producir acabados repelentes al aceite y repelentes al agua en materiales de fibra, que tras el tratamiento no sólo están provistos de efectos resistentes al lavado y a la limpieza, sino también de una tersura superficial muy suave y buena.

La presente invención es para solucionar los problemas anteriores de la tecnología convencional, y es un objeto de la presente invención proporcionar una composición acuosa repelente al agua y al aceite que es excelente en repelencia al agua y al aceite, que es menos proclive a causar un fenómeno de terminación, que es excelente en estabilidad de un baño de procesamiento, que es excelente en la estabilidad de almacenamiento de la composición y que es excelente en propiedades de supresión de espuma, y disponible a un bajo coste.

La presente invención proporciona una composición acuosa repelente al agua y al aceite que comprende un repelente (A) al agua y al aceite fluorado, que es un compuesto que contiene un grupo polifluoroalquilo (grupo R^f), el siguiente producto (B) y un ácido (C) orgánico:

(B): un producto emulsionado que comprende una cera de parafina y un polietileno que contiene grupos carboxilo, en donde en el componente (B) la proporción (relación de masas) de cera de parafina/polietileno que contiene grupos carboxilo es de 1/1 a 3/1.

En la presente invención, el repelente (A) al agua y al aceite fluorado no está particularmente limitado, siempre y cuando sea un compuesto que contenga un grupo polifluoroalquilo (en adelante denominado grupo R^f). Por ejemplo, se puede mencionar preferiblemente un fluoropolímero para ser usado como repelente al agua y al aceite fluorado convencional.

El grupo R^f es un grupo que tiene dos o más átomos de hidrógeno en un grupo alquilo sustituidos por átomos de flúor. El grupo R^f tiene preferiblemente de 1 a 20, de manera particularmente preferible de 4 a 16 átomos de carbono. El grupo R^f puede tener bien una estructura de cadena lineal o bien una estructura ramificada, y, cuando tiene una estructura ramificada, el resto ramificado está presente preferiblemente en el extremo terminal del grupo R^f . Parte de los átomos de carbono en el grupo R^f pueden estar sustituidos por un átomo de oxígeno etérico o un átomo de azufre tioetérico. Además, el grupo R^f puede contener un átomo de halógeno distinto a átomos de flúor, tal como un átomo de cloro.

El número de átomos de flúor en el grupo R^f , representado por la proporción de sustitución suponiendo que los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo que tiene el mismo número de átomos de carbono correspondiente al grupo R^f están sustituidos por átomos de flúor, es preferiblemente al menos 60%, de manera particularmente preferible al menos 80%. Además, el grupo R^f es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo, que es un grupo que

tiene todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo sustituidos por átomos de flúor, y es preferiblemente un grupo que tiene un grupo perfluoroalquilo en su extremo terminal.

- 5 El repelente (A) al agua y al aceite fluorado de la presente invención es preferiblemente un polímero que contiene grupos R^f o un compuesto de poliuretano que contiene grupos R^f , de manera particularmente preferible un polímero que contiene grupos R^f .

El polímero que contiene grupos R^f es preferiblemente un polímero que comprende unidades de polímero basadas en un acrilato y/o un metacrilato que contiene un grupo R^f . En lo sucesivo, un acrilato y un metacrilato serán denominados genéricamente (met)acrilato.

El (met)acrilato que contiene el grupo R^f es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula:

- 10 $CH_2=C(R)COO-Q-R^f$ fórmula 1

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q representa un grupo orgánico bivalente, y R^f representa el grupo R^f anterior.

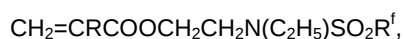
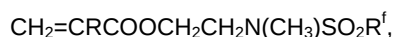
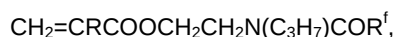
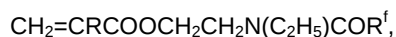
- 15 Q en la fórmula 1 es preferiblemente un grupo alquileo o un grupo orgánico bivalente que contiene un grupo alquileo, de manera particularmente preferible un grupo alquileo. Se prefiere especialmente CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH_2N(CH_3)CO$, $CH_2CH_2N(CH_3)SO_2$, $CH(CH_2Cl)CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)SO_2$ o similares.

R^f en la fórmula 1 es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo como se mencionó anteriormente, de manera particularmente preferible un grupo perfluoroalquilo que tiene una estructura de cadena lineal representada por C_nF_{2n+1} (en la que n representa un número entero de 4 a 16). Se prefiere especialmente un grupo perfluoroalquilo que tiene una estructura de cadena lineal en la que n es de 6 a 12.

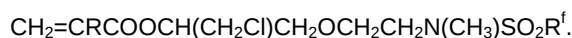
- 20 Se muestran a continuación ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula 1 anterior. El compuesto representado por la fórmula 1 no está limitado a los mismos. En los siguientes compuestos, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^f representa el grupo R^f :



- 25 $CH_2=CRCOOCH_2CH_2N(CH_3)COR^f,$



- 30 $CH_2=CRCOOCH_2CH_2N(C_3H_7)SO_2R^f,$



El (met)acrilato que contiene el grupo R^f se puede usar solo, o se pueden usar dos o más tipos del mismo en combinación. Además, se pueden usar en combinación dos o más tipos de compuestos que tienen grupos R^f con diferente número de átomos de carbono.

- 35 Además, cuando un polímero que comprende unidades de polímero basadas en el (met)acrilato que contiene el grupo R^f anterior se usa como el repelente (A) al agua y al aceite fluorado, se prefiere incorporar unidades de polímero basadas en un monómero distinto al (met)acrilato que contiene el grupo R^f , con el fin de ajustar el contenido de flúor en el polímero o con otro fin. Tal monómero distinto es preferiblemente un monómero que tiene un enlace insaturado polimerizable por radicales.

- 40 Tal monómero distinto es preferiblemente cloruro de vinilo, (met)acrilato de estearilo, etileno, acetato de vinilo, fluoruro de vinilo, un vinilestireno halogenado, α -metilestireno, p-metilestireno, ácido (met)acrílico, un (met)acrilato de alquilo, un (met)acrilato de polioxialquileo, una (met)acrilamida, una (met)acrilamida de diacetona, una (met)acrilamida de N-metilol, un éter vinilalquílico, un éter alquilvinílico halogenado, una vinilalquilcetona, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de azidinilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, anhídrido maleico, un (met)acrilato que tiene polisiloxano, N-vinilcarbazol o similares, más preferiblemente cloruro de vinilo o (met)acrilato de estearilo.
- 45

En el polímero que comprende unidades de polímero basadas en el (met)acrilato que contiene el grupo R^f , el contenido de las unidades de polímero del (met)acrilato que contiene el grupo R^f es preferiblemente al menos 25%

en masa. Se obtendrá suficiente repelencia al agua y al aceite cuando sea al menos 25% en masa.

Cuando el polímero que comprende unidades de polímero del (met)acrilato que contiene el grupo R^f se usa como el repelente (A) al agua y al aceite fluorado, como un método para producir tal polímero, se seleccionan opcionalmente métodos y condiciones de polimerización conocidos o bien conocidos. Por ejemplo, se puede mencionar un método de polimerización en masa, un método de polimerización en suspensión, un método de polimerización en emulsión o un método de polimerización en disolución. Además, se puede mencionar una reacción de polimerización tal como una reacción de polimerización por radicales, una reacción de polimerización por radiación o una reacción de fotopolimerización. Se prefiere particularmente un método de polimerización en emulsión que emplea una reacción de polimerización por radicales.

Cuando se emplea el método de polimerización en emulsión, se puede emplear preferiblemente un método para emulsionar y agitar un monómero, un tensioactivo, etc., en presencia de agua para la polimerización. De otro modo, también se puede emplear preferiblemente un método para emulsionar de manera preliminar un monómero, un tensioactivo, agua, etc., usando una máquina emulsionante tal como un homogeneizador, seguido de polimerización con agitación.

Como iniciador de la polimerización, se puede usar un iniciador de la polimerización tal como un peróxido de ácido orgánico, un azocompuesto o un persulfato. Además, como tensioactivo, se puede usar un tensioactivo aniónico, catiónico, anfótero o no iónico.

Además, cuando se usa un compuesto de poliuretano que contiene el grupo R^f como repelente (A) al agua y al aceite fluorado, se prefiere un producto de reacción de un compuesto R^f , que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo isocianato, con un compuesto de poliisocianato.

El grupo R^f que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo isocianato es preferiblemente un compuesto que tiene un grupo R^f y un grupo hidroxilo, un compuesto que tiene un grupo R^f y un grupo amino o un compuesto que tiene un grupo R^f y un grupo carboxilo. Además, el compuesto de poliisocianato es preferiblemente un compuesto de poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato. Los ejemplos específicos preferidos del mismo incluyen diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de naftaleno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno, MDI hidrogenado, diisocianato de lisina, triisocianato de trifenilmetano, y un multímero, un producto modificado con isocianurato y un producto modificado con biuret de los mismos.

Además, el compuesto de poliuretano que contiene el grupo R^f puede ser un compuesto obtenido haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato con un compuesto que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo isocianato y que no contiene grupo R^f , además del compuesto R^f que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con el isocianato. El compuesto que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con el isocianato y que no contiene un grupo R^f puede ser, por ejemplo, un alcohol, una amina o un ácido carboxílico. Como compuesto de poliuretano preferido que contiene el grupo R^f , se pueden mencionar compuestos como los descritos en los documentos JP-A-58-189284 y JP-A-59-157166.

El repelente (A) al agua y al aceite fluorado en la presente invención puede ser uno disponible en el mercado. Por ejemplo, se pueden mencionar el ASAHI GUARD "AG-7000", "AG-7600", "AG-950", etc., fabricados por Asahi Glass Company, Limited, Unidyne "TG-470", "TG-570", etc., fabricados por DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

El contenido del repelente (A) al agua y al aceite fluorado en la composición acuosa repelente al agua y al aceite es preferiblemente de 5 a 40% en masa, más preferiblemente de 10 a 30%, basado en la masa total de la composición.

El componente (B) en la presente invención es un producto emulsionado que comprende una cera de parafina y un polietileno que contiene grupos carboxilo.

La cera de parafina en el componente (B) es una mezcla que contiene una n-parafina que tiene de 20 a 36 átomos de carbono como componente principal, y que contiene una pequeña cantidad de una isoparafina, una cicloparafina o un compuesto aromático. La n-parafina es preferiblemente una que tiene un peso molecular de 300 a 500.

La cera de parafina contiene un contenido de aceite y un contenido de colorante como impurezas. El contenido de aceite es preferiblemente 0,5% como máximo, medido por un método de acuerdo con JIS K2235. Con respecto al componente colorante, el brillo, como índice de su contenido, medido de acuerdo con el método de ensayo de color Saybolt en JIS K2580, es preferiblemente +28 como máximo. Un valor de brillo más alto significa un menor contenido del componente colorante.

La cera de parafina tiene un punto de fusión de preferiblemente 50 a 70°C, de manera particularmente preferible 65°C±3°C. Cuando el punto de fusión está dentro de este intervalo, se obtendrá una excelente repelencia al agua y aceite, y se obtendrán excelentes propiedades de emulsión.

Además, la cera de parafina tiene una dureza de penetración a 25°C de preferiblemente 20 como máximo. La dureza de penetración se mide de acuerdo con JIS K2344 y es uno de los métodos para evaluar una cera de parafina. En

general, la cera de parafina tiende a ser blanda, y la dureza de penetración tiende a ser alta cuando el contenido de una isoparafina en la cera de parafina aumenta.

La cera de parafina en la presente invención puede ser una disponible en el mercado. Por ejemplo, se pueden mencionar "HNP-5", fabricada por NIPPON SEIRO CO., LTD, "145° Paraffin", fabricada por NIPPON OIL CORPORATION, etc.

El polietileno que contiene grupos carboxilo en el componente (B) puede ser, por ejemplo, uno obtenido sometiendo un polietileno a oxidación por aire o descomposición térmica para introducir grupos carboxilo en el mismo, uno obtenido por copolimerización de un polietileno con un ácido vinilcarboxílico tal como ácido (met)acrílico, o uno obtenido injertando un polietileno con ácido maleico.

El polietileno que contiene grupos carboxilo tiene un peso molecular de preferiblemente 1.000 a 5.000. Además, tiene un punto de fusión de preferiblemente 90 a 135°C, más preferiblemente de 95 a 105°C. Cuando el punto de fusión está dentro de este intervalo, se obtendrán excelentes propiedades de emulsión.

Además, el polietileno que contiene grupos carboxilo tiene un valor ácido de preferiblemente 10 a 30 mg KOH/g, de manera particularmente preferible de 13 a 18 mg KOH/g. El valor ácido es un valor numérico obtenido valorando el polietileno que contiene grupos carboxilo disuelto en un disolvente apropiado con un álcali tal como hidróxido de potasio, y es un valor que sirve como índice del contenido de grupos carboxilo. Cuando el valor ácido está dentro de este intervalo, se obtendrán excelentes propiedades de emulsión.

El polietileno que contiene grupos carboxilo en la presente invención puede ser uno disponible en el mercado. Por ejemplo, se pueden mencionar "HIGHWAX 4202E", fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., "Licowax PED 521 Granules", fabricado por Clariant, "Luwx OA5", fabricado por BASF, etc.

En la presente invención, el componente (B) es un producto emulsionado. Para obtener el producto emulsionado, la cera de parafina y el polietileno que contiene grupos carboxilo pueden ser emulsionados, respectivamente, y después se mezclan, pero se prefiere fundir y mezclar la cera de parafina y el polietileno que contiene grupos carboxilo y después emulsionar la mezcla.

Por ejemplo, una mezcla de la cera de parafina y el polietileno que contiene grupos carboxilo fundida por calentamiento (en lo sucesivo denominada mezcla a ser emulsionada) se calienta junto con un emulsionante apropiado y agua con agitación y se emulsiona. De otro modo, se puede emplear un llamado método de emulsión por inversión de fases, en el que la mezcla a ser emulsionada se funde por calentamiento junto con un emulsionante apropiado, y se hace gotear agua caliente en la misma, seguido de agitación para la emulsión.

Como emulsionante a ser usado para la emulsión de la mezcla a ser emulsionada, se prefiere seleccionar uno o dos o más tensioactivos dentro de un intervalo para no perjudicar la miscibilidad del repelente (A) al agua y al aceite fluorado con el ácido (C) orgánico. Además, se puede usar un auxiliar de emulsión junto con el tensioactivo. El auxiliar de emulsión se selecciona de manera adecuada, preferiblemente, dependiendo del tipo de emulsionante usado.

El emulsionante puede ser, por ejemplo, preferiblemente un tensioactivo no iónico tal como un éter alquílico de polioxialquileño, un tensioactivo catiónico tal como una alquilamina de polioxialquileño o una sal de amonio cuaternario, o un tensioactivo aniónico tal como un bencenosulfonato de alquilo, y es de manera particularmente preferible un tensioactivo no iónico o un tensioactivo catiónico.

Como auxiliar de emulsión, en un caso donde se usa un tensioactivo no iónico como emulsionante, se prefiere usar un álcali inorgánico tal como hidróxido de potasio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio, o un álcali orgánico tal como una dietanolamina o una trietanolamina en combinación. El auxiliar de emulsión funciona como neutralizador para los ácidos carboxílicos en el polietileno que contiene grupos carboxilo, y aumenta las propiedades de emulsión.

Además, en un caso donde se usa un tensioactivo catiónico como emulsionante, se prefiere usar como auxiliar de emulsión un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o un ácido orgánico tal como ácido fórmico o ácido acético en combinación. El auxiliar de emulsión tiene la función de aumentar la hidrofiliidad del tensioactivo catiónico.

En el componente (B), la proporción (relación de masas) de cera de parafina/polietileno que contiene grupos carboxilo es de 1/1 a 3/1. Dentro de este intervalo, la composición acuosa repelente al agua y al aceite será excelente en rendimiento repelente al agua y al aceite, y la composición será excelente en estabilidad de almacenamiento.

Las partículas emulsionadas del componente (B) tienen un tamaño de partícula de preferiblemente 200 nm como máximo, de manera particularmente preferible 160 nm como máximo. Cuando el tamaño de partícula está dentro de este intervalo, el componente (B) será excelente en compatibilidad con el repelente (A) al agua y al aceite fluorado, y el producto resultante será excelente en estabilidad.

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención tiene un contenido del componente (B) de preferiblemente 1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 25 a 50 partes en masa, por 100 partes en masa del repelente (A) al agua y al aceite fluorado. Cuando el contenido del componente (B) está dentro de este intervalo, la composición acuosa repelente al agua y al aceite será excelente en rendimiento repelente al agua y al aceite, y es excelente en estabilidad de almacenamiento.

Además, el contenido del componente (B) es preferiblemente de 1 a 10% en masa, más preferiblemente de 3 a 8% en masa, basado en la masa total de la composición acuosa repelente al agua y al aceite. Cuando el contenido del componente (B) está dentro de este intervalo, la composición será excelente en repelencia al agua y al aceite, será excelente en propiedades de supresión de espuma y será excelente en estabilidad de un baño de procesamiento.

En la presente invención, es importante que el componente (B) sea un producto emulsionado. Es decir, se prefiere usar un producto emulsionado como una mezcla fundida de una cera de parafina y un polietileno que contiene grupos carboxilo que tiene alta afinidad con la cera de parafina y que tiene un grupo hidrófilo. Como el polietileno que contiene grupos carboxilo está contenido, la cantidad de un emulsionante usada para emulsionar la mezcla a ser emulsionada puede ser reducida, por lo cual la composición acuosa repelente al agua y al aceite será excelente en rendimiento repelente al agua y al aceite. Además, el polietileno que contiene grupos carboxilo funciona también como diluyente. El producto emulsionado como componente (B) tiene un pequeño tamaño de partícula de las partículas en emulsión del mismo, y es excelente en compatibilidad con el repelente al agua y al aceite fluorado, y la composición resultante será excelente en estabilidad de almacenamiento. Además, dado que la composición acuosa repelente al agua y al aceite contiene el componente (B), es excelente en propiedades de supresión de espuma de un baño de procesamiento.

Como ácido (C) orgánico en la presente invención, se puede usar uno conocido. El ácido (C) orgánico puede ser, por ejemplo, preferiblemente un ácido carboxílico, un ácido sulfónico o un ácido sulfínico, de manera particularmente preferible un ácido carboxílico.

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido málico, ácido cítrico o similares, más preferiblemente ácido fórmico o ácido acético. En la presente invención, se puede usar un tipo de ácido (C) orgánico, o se pueden usar dos o más tipos del mismo en combinación. Por ejemplo, se puede usar ácido fórmico y ácido acético en combinación.

El contenido del ácido (C) orgánico es preferiblemente de 0,1 a 10% en masa, más preferiblemente de 1 a 5% en masa, basado en la masa total de la composición acuosa repelente al agua y al aceite.

Como la composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención contiene el ácido (C) orgánico, el pH del baño de procesamiento disminuye, y el pH se estabiliza, por lo cual el fenómeno de terminación en el rendimiento repelente al agua y al aceite puede ser suprimido. La razón por la que el fenómeno de terminación puede ser suprimido no está necesariamente clara, pero se considera que es porque el potencial zeta en la superficie de un objeto a ser tratado aumenta debido a la disminución en el pH del baño de procesamiento, por lo que la adsorción de las partículas en emulsión del repelente al agua y al aceite fluorado es suprimida.

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención contiene preferiblemente un medio acuoso. El medio acuoso es preferiblemente agua o un disolvente orgánico soluble en agua, más preferiblemente agua.

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención está preferiblemente en un estado tal que el repelente (A) al agua y al aceite fluorado está disperso en un medio acuoso. Como método de dispersión, se puede mencionar un método de dispersión del repelente (A) al agua y al aceite fluorado en un medio acuoso que usa un tensioactivo utilizando una máquina emulsionante, o un método de obtención del repelente (A) al agua y al aceite fluorado dispersado en un medio acuoso mediante una polimerización en emulsión. El tensioactivo es preferiblemente uno que mantiene favorablemente el estado de dispersión del repelente (A) al agua y al aceite fluorado, y no está limitado particularmente, y es preferiblemente un tensioactivo no iónico o un tensioactivo catiónico.

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención se puede usar junto con un producto químico para ser usado para el procesamiento de acabado de fibras. Tal producto químico puede ser, por ejemplo, un agente de reticulación tal como una resina de melamina, un condensado de urea-formalina, una resina de glioxal, una resina de isocianato de bloques o una resina epoxi, un agente de ablandamiento tal como una dimetilsilicona, una silicona modificada con amina, una silicona modificada con epoxi o una amida de ácido graso, o un agente antiestático tal como un compuesto de fosfato o un compuesto de hidrocloreuro de guanidina.

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención se usa preferiblemente para el procesamiento repelente al agua y al aceite de un objeto a ser tratado, tal como fibras o un producto de fibra. El método de procesamiento repelente al agua y al aceite no está limitado particularmente, y se pueden emplear diversos métodos, siempre y cuando una cantidad deseada de la composición se una a las fibras a las que el procesamiento repelente al agua y al aceite es para ser aplicado. El método de procesamiento repelente al agua y al

aceite puede ser, por ejemplo, un método continuo o un método discontinuo.

Como método continuo, primero, la composición acuosa repelente al agua y al aceite se diluye con un medio acuoso para preparar un líquido de tratamiento. Después, un objeto a ser tratado se suministra de manera continua a un aparato de impregnación llenado con el líquido de tratamiento para impregnar el objeto a ser tratado con el líquido de tratamiento, y después se retira el líquido de tratamiento innecesario. El aparato de impregnación no está limitado particularmente, y es preferiblemente un aparato de impregnación por almohadillas, un aparato de impregnación por rodillo de contacto, un aparato de impregnación revestidor por fotograbado, un aparato de impregnación por pulverización, un aparato de impregnación por espuma, un aparato de impregnación por revestimiento o similares, de manera particularmente preferible un aparato de impregnación por almohadillas. Después, se lleva a cabo una operación de retirada del agua que queda en el objeto usando un secador. El secador no está limitado particularmente, y es preferiblemente un secador de expansión tal como un tendedero o un secador de aire caliente. Este método continuo se emplea preferiblemente en un caso donde el objeto a ser tratado es tela, tal como tela tejida.

El método discontinuo comprende una etapa de inmersión del objeto a ser tratado en un líquido de tratamiento, y una etapa de retirar el agua que queda en el objeto tratado. El método discontinuo se emplea preferiblemente en un caso donde el objeto a ser tratado no es tela, tal como un caso donde es fibra a granel, en ovillo, sueltas, en madeja, estopa o hebra, o en un caso donde no es adecuado el método continuo, tal como un caso donde es tejido de punto. En la etapa de inmersión, se prefiere usar, por ejemplo, una máquina de tinción de algodón, una máquina de tinción de queso, una máquina de tinción por chorro, una máquina de lavado industrial o una máquina de tinción en abierto. En la operación de retirada del agua, se prefiere usar un secador de aire caliente tal como un secador de queso, un secador de haces o un secador rotatorio, o un secador de microondas.

El objeto tratado al que se une la composición acuosa repelente al agua y al aceite se somete preferiblemente a un tratamiento de secado por calor. Cuando se lleva a cabo un tratamiento de secado por calor, los componentes activos en la composición acuosa repelente al agua y al aceite se unirán más firmemente al objeto a ser tratado. La temperatura para el tratamiento de secado por calor es preferiblemente de 120 a 180°C, más preferiblemente de 160 a 180°C. El tiempo del tratamiento de secado por calor es preferiblemente de 10 segundos a 3 minutos, más preferiblemente de 1 a 2 minutos. El método del tratamiento de secado por calor no está limitado particularmente, y se prefiere usar un tendedero en un caso donde el objeto a ser tratado sea tela.

EJEMPLOS

Ahora, la presente invención será explicada en detalle con referencia a Ejemplos de la presente invención (Ejemplos 1 a 3) y a Ejemplos Comparativos (Ejemplos 4 a 8), pero la presente invención no está limitada a tales Ejemplos específicos. En los Ejemplos, se llevaron a cabo evaluaciones de acuerdo con el siguiente método. Además, los componentes usados en los Ejemplos son como se describe en lo sucesivo.

MÉTODO PARA EVALUAR EL RENDIMIENTO REPELENTE AL AGUA Y AL ACEITE

Cada una de las composiciones repelentes al agua y al aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 3 se diluyó con agua corriente para ajustar la concentración de componente activo a 1% en masa, y el líquido resultante se usó como líquido para la evaluación.

Una tela de poliéster teñida se sumergió en el líquido anterior para su evaluación, y se escurrió entre dos rodillos de caucho de tal modo que la humedad recogida fuera 80% en masa. Después, se secó la tela a 110°C durante 60 segundos usando un tendedero de pinzas y se sometió a un tratamiento de secado por calor a 170°C durante 90 segundos para preparar una tela para su evaluación. Usando la tela obtenida para la evaluación, se evaluó la repelencia al agua y al aceite.

La repelencia al agua se representó por el N° de repelencia de agua mostrado en la Tabla 1 de acuerdo con un método de pulverización en JIS L1092 (1998). La repelencia al aceite se juzgó a partir del estado de penetración 30 segundos después de que varias gotas (diámetro: aproximadamente 4 mm) de una disolución de ensayo mostrada en la Tabla 2 se pusieron en dos posiciones sobre la tela para su evaluación (AATCC-TM118-1997). “+(-)” con el N° de repelencia al agua o el N° de repelencia al aceite representa que cada propiedad es ligeramente buena (mala).

TABLA 1

Nº de repelencia al agua	Estado
5	No se observa humedecimiento ni adhesión de gotitas de agua en la superficie
4	No se observa humedecimiento pero se observa adhesión de pequeñas gotitas de agua en la superficie
3	Se observa humedecimiento por pequeñas gotitas de agua individuales en la superficie
2	Se observa humedecimiento en la mitad del área de la superficie, y pequeños humedecimientos individuales penetran en la tela
1	Humedecimiento observado en la superficie entera

TABLA 2

Nº de repelencia al aceite	Disolución de ensayo	Tensión superficial, mN/m (25°C)
8	n-heptano	14,8
7	n-octano	21,4
6	n-decano	23,5
5	n-dodecano	24,7
4	n-tetradecano	26,4
3	n-hexadecano	27,3
2	65 partes de parafina líquida/35 partes de n-hexadecano	29,6
1	Parafina líquida	31,5
0	Repelencia al aceite inferior a 1	--

5 PROPIEDADES DE TERMINACIÓN

Se añadió agua corriente a cada una de las composiciones repelentes al agua y al aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 para ajustar la concentración de componente activo a 0,3% en masa, y se usaron 30 g del líquido preparado como líquido para el tratamiento de procesamiento.

- 10 Se sumergió una tela de nylon teñida en el líquido anterior para un tratamiento de procesamiento, y se escurrió entre dos rodillos de caucho de tal modo que la humedad recogida fuera 35% en masa. Un líquido obtenido después del escurrido se devolvió totalmente al líquido restante para el tratamiento de procesamiento. Después, se sumergió otra tela de nylon teñida en el líquido restante para un tratamiento de procesamiento, y se llevó a cabo la misma operación repetidamente para obtener diez trozos de tela de nylon teñida tratada.

- 15 Los diez trozos obtenidos de tela tratada se secaron respectivamente a 110°C durante 60 segundos usando un tendedero de pinzas y después se sometieron a un tratamiento de secado por calor a 170°C durante 90 segundos. Entre estos trozos de tela tratada, se evaluó la repelencia al agua con respecto a la décima tela tratada, y se consideró como evaluación de las propiedades de terminación.

ESTABILIDAD DEL BAÑO DE PROCESAMIENTO

- 20 Se añadió agua corriente a cada una de las composiciones repelentes al agua y al aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 para ajustar la concentración de componente activo a 0,4% en masa, y se pusieron 250 g del líquido preparado en un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml, y se mantuvo a 30°C para obtener un líquido de muestra de procesamiento.

El líquido de muestra de procesamiento se agitó a 2.500 rpm durante 5 minutos usando un homogeneizador. El líquido de muestra de procesamiento, después de ser agitado, se sometió a filtración usando como tela de filtro una tela de poliéster teñida de negro. Un residuo después de la filtración se juzgó visualmente en base a los patrones mostrados en la Tabla 3 y se consideró como evaluación de la estabilidad del baño de procesamiento.

5 TABLA 3

Evaluación	Patrones
5	Ningún residuo presente en absoluto
4	Una cantidad muy pequeña de residuo presente
3	Residuo en diversos puntos sobre la tela de filtro
2	Residuo presente en toda la superficie de la tela de filtro
1	Grueso residuo presente en toda la superficie de la tela de filtro

ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO

10 Cada una de las composiciones repelentes al agua y al aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 se dejó reposar en una cámara termoestática a 40°C, y el cambio en la apariencia se juzgó visualmente en base a los patrones mostrados en la Tabla 4, y se consideró como evaluación de la estabilidad de almacenamiento.

TABLA 4

Evaluación	Patrones
5	No se observa separación ni precipitación incluso después de seis meses o más después de la preparación
4	Se observa separación o precipitación en un tiempo entre tres meses y seis meses después de la preparación
3	Se observa separación o precipitación en un tiempo entre dos semanas y tres meses después de la preparación
2	Se observa separación o precipitación en un tiempo entre dos días y dos semanas después de la preparación
1	Se observa separación o precipitación un día después de la preparación

PROPIEDADES DE SUPRESIÓN DE ESPUMA

15 Se añadió agua corriente a cada una de las composiciones repelentes al agua y al aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 para ajustar la concentración de componente activo a 4% en masa, y se pusieron 400 ml del líquido preparado en un vaso de precipitados de vidrio de 1.000 ml, y se mantuvieron a 30°C para obtener una muestra líquida.

20 El líquido de muestra se hizo circular usando una bomba de imán (MD-15, fabricada por IWAKI & CO., LTD.) bajo condiciones a una cantidad de descarga de la bomba de 430 ml/min, a un diámetro interno de la boquilla de descarga de 1 mm y a una altura de una boquilla de descarga desde la superficie del líquido de 10 cm, y la cantidad de espuma generada después de un lapso de 15 minutos se juzgó visualmente en base a los patrones mostrados en la Tabla 5, y se consideró como evaluación de las propiedades de supresión de espuma. Un valor más alto indica excelentes propiedades de supresión de espuma.

TABLA 5

Evaluación	Patrones
5	Toda la espuma generada desaparece inmediatamente
4	Una cantidad muy pequeña de espuma generada presente en la superficie del líquido
3	La altura de la espuma generada es más baja que la superficie superior del vaso de precipitados
2	La altura de la espuma generada es más alta que la superficie superior del vaso de precipitados
1	La espuma generada se derrama del vaso de precipitados

COMPONENTE A

- 5 Se usó ASAHI GUARD AG-7000 (fabricado por Asahi Glass Company, Limited, concentración de componente activo: 20%), tal como estaba.

COMPONENTE B1

- 10 170 g de una cera de parafina "HNP-5" (fabricada por NIPPON SEIRO CO., LTD., punto de fusión: 62°C, dureza de penetración a 25°C: 4), 100 g de un polietileno que contiene grupos carboxilo "LICOWAX PED 522" (fabricado por Clariant, punto de fusión: 103 a 105°C, valor ácido: 15 a 19), 30 g de un tensioactivo no iónico "Emulgen 210P" (fabricado por Kao Corporation), 700 g de agua desionizada y 5 g de trietanolamina se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se sellaron. Estos materiales se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación, y se emulsionaron a entre 110 y 120°C durante aproximadamente 30 minutos bajo presión elevada. El producto emulsionado obtenido fue un líquido blanco.

COMPONENTE B2

- 15 170 g de "HNP-5", 100 g de "LICOWAX PED 522", 30 g de "Emulgen 210P" y 5 g de trietanolamina se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación a una velocidad baja, por lo cual estos materiales se fundieron y mezclaron uniformemente. Se hicieron gotear gradualmente 370 g de agua desionizada a entre 85 y 95°C a lo largo de un periodo de aproximadamente 30 minutos con agitación a entre 110 y 112°C. Después de completarse el goteo, se dejó enfriar la mezcla hasta 60°C con agitación, y después se añadieron 330 g de agua desionizada. El producto emulsionado resultante fue un líquido blanco.

COMPONENTE B3

- 25 270 g de "HNP-5", 90 g de "Emulgen 210P" y 700 g de agua desionizada se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se sellaron, se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación y se emulsionaron a entre 110 y 120°C durante aproximadamente 30 minutos bajo presión elevada. El producto emulsionado obtenido fue un líquido blanco.

COMPONENTE B4

- 30 270 g de "HNP-5", 30 g de "Emulgen 210P" y 700 g de agua desionizada se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se sellaron, se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación y se emulsionaron a entre 110 y 120°C durante aproximadamente 30 minutos bajo presión elevada. El producto emulsionado obtenido fue un líquido blanco.

COMPONENTE B5

- 35 130 g de "HNP-5", 140 g de "LICOWAX PED 522", 30 g de "Emulgen 210P", 700 g de agua desionizada y 7 g de trietanolamina se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se sellaron, se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación y se emulsionaron a entre 110 y 120°C durante aproximadamente 30 minutos bajo presión elevada. El producto emulsionado obtenido fue un líquido blanco.

COMPONENTE B6

210 g de "HNP-5", 60 g de "LICOWAX PED 522", 30 g de "Emulgen 210P", 700 g de agua desionizada y 3 g de trietanolamina se pusieron en un hervidor de emulsión resistente a la presión y se sellaron, se calentaron a entre 110 y 120°C con agitación y se emulsionaron a entre 110 y 120°C durante aproximadamente 30 minutos bajo presión

elevada. El producto emulsionado obtenido fue un líquido blanco.

COMPONENTE C

Se usó ácido acético industrial (fabricado por SHOWA DENKO K. K.) tal como estaba.

EJEMPLO 1

- 5 Se mezclaron 70 partes en masa de componente A, 20 partes en masa de componente B1, 1 parte en masa de componente C y 9 partes en masa de agua desionizada para obtener una composición repelente al agua y al aceite. Se evaluaron los rendimientos con respecto a la composición repelente al agua y al aceite obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

EJEMPLOS 2 A 8

- 10 Se mezcló el componente A, el componente B y el componente C en una composición como se muestra en la Tabla 6 en una cantidad (unidad: parte(s) en masa) como se muestra en la Tabla 6 para obtener una composición repelente al agua y al aceite. Con respecto a la composición repelente al agua y al aceite obtenida, se evaluaron los rendimientos de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

TABLA 6

Componente	A	B1	B2	B3	B4	B5	B6	C	Agua
EJ. 1	70	21	-	-	-	-	-	1	9
EJ. 2	55	35	-	-	-	-	-	1	9
EJ. 3	70	-	20	-	-	-	-	1	9
EJ. 4	70	-	-	20	-	-	-	1	9
EJ. 5	70	-	-	-	20	-	-	1	9
EJ. 6	70	-	-	-	-	20	-	1	9
EJ. 7	70	-	-	-	-	-	20	1	9
EJ. 8	70	20	-	-	-	-	-	-	10

15

TABLA 7

	Repelencia al agua	Repelencia al aceite	Propiedades de terminación	Estabilidad del baño de procesamiento	Estabilidad del producto	Propiedades de supresión de espuma
EJ. 1	5	5	5	5	5	5
EJ. 2	5	4 +	5	5	5	5
EJ. 3	5	5	5	5	5	5
EJ. 4	4	3 +	5	3	2	3
EJ. 5	5	4 +	5	3	2	5
EJ. 6	4	3 -	4	3	5	5
EJ. 7	3	3 -	4	4	4	4
EJ. 8	5	5	2	5	5	5

La composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención es excelente en repelencia al agua y al aceite, es menos proclive a causar un fenómeno de terminación, es excelente en estabilidad de un baño de procesamiento, es excelente en estabilidad de la composición y es excelente en propiedades de supresión de

20

espuma. Además, un producto de fibra procesado por medio de la composición acuosa repelente al agua y al aceite de la presente invención es excelente en rendimiento de repelencia al agua y al aceite, y es por lo tanto adecuado para telas y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa repelente al agua y al aceite, que comprende un repelente (A) al agua y al aceite fluorado, que es un compuesto que contiene un grupo polifluoroalquilo (grupo R^f), el siguiente producto (B) y un ácido (C) orgánico:
 - 5 (B): un producto emulsionado que comprende una cera de parafina y un polietileno que contiene grupos carboxilo, en donde en el componente (B) la proporción (relación de masas) de cera de parafina/polietileno que contiene grupos carboxilo es de 1/1 a 3/1.
 2. La composición acuosa repelente al agua y al aceite según la reivindicación 1, en la que el polietileno que contiene grupos carboxilo en el producto (B) anterior tiene un punto de fusión de 90 a 135°C y un valor ácido de 10 a 10 30 mg KOH/g.
 3. La composición acuosa repelente al agua y al aceite según la reivindicación 1 o 2, en la que el contenido del producto (B) anterior es de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del repelente (A) al agua y al aceite fluorado anterior.
 4. La composición acuosa repelente al agua y al aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que 15 el contenido del ácido (C) orgánico anterior es de 0,1 a 10% en masa basado en la masa total de la composición acuosa repelente al agua y al aceite.
 5. La composición acuosa repelente al agua y al aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el repelente (A) al agua y al aceite fluorado anterior es un polímero que comprende unidades de polímero basadas en $CH_2=C(R)COO-Q-R^f$ (en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q representa un grupo 20 orgánico bivalente, y R^f representa un grupo polifluoroalquilo).
 6. Un producto de fibra procesado por medio de la composición acuosa repelente al agua y al aceite definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.