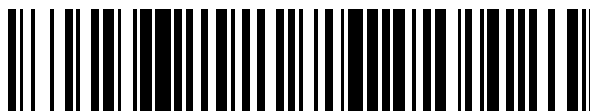


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 055**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/18** (2006.01)

**C08F 214/08** (2006.01)

**C08F 220/12** (2006.01)

**C08F 220/24** (2006.01)

**C08F 220/28** (2006.01)

**D06M 15/277** (2006.01)

**C08F 214/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2008 E 08752161 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2141212**

54 Título: **Composición oleófuga/hidrófuga, método para la producción de la misma, y artículo**

30 Prioridad:

**27.04.2007 JP 2007120228**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.11.2013**

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)  
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi,  
Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMADA, MINAKO;  
SUGIYAMA, KAZUNORI y  
OHMORI, YUICHI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 432 055 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 oleófuga/hidrófuga, método para la producción de la misma, y artículo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición oleófuga/hidrófuga, un método para producir tal composición oleófuga/hidrófuga, y un artículo tratado con tal composición oleófuga/hidrófuga.

**Antecedentes de la Técnica**

10 Un método de tratamiento de un artículo con una composición oleófuga/hidrófuga que tiene un copolímero que comprende unidades polimerizadas derivadas de un monómero que tiene un grupo polifluoroalquilo (más adelante referido como un grupo  $R^f$ ) dispersado en un medio que se conoce como un método para dar repelencia de agua y/o aceite a una superficie del artículo (por ejemplo, un producto de fibra). Se requiere que tal composición oleófuga/hidrófuga no pierda la repelencia de agua/aceite considerablemente incluso cuando repetidamente se somete a lavado (durabilidad al lavado).

Como composición oleófuga/hidrófuga con excelente repelencia de agua/aceite, se han propuesto las siguientes composiciones oleófugas/hidrófugas, por ejemplo:

- 15 (1) una composición oleófuga/hidrófuga que contiene un copolímero, como componente indispensable, que consiste básicamente en unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a) y el siguiente monómero (b) (Documento de Patente 1):  
 monómero (a): un monómero que tiene un grupo perfluoroalquilo  $C_{1-6}$  (más adelante referido como grupo  $R^F$ ),  
 monómero (b): un (met)acrilato que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 15 átomos de carbono,
- 20 (2) una composición oleófuga/hidrófuga que contiene un copolímero, como componente indispensable, que contiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a) y monómero (b) en una cantidad de al menos 30% en masa y menos del 80% en masa y contiene además unidades polimerizadas derivadas de monómero (c) (Documento de Patente 2):  
 monómero (a): un monómero que tiene un grupo  $R^F C_{1-6}$ ,  
 monómero (b): un monómero que no tiene grupo  $R^f$  y que tiene un grupo funcional reticulable;  
 monómero (c): al menos un monómero que no tiene grupo  $R^f$  (excluyendo el monómero (b)), el cual contiene el siguiente monómero (c1) o (c2) en una cantidad de al menos 50% en masa en base a la cantidad total de monómero (c):  
 monómero (c1): un (met)acrilato que tiene un grupo alquilo  $C_{16-40}$ ; y  
 monómero (c2): un monómero, del cual el punto de transición a cristal del homopolímero está entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$  (excluyendo el monómero c<sup>1</sup>)).

35 Sin embargo, las composiciones oleófugas/hidrófugas (1) y (2) tienen un problema de modo que su repelencia de agua/aceite probablemente se deteriora cuando se expone a lluvia intensa. Por lo tanto, se desea una composición oleófuga/hidrófuga, de la cual la repelencia de agua/aceite no se deteriora considerablemente incluso cuando se expone a lluvia intensa, es decir, se desea una composición oleófuga/hidrófuga con durabilidad de lluvia intensa.

Documento de Patente 1: WO02/083809

Documento de Patente 2: WO2004/035708

**Descripción de la Invención****Objetivo a conseguir por la Invención**

40 La presente invención es para proporcionar una composición oleófuga/hidrófuga que pueda dar repelencia de agua/aceite a una superficie de un artículo y tenga excelente durabilidad (durabilidad a lavado y durabilidad a lluvia intensa), un método para su producción, y un artículo que tenga repelencia de agua/aceite y sea menos susceptible a deterioro de la repelencia de agua/aceite por lavado o lluvia intensa.

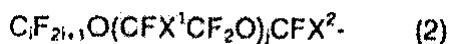
**Medios para conseguir el objetivo**

45 La composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención se caracteriza porque comprende un copolímero que tiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a), unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (b) y unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (c):

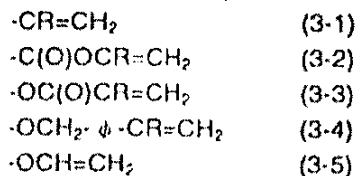
monómero (a): un compuesto de la siguiente fórmula (1):



50 en la que "Z" es un grupo  $R^F C_{1-6}$  o un grupo de la siguiente fórmula (2), "Y" es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, "n" es 1 ó 2, y "X" es uno de los grupos de la siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) en las que "n" es 1,



en la que "i" es un número entero de entre 1 y 6, "j" es un número entero de entre 0 y 10, y cada X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



5 en las que "R" es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y φ es un grupo fenileno;

monómero (b): un (met)acrilato que no tiene grupo R<sup>f</sup> y que tiene un grupo alquilo C<sub>20-30</sub>; y

monómero (c): cloruro de vinilideno.

Preferiblemente el anterior copolímero contiene además unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (d):

10 monómero (d): un monómero que no tiene grupo R<sup>f</sup> y que tiene un grupo funcional reticulable.

La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) preferiblemente es entre 10 y 70% en mol del total (100% en mol) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y el monómero (b).

El artículo de la presente invención es un artículo tratado con la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención.

15 El método de esta invención para producir de una composición oleófuga/hidrófuga se caracteriza porque se polimeriza una mezcla de monómero que comprende el monómero (a), el monómero (b) y el monómero (c) en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización.

La mezcla de monómero anteriormente mencionada contiene preferiblemente además el monómero (d).

20 La proporción del monómero (b) es preferiblemente entre 10 y 70% en mol del total (100% en mol) del monómero (a) y el monómero (b).

#### Efectos de la Invención

La composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención puede dar repelencia de agua/aceite a una superficie de un artículo y tiene excelente durabilidad (durabilidad a lavado y durabilidad a lluvia intensa).

25 Mediante el método de esta invención para producir una composición oleófuga/hidrófuga, es posible producir una composición oleófuga/hidrófuga que puede dar repelencia de agua/aceite a una superficie de un artículo y tener excelente durabilidad (durabilidad a lavado y durabilidad a lluvia intensa).

El artículo de esta invención tiene repelencia de agua/aceite y es menos susceptible a deterioro de la repelencia de agua/aceite mediante lavado o lluvia intensa.

#### El mejor modo de llevar a cabo la invención

30 En esta especificación, se refiere a un compuesto representado por la fórmula (1) como compuesto (1). Lo mismo se aplica a compuestos representados por otras fórmulas. Y, en esta especificación, se refiere a un grupo representado por la fórmula (2) como grupo (2). Lo mismo se aplica a grupos representados por otras fórmulas. Y, un (met)acrilato en esta especificación significa un acrilato o un metacrilato. Y, un monómero en esta especificación significa un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable.

35 <Composición oleófuga/hidrófuga>

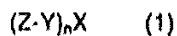
La composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención contiene el copolímero como componente indispensable, y también contiene un medio, un tensioactivo y un aditivo como requiera el caso.

(Copolímero)

40 El copolímero comprende unidades polimerizadas derivadas del monómero (a), unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) y unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) como unidades indispensables, preferiblemente también contiene unidades polimerizadas derivadas del monómero (d) y, si es necesario también contiene unidades polimerizadas derivadas del monómero (e).

Monómero (a):

El monómero (a) es el compuesto (1):



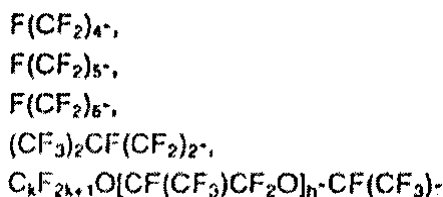
en el que "Z" representa un grupo  $C_{1-6} R^F$  o grupo (2):



en el que "i" es un número entero de entre 1 y 6, "j" es un número entero de entre 0 y 10, y cada  $X^1$  y  $X^2$  es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo.

El número de átomos de carbono en el grupo  $R^F$  es preferiblemente entre 4 y 6. El grupo  $R^F$  puede tener una estructura de cadena lineal o estructura ramificada, preferiblemente una estructura de cadena lineal.

10 Se pueden mencionar los siguientes grupos como ejemplos de "Z":



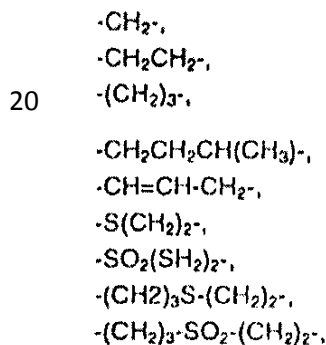
en los que "k" es un número entero de entre 1 y 6, y "h" es un número entero de entre 0 y 10.

"Z" es preferiblemente  $F(CF_2)_6\cdot$  ó  $F(CF_2)_4\cdot$ .

15 "Y" es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo. En la fórmula (1), el enlace entre "Z" e "Y" debería ser determinado de modo que el número de átomos de carbono en "Z" se hace para ser el menor.

El grupo orgánico bivalente es preferiblemente un grupo alquileo. El grupo alquileo puede tener una estructura de cadena lineal o estructura ramificada. El grupo alquileo puede tener  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-CD^1=CD^2-$  (en el que cada  $D^1$  y  $D^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo).

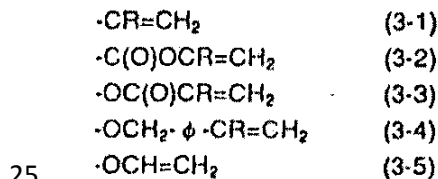
Se pueden mencionar los siguientes grupos como ejemplos de "Y":



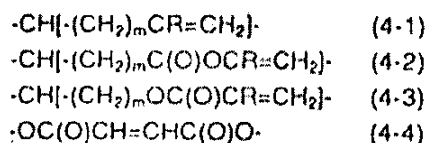
"Y" es preferiblemente  $-CH_2 CH_2-$ ,

"n" es 1 ó 2.

"X" es uno de los grupos (3-1) a (3-5) cuando "n" es 1, y uno de los grupos (4-1) a (4-4) cuando "n" es 2;



en los que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y  $\phi$  es un grupo fenileno;



en los que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y  $\phi$  es un grupo fenileno;

“n” es preferiblemente 1, y “X” es preferiblemente la fórmula (3-3) o (3-2).

- 5 Desde un punto de vista de la polimerizabilidad con otros monómeros, flexibilidad de una película del copolímero, propiedad de adherencia del copolímero a un artículo, solubilidad en un medio, facilidad de polimerización por emulsión, el compuesto (1) es preferiblemente un (met)acrilato que tiene un grupo  $\text{R}^{\text{F}} \text{C}_{1-6}$ , además preferiblemente un metacrilato que tiene un grupo  $\text{R}^{\text{F}} \text{C}_{4-6}$ , y particularmente preferiblemente un metacrilato que tiene un grupo  $\text{R}^{\text{F}} \text{C}_{4-6}$ . El compuesto (1) es más particularmente preferiblemente  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  o  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{CCOCH}=\text{CH}_2$ .

Monómero (b):

- 10 El monómero (b) es un (met)acrilato que no tiene grupo  $\text{R}^{\text{f}}$  y que tiene un grupo alquilo  $\text{C}_{20-30}$ .

Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es al menos 20, una composición oleófuga/hidrófuga tiene durabilidad a lluvia intensa. Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es como mucho 30, la manipulación en la operación de polimerización es fácil, y el polímero se puede obtener en buen rendimiento. El número de átomos de carbono es preferiblemente entre 20 y 24.

- 15 El monómero (b) es preferiblemente (met)acrilato de behenilo, más preferiblemente acrilato de behenilo.

Monómero (c):

El monómero (c) es cloruro de vinilideno.

- 20 La composición oleófuga/hidrófuga tiene buena durabilidad a lluvia intensa debido a la combinación de unidades polimerizadas derivadas del monómero (a), unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) y unidades polimerizadas derivadas del monómero (c).

Monómero (d):

El monómero (d) es un monómero que no tiene grupo  $\text{R}^{\text{f}}$  y que tiene un grupo funcional reticulable.

Si el copolímero tiene unidades polimerizadas basadas en el monómero (d), la durabilidad (durabilidad a lavado y durabilidad a lluvia intensa) de la composición oleófuga/hidrófuga se mejorará más.

- 25 El grupo funcional reticulable es preferiblemente un grupo funcional que tiene al menos uno de un enlace covalente, un enlace iónico y un enlace de hidrógeno, o un grupo funcional que es capaz de formar una estructura reticulada por interacción entre tales enlaces.

- 30 Los siguientes son ejemplos preferidos de tales grupos funcionales: un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo amino, un grupo alcoximetilamida, un grupo silanol, un grupo amonio, un grupo amida, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo oxazolina, un grupo carboxilo, un grupo alqueno y un grupo de ácido sulfónico. Un grupo epoxi, un grupo isocianato bloqueado, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxisililo, un grupo amino y un grupo carboxilo son particularmente preferidos.

El monómero (d) es preferiblemente un (meta)acrilato, una acrilamida un vinil éter o un vinil éster.

Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos de monómero (d);

- 35 (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 2-butanona oxima de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 2-butanona oxima de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo y un aducto de pirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo;
- 40 un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 2-butanona oxima de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, y un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de isocianatobutilo;

- 5 metoximetil (met)acrilamida, etoximetil (met)acrilamida, butoximetil (met)acrilamida, acrilamida de diacetona,  $\gamma$ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, trimetoxivinilsilano, viniltrimetoxisilano, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acriloilmorfolina, cloruro de (met)acriloilxietiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloiloxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrilamidaetiltrimetilamonio y cloruro de (met)acrilamidapropiltrimetilamonio;
- 10 ácido sulfónico de t-butil(met)acrilamida, (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, un polioxialquilenglicol mono(met)acrilato, ácido (met)acrílico, ácido 2-(met)acriloilxietilsuccínico, ácido 2-(met)acriloilxihexahidroftálico, fosfato de ácido 2-(met)acriloilxietilo, (met)acrilato de alilo, 2-vinil-2-oxazolona y una policaprolactona éster de (met)acrilato de 2-vinil-4-metil-(2-viniloxazolona)hidroxietilo; y
- 15 isocianurato de tri(met)alilo (T(M)AIC, del Inglés “Tri(meth)allyl isocyanurate”, fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), cianurato de trialilo (TAC, del Inglés “Triallyl cyanurate”, fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), toliilendisocianato de fenilglicidietilacrilato (AT-600, KYOEISHA CHEMICAL Co, Ltd.), y 3-(metiletilcetoxima)isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil(2-hidroxietilmetacrilato)cianato (TECHCOAT HE-6P, fabricado por Kyohen Kasei).
- 20 El monómero (d) es preferiblemente N-metilol(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, acrilamida de diacetona, metacrilato de glicidilo, un éster de policaprolactona de (met)acrilato de hidroxietilo, una policaprolactona éster de (met)acrilato de hidroxietilo, AT-600 o TECHCOAT HE-6P. El monómero (d) es particularmente preferiblemente N-metilol(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo o un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo.
- Monómero (e):
- 25 El monómero (e) es un monómero a parte del monómero (a), monómero (b), monómero (c) y monómero (d).
- Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos de monómero (e):
- 30 Acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de estearilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, buteno, isopreno, butadieno, etileno, propileno, vinil etileno, penteno, etil-2-propileno, butiletileno, ciclohexilpropiletileno, deciletileno, dodeciletileno, hexeno, isohexiletileno, neopentiletileno, (1,2-dietoxicarbonil)etileno, (1,2-dipropoxicarbonil)etileno, metoxietileno, etoxietileno, butoxietileno, 2-metoxipropileno, pentiloxietileno, ciclopentanoiloxietileno, ciclopentilacetoxietileno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, hexilestireno, octilestireno, nonilestireno, cloropreno, tetrafluoroetileno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno;
- 35 N,N-dimetil(met)acrilamida, un vinilalquil éter, un alquil haluro vinil éter, vinilalquil cetona, acrilato de butilo, metacrilato de propilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de octilo, metacrilato de decilo, acrilato de ciclododecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de cetilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de metoxi-butilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 1,3-dimetilbutilo, acrilato de 2-metilpentilo, (met)acrilato de aziridiniletilo, (met)acrilato de 2-etilhexilpioxialquileno, di(met)acrilato de polioxialquileno; y
- 40 un crotonato de alquilo, un maleato de alquilo, un fumarato de alquilo, un citraconato de alquilo, un mesaconato de alquilo, cianurato de trialilo, acetato de alilo, N-vinilcarbazol, maleimida, N-metilmaleimida, un (met)acrilato que tiene una silicona en su cadena lateral, un (met)acrilato que tiene un enlace de uretano, un (met)acrilato que tiene una cadena de polioxi alquileno con un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> terminal, un di(met)acrilato de alquileno.
- 45 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) es preferiblemente entre 10 y 80 % en masa, más preferiblemente entre 20 y 80% en masa, del copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.
- La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es preferiblemente entre 10 y 70% en masa, más preferiblemente entre 10 y 65%, aún más preferiblemente al menos 10% en masa y menos de 64% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.
- 50 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es preferiblemente entre 1 y 42% en masa, más preferiblemente entre 1 y 20% en masa, aún más preferiblemente entre 5 y 15% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (d) es preferiblemente entre 0 y 15% en masa, más preferiblemente entre 0,1 y 10% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

5 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (e) es preferiblemente entre 0 y 79% en masa, más preferiblemente entre 0 y 64,9% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

10 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es preferiblemente entre 10 y 70% en mol, más preferiblemente entre 15 y 65% en mol, aún más preferiblemente entre 25 y 65% en mol, de la suma (100% en mol) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b).

15 Cuando la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es al menos 10% en mol de la suma (100% en mol) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), se mejorará más la durabilidad a lluvia intensa de la composición oleófuga/hidrófuga. Cuando la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es como mucho 70% en mol de la suma (100% mol) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), se puede producir la durabilidad a lluvia intensa con repelencia de aceite.

Las proporciones de unidades polimerizadas derivadas de monómeros en la presente invención se calculan en base a las cantidades de monómeros cargados para producir el copolímero

(Medio)

20 El medio puede, por ejemplo ser, agua, un alcohol, un glicol, un glicol éter, un glicol éster, un compuesto de halógeno, un hidrocarburo, una cetona, un éster, un éter, un compuesto nitrogenado, un compuesto de azufre, un disolvente inorgánico o un ácido orgánico. Entre ellos, es preferido desde el punto de vista de la solubilidad y la facilidad en el manejo al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en agua, un alcohol, un glicol, un glicol éter y un glicol éster.

25 El alcohol puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metilpropanol, 1,1-dimetiletanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 1,1-dimetilpropanol, 3-metil-2-butanol, 1,2-dimetilpropanol, 1-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 4-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 1-heptanol, 2-heptanol o 3-heptanol.

30 El glicol o glicol éter puede ser, por ejemplo, etilenglicol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, propilenglicol, acetato de propilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monoetil éter, propilenglicol dimetil p, dipropilenglicol, dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol monoetil éter, tripropilenglicol, tripropilenglicol monometil éter, polipropilenglicol o hexilenglicol.

35 El compuesto de halógeno puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado o un éter halogenado.

El hidrocarburo halogenado puede ser, por ejemplo, un hidroclofluorocarburo, un hidrofluorocarburo o un hidrobromocarburo.

El éter halogenado puede ser, por ejemplo, un hidrofluoro éter.

40 El hidrofluoro éter de puede ser, por ejemplo, un hidrofluoro éter tipo separado o un hidrofluoro éter tipo no separado. El hidrofluoro éter tipo separado es un compuesto en el que un grupo R<sup>F</sup> o de perfluoroalquileo, y un grupo alquilo o alquileo, están conectados vía un átomo de oxígeno etérico. El hidrofluoro éter tipo no separado es un hidrofluoro éter que tiene un alquilo parcialmente fluorinado o alquileo.

El hidrocarburo puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alicíclico o un hidrocarburo aromático.

45 El hidrocarburo alifático puede ser, por ejemplo, pentano, 2-metilbutano, 3-metilpentano, hexano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, octano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,3-trimetilhexano, decano, undecano, dodecano, 2,2,4,6,6-pentametilheptano, tridecano, tetradecano o hexadecano.

El hidrocarburo alicíclico puede ser, por ejemplo, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano.

50 El hidrocarburo aromático puede ser, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno.

La cetona puede ser, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona o metil isobutil cetona.

El éster puede ser, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo, lactato de metilo, lactato de etilo o lactato de pentilo.

El éter puede ser, por ejemplo, diisopropil éter, dioxano o tetrahidrofurano.

5 El compuesto nitrogenado puede ser, por ejemplo, piridina, N,N-dimetilformaldehído, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

El compuesto de azufre puede ser, por ejemplo, dimetil sulfóxido o sulfolano.

El disolvente inorgánico puede ser, por ejemplo, dióxido de carbono líquido.

El ácido orgánico puede ser, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido málico o ácido láctico.

10 Uno de tales medios se puede usar solo, o dos o más de ellos se pueden usar en combinación como una mezcla. Cuando dos o más de tales medios se usan en combinación como una mezcla, uno de ellos es preferiblemente agua. Al usar una mezcla de medios, puede ser fácil el control de la solubilidad y la dispersabilidad, y puede ser fácil el control de las propiedades de penetración y mojabilidad a un artículo y la velocidad de secado del disolvente en el momento de la producción.

15 La composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención, cuando la composición contiene 20% en masa del copolímero, preferiblemente contiene entre 0 y 40% en masa, más preferiblemente entre 1 y 20% en masa, de los medios anteriormente mencionados a parte de agua.

(Tensioactivo)

El tensioactivo puede ser un tensioactivo de hidrocarburo o un tensioactivo fluorinado y cada uno de ellos incluye un tensioactivo aniónico, un tensioactivo noiónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo zwitterizónico.

20 Desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, el tensioactivo es preferiblemente una combinación de un tensioactivo noiónico y un tensioactivo catiónico, o un tensioactivo aniónico solo, preferiblemente una combinación de un tensioactivo noiónico y un tensioactivo catiónico.

La relación entre un tensioactivo noiónico y un tensioactivo catiónico (un tensioactivo noiónico/un tensioactivo catiónico) es preferiblemente entre 97/3 y 40/60 (relación en masa).

25 En una combinación específica de un tensioactivo noiónico y un tensioactivo catiónico, su cantidad total en el copolímero (100% en masa) se puede ajustar para ser como mucho del 5% en masa, de ese modo la hidrofiliencia de la composición oleófuga/hidrófuga se reduce para dar excelente repelencia de agua a un artículo.

El tensioactivo noiónico es preferiblemente al menos un miembro seleccionado entre el grupo de tensioactivos  $s^1$  a  $s^2$ .

30 Tensioactivo  $s^1$ :

El tensioactivo  $s^1$  es un monoalquil éter de polioxialquileo, un monoalquenil éter de polioxialquileo, un monoalcapolienil éter de polioxialquileo o un monopolifluoroalquil éter de polioxialquileo.

35 El tensioactivo  $s^1$  es preferiblemente un monoalquil éter de polioxialquileo, un monoalquenil éter de polioxialquileo o un monopolifluoroalquil éter de polioxialquileo. Como  $s^1$ , se puede usar uno de tales tensioactivos solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

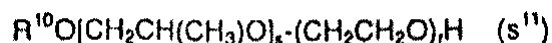
40 Un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcapolienilo o un grupo polifluoroalquilo (más adelante referido colectivamente como un grupo  $R^S$ ) preferiblemente tiene entre 4 y 26 átomos de carbono. El grupo  $R^S$  pueden tener una estructura de cadena lineal o una estructura ramificada. El grupo  $R^S$  estructurado ramificado es preferiblemente un grupo alquilo secundario, un grupo alquenilo secundario o un grupo alcapolienilo secundario. Una parte o todos los átomos de hidrógeno del grupo  $R^S$  pueden estar sustituidos por átomos de flúor.

Los ejemplos específicos del grupo  $R^S$  incluyen un grupo octilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo estearilo (grupo octadecilo), un grupo behenilo (grupo docosilo), un grupo aleilo (grupo 9-octadecenilo), un grupo heptadecilfluorooctilo, un grupo tridecilfluorohexilo, grupo 1H,1H,2H,2H-tridecilfluorooctilo y un grupo 1H,1H,2H,2H-nonafluorohexilo.

45 Una cadena de polioxialquileo (más adelante referida como POA) es preferiblemente una cadena concatenada que consiste en dos o más cadenas de polioxietileno (más adelante referido como POE) y/o cadenas de polioxipropileno (más adelante referido como POP). La cadena POA puede consistir en un tipo de cadenas POA o dos o más tipos de cadenas POA. Cuando la cadena POA consiste en dos o más tipos de cadenas POA, tales cadenas POA preferiblemente están ligadas para formar bloques.

50 El tensioactivo  $s^1$  es más preferiblemente el compuesto ( $s^{11}$ ):





en el que  $R^{10}$  es un grupo alquilo que tiene al menos 8 átomos de carbono o un grupo alqueno que tiene al menos 8 átomos de carbono, "r" es un número entero de entre 5 y 50, y "s" es un número entero de entre 0 y 20. Algunos de los átomos de hidrógeno del  $R^{10}$  pueden estar sustituidos por átomos de flúor.

- 5 Cuando "r" es al menos 5, el tensioactivo es soluble en agua y homogéneamente soluble en un medio acuoso, así la composición oleófuga/hidrófuga tiene buenas propiedades de penetración a un artículo. Cuando "r" es como mucho 50, su hidrofiliidad se suprime y la repelencia de agua será buena.

Cuando "s" es como mucho 20, el tensioactivo es soluble en agua y homogéneamente soluble en un medio acuoso, así la composición oleófuga/hidrófuga tiene propiedades de penetración a un artículo.

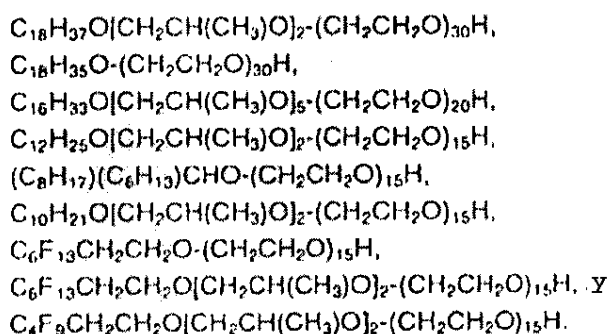
- 10 Cuando "r" y "s" son al menos 2, las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas para formar bloques.

$R^{10}$  es preferiblemente una cadena lineal o una cadena ramificada.

"r" es preferiblemente un número entero entre 10 y 30

"s" es preferiblemente un número entero entre 0 y 10.

- 15 Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos de compuesto ( $s^{11}$ ), en el que las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas en forma de bloque:



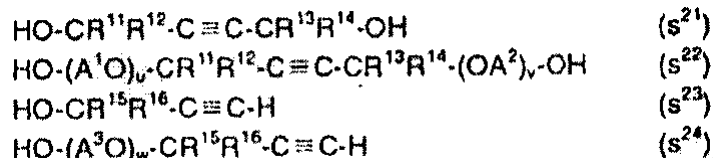
Tensioactivo  $s^2$ :

El tensioactivo  $s^2$  es un tensioactivo noiónico hecho de un compuesto que tiene al menos un enlace triple carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.

- 20 El tensioactivo  $s^2$  es preferiblemente un tensioactivo noiónico hecho de un compuesto que tiene un enlace triple carbono-carbono y uno o dos grupo(s) hidroxilo en su molécula.

El tensioactivo  $s^2$  puede tener una cadena POA en la molécula. La cadena POA puede ser, por ejemplo, una cadena POE, una cadena POP, una cadena en la que las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas de una manera al azar, o una cadena en la que las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas en forma de bloque.

- 25 El tensioactivo  $s^2$  es preferiblemente los compuestos ( $s^{11}$ ) a ( $s^{24}$ ):



Cada  $A^1$  a  $A^3$  es un grupo alqueno.

Cada "u" y "v" es al menos 0, y (u+v) es al menos 1.

"w" es al menos 1.

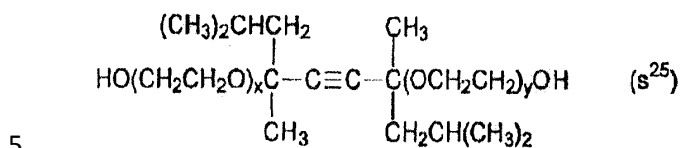
- 30 Cuando cada "u", "v" y "w" es al menos 2, la pluralidad de cada  $A^1$ ,  $A^2$  y  $A^3$  puede ser el mismo o diferente, respectivamente.

Una cadena POA es preferiblemente una cadena POE, una cadena POP o una cadena que contiene una cadena POE y una cadena POP. El número de unidades de repetición de una cadena POA es preferiblemente 1 a 50.

Cada R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-12</sub>, y más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>. El grupo alquilo puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo o un grupo isobutilo.

El compuesto (s<sup>22</sup>) es preferiblemente el compuesto (s<sup>25</sup>);



5

en el que cada "x" e "y" es un número entero entre 0 y 100.

Uno del compuesto (s<sup>25</sup>) se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

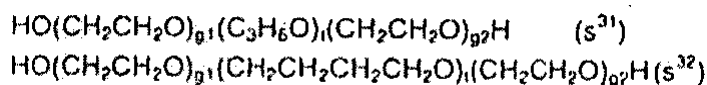
El compuesto (s<sup>25</sup>) es preferiblemente un compuesto en el que tanto "x" como "y" son 0, el promedio de la suma de "x" e "y" es entre 1 y 4, o el promedio de la suma de "x" e "y" es entre 10 y 30.

10 Tensioactivo s<sup>3</sup>:

El tensioactivo s<sup>3</sup> es un tensioactivo noiónico hecho de un compuesto, en el que una cadena POE y una cadena POA que consisten en dos o más oxialquilenos consecutivamente conectados que tienen al menos 3 átomos de carbono están concatenadas, y ambos terminales son grupos hidroxilo.

Un polioxitetrametileno (más adelante referido como POT) y/o una cadena POP es preferida como tal cadena POA.

15 El tensioactivo s<sup>3</sup> es preferiblemente el compuesto (s<sup>31</sup>) o el compuesto (s<sup>32</sup>):



"g<sup>1</sup>" es un número entero de entre 0 y 200.

"t" es un número entero de entre 2 y 100.

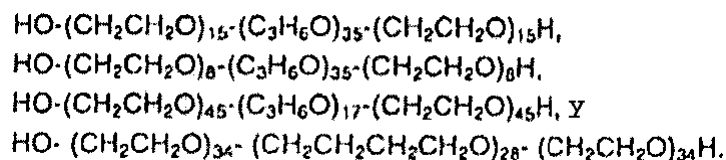
"g<sup>2</sup>" es un número entero de entre 0 y 200.

20 Cuando "g<sup>1</sup>" es 0, "g<sup>2</sup>" es un número entero de al menos 2. Cuando "g<sup>2</sup>" es un número entero de al menos 2.

-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O- puede ser -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, o mezcla de -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)

Las cadenas POA están en forma de bloque.

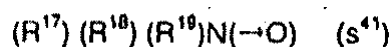
Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos del tensioactivo s<sup>3</sup>:



25 Tensioactivo s<sup>4</sup>:

El tensioactivo s<sup>4</sup> es un tensioactivo noiónico que tiene una porción amina óxido en la molécula.

El tensioactivo s<sup>4</sup> es preferiblemente el compuesto (s<sup>41</sup>);



en el que cada R<sup>17</sup> a R<sup>19</sup> es un grupo de hidrocarburo monovalente.

30 Un tensioactivo que tiene un amina óxido (N→O) se considera el tensioactivo noiónico en la presente invención.

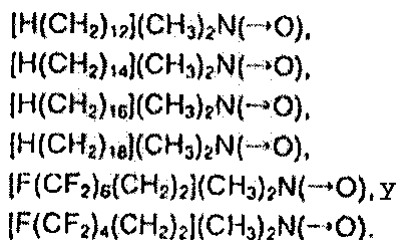
Uno del compuesto (s<sup>41</sup>) se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

El compuesto ( $s^{41}$ ) es preferiblemente el compuesto ( $s^{42}$ ) desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión del copolímero;



- 5 en el que  $R^{20}$  es un grupo alquilo  $C_{6-22}$ , un grupo alqueno  $C_{6-22}$ , un grupo fenilo combinado con un grupo alquilo  $C_{6-22}$ , un grupo fenilo combinado con un grupo alqueno  $C_{6-22}$  o un grupo fluoroalquilo  $C_{6-13}$ .  $R^{20}$  es preferiblemente un grupo alquilo  $C_{8-22}$ , un grupo alqueno  $C_{8-22}$  o un grupo polifluoroalquilo  $C_{4-9}$ .

Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos del compuesto ( $s^{42}$ ):



Tensioactivo  $s^5$ :

- 10 El tensioactivo  $s^5$  es un tensioactivo no iónico hecho de un condensado de mono(fenil sustituido) éter de polioxietileno o un mono(fenil sustituido) éter de polioxietileno.

El grupo fenilo sustituido es preferiblemente un grupo fenilo sustituido por un grupo hidrocarburo monovalente, y más preferiblemente un grupo fenilo sustituido por un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo estirilo.

- 15 El tensioactivo  $s^5$  es preferiblemente un condensado de mono(alquilfenil) éter de polioxietileno, un condensado de mono(alquenoilfenil) éter de polioxietileno, un mono(alquilfenil) éter de polioxietileno, un mono(alquenoilfenil) éter de polioxietileno o un mono[(alquil)(estiril)fenil]éter de polioxietileno.

- 20 El condensado de mono(fenil sustituido) éter de polioxietileno o el mono(fenil sustituido) éter de polioxietileno puede ser, por ejemplo, un condensado de formaldehído de mono(nonilfenil) éter de polioxietileno, mono(nonilfenil) éter de polioxietileno, mono(octilfenil) éter de polioxietileno, mono(oleilfenil) éter de polioxietileno, [(nonil)(estiril)fenil] éter de polioxietileno o mono[(oleil)(estiril)fenil] éter de polioxietileno.

Tensioactivo  $s^6$ :

El tensioactivo  $s^6$  es un tensioactivo no iónico hecho de un éster de ácido graso de un poliol.

El poliol representa glicerina, sorbitán, sorbitol, poliglicerina, polietilenglicol, gliceril éter de polioxietileno, éter de sorbitán de polioxietileno y éter de sorbitol de polioxietileno.

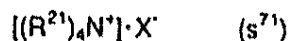
- 25 El tensioactivo  $s^6$  puede ser, por ejemplo, un éster derivado de ácido estérico y polietilenglicol en relación 1:1 molar, un éster derivado de un éter de sorbitol y polietilenglicol, y ácido oléico en relación 1:4 molar, un éster derivado de un éter de polietilenglicol y sorbitán, y ácido esteárico en relación 1:1 molar, un éster derivado de un éter de polietilenglicol y sorbitán, y ácido oléico en relación 1:1 molar, un éster derivado de ácido dodecanóico y sorbitán en relación 1:1 molar, un éster derivado de ácido oléico y decaglicerina en relación 1:1 ó 2:1 molar, y un éster derivado de ácido esteárico y decaglicerina en relación 1:1 ó 2:1 molar.

Tensioactivo  $s^7$ :

Cuando el tensioactivo contiene un tensioactivo catiónico, el tensioactivo  $s^7$  es preferido como tal tensioactivo catiónico.

El tensioactivo  $s^7$  es un tensioactivo catiónico de una forma de sal de amonio sustituido

- 35 El tensioactivo  $s^7$  es preferiblemente una sal de amonio, en la que al menos un átomo de hidrógeno conectado con el átomo de nitrógeno está sustituido por un grupo alquilo, un grupo alqueno o una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo en el terminal y es más preferiblemente el compuesto ( $s^{71}$ );



- 40 en el que  $R^{21}$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-22}$ , un grupo alqueno  $C_{2-22}$ , un grupo fluoroalquilo  $C_{1-9}$  o una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo en el terminal.

Los cuatro R<sup>21</sup> pueden ser el mismo o diferentes, sin embargo, todos los cuatro R<sup>21</sup> no son átomos de hidrógeno a la vez.

R<sup>21</sup> es preferiblemente un grupo alquilo de cadena larga C<sub>6-22</sub>, un grupo alquenilo de cadena larga C<sub>6-22</sub> o un grupo fluoroalquilo C<sub>1-9</sub>.

- 5 Cuando R<sup>21</sup> es un grupo alquilo a parte de un grupo alquilo de cadena larga, el R<sup>21</sup> es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo.

Cuando R<sup>21</sup> es una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo en el terminal, la cadena POA es preferiblemente una cadena POE.

X' es un contra ión.

- 10 X' es preferiblemente un ión cloruro, un ión etilsulfato o un ión acetato.

El compuesto (s<sup>71</sup>) puede ser, por ejemplo, cloruro de monoesteariltrimetilamonio, etilsulfato de monoestearildimetilmonoetilamonio, cloruro de mono(estearil)monometildi(polietilenglicol)amonio, cloruro de monofluorohexiltrimetilamonio, cloruro de di(alquil de sebo)dimetilamonio o acetato de dimetil mono amina de coco.

Tensioactivo s<sup>8</sup>:

- 15 Cuando el tensioactivo contiene un tensioactivo zwitterizónico, el tensioactivo s<sup>8</sup> es preferido como tal tensioactivo.

El tensioactivo s<sup>8</sup> es alanina, betaina de imidazolinio, amidabetaina o acetato de betaina.

El grupo hidrofóbico es preferiblemente un grupo alquilo de cadena larga C<sub>6-22</sub>, un grupo alquenilo de cadena larga C<sub>6-22</sub> o un grupo fluoroalquilo C<sub>1-9</sub>.

- 20 El tensioactivo s<sup>8</sup> puede ser, por ejemplo, dodecilbetaina, estearilbetaina, betaina de dodecilcarboximetilhidroxietilimidazolinio, betaina de dodecidimetilaminoacetato o betaina de amidopropil dimetilaminoacetato de ácido graso.

Tensioactivo s<sup>9</sup>:

El tensioactivo s<sup>9</sup> se puede usar como el tensioactivo.

- 25 El tensioactivo s<sup>9</sup> es un tensioactivo polimérico hecho de un copolímero en bloque, un copolímero al azar o un cuerpo hidrofóbicamente modificado de un copolímero hidrófilo derivado de un monómero hidrófilo y un hidrocarburo hidrófobo y/o un monómero de fluoro.

- 30 El tensioactivo s<sup>9</sup> puede ser, por ejemplo, un copolímero en bloque o al azar derivado de (met)acrilato de polietilenglicol y un acrilato de alquilo de cadena larga, un copolímero en bloque o al azar derivado de (met)acrilato de polietilenglicol y un fluoro(met)acrilato, un copolímero en bloque o al azar derivado de acetato de vinilo y un alquilvinil éter de cadena larga, un copolímero en bloque o al azar derivado de acetato de vinilo y un alquilvinil éster de cadena larga, un polímero derivado de anhídrido maléico y estireno, un condensado de alcohol de polivinilo y ácido esteárico, un condensado de alcohol de polivinilo y estearil mercaptano, un condensado de polialilamida y ácido esteárico, un condensado de polietilenimina y alcohol de estearilo, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o hidroxietilmetilcelulosa.

- 35 Ejemplos de un producto comercial del tensioactivo s<sup>9</sup> incluyen Polymer MP (código del artículo: MP-103, MP-203) fabricado por Kurary Co., Ltd., resinas SMA fabricadas por Elf Atochem Inc., METOLOSE fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., EPOMIN RP fabricado por NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd., y Surfion (código del artículo: S-381, S-393) fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

El tensioactivo s<sup>9</sup> es preferiblemente el tensioactivo s<sup>91</sup> cuando el disolvente es orgánico o el contenido orgánico en el disolvente es alto;

- 40 Tensioactivo s<sup>9</sup>: un tensioactivo polimérico hecho de un copolímero en bloque o al azar (o su cuerpo desnaturalizado de polifluoroalquilo de los mismos) derivado de un monómero lipofílico y un fluoromonómero.

El tensioactivo s<sup>91</sup> puede ser, por ejemplo, un copolímero derivado de un acrilato de alquilo y fluoro (met)acrilato o un copolímero derivado de un alquilviniléter y un fluoroalquilviniléter.

- 45 Ejemplos de un producto comercial de tensioactivo s<sup>91</sup> incluyen Surfion (código del artículo: series S-383, SC-100) fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

Desde el punto de vista de la excelencia en repelencia de agua y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga, la combinación de los tensioactivos es preferiblemente una combinación de tensioactivo s<sup>1</sup> y tensioactivo s<sup>7</sup>; una combinación de tensioactivo s<sup>2</sup> y tensioactivo s<sup>7</sup>; una combinación de tensioactivo s<sup>1</sup>, tensioactivo s<sup>2</sup> y tensioactivo s<sup>7</sup>; una combinación de tensioactivo s<sup>1</sup>, tensioactivo s<sup>3</sup> y tensioactivo s<sup>7</sup>; o una

combinación de tensioactivo  $s^1$ , tensioactivo  $s^2$ , tensioactivo  $s^3$  y tensioactivo  $s^7$  y más preferiblemente tales combinaciones en las que el surfactante  $s^7$  es el compuesto ( $s^{71}$ ).

La proporción de la cantidad total del tensioactivo es preferiblemente entre 1 y 6% en masa al copolímero (100% en masa).

5 (Aditivo)

Los aditivos pueden ser, por ejemplo, un penetrante, un agente antiespumante, un absorbente de agua, un antiestático, un agente antiarrugas, un acondicionador de textura, un ayudante de formación de capa, un polímero soluble en agua (poliacrilamida, alcohol de polivinilo), un agente termoestable (resina de melanina, resina de uretano), un agente de curado epoxi (hidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido dodecanedioico, 1,6-hexametilen bis(N,N-dimetilsemicarbazida, 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-(metilen-di-p-fenil)disemicarbazida, espiroglicol), un catalizador termoestable, un catalizador de reticulación, una resina sintética, un estabilizador de fibra.

(Método para producir composición oleófuga/hidrófuga)

La composición oleófuga/hidrófuga se produce, por ejemplo, por el siguiente método (i) o (ii):

- 15 (i) un método en el que una mezcla de monómero que comprende monómeros (a) a (c) y, si es necesario, (d) y/o (e) se polimerizan en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización para obtener una disolución, dispersión o emulsión de un copolímero, y a continuación, si es necesario, se añaden a ellos otros medios, otros tensioactivos y aditivos;
- 20 (ii) un método en el que una mezcla de monómero que comprende monómeros (a) a (c) y, si es necesario, (d) y/o (e) se polimeriza en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización para obtener una disolución, dispersión o emulsión de un copolímero, a continuación el copolímero se separa y, a continuación, se añaden un medio, un tensioactivo y si es necesario aditivos al copolímero.

El método de polimerización puede ser, por ejemplo, polimerización por dispersión, polimerización por emulsión o polimerización por suspensión.

- 25 El método en el que una mezcla de monómero que comprende monómeros (a) a (c) y, si es necesario, (d) y/o (e) se polimeriza por emulsión en un medio acuoso en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización para obtener una emulsión de un copolímero, es preferido como el método para producir un compuesto oleófuga/hidrófuga.

- 30 Se prefiere emulsionar previamente la mezcla que comprende monómeros, un tensioactivo y un medio acuoso antes de la polimerización por emulsión desde el punto de vista del mejoramiento del rendimiento del copolímero.

Ejemplos del iniciador de polimerización son un iniciador de polimerización térmico, un iniciador de polimerización iónico, un iniciador de polimerización por radiación, un iniciador de polimerización radical, un iniciador de polimerización iónico y se prefiere un iniciador de polimerización radical soluble en agua o soluble en aceite.

- 35 Los iniciadores de polimerización comunes tales como un iniciador de polimerización azo, un iniciador de polimerización peróxido, un iniciador de polimerización redox se usan como iniciador de polimerización radical que depende de la temperatura de polimerización. El iniciador de polimerización radical es particularmente preferiblemente un compuesto azo y más preferiblemente una sal de un compuesto azo cuando la polimerización se lleva a cabo en un medio acuoso. La temperatura de polimerización es preferiblemente entre 20°C y 150°C.

- 40 Se puede usar un modificador de peso molecular en la polimerización de monómeros. El modificador de peso molecular es preferiblemente un compuesto aromático, un alcohol de mercapto o un mercaptano, particularmente preferiblemente un alquilmcaptano. El modificador de peso molecular puede ser, por ejemplo, mercaptoetanol, n-octilmcaptano, n-dodecilmcaptano, t-dodecilmcaptano, estearilmcaptano o dímero de  $\alpha$ -metilestireno ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ , en el que Ph es un grupo fenilo).

- 45 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es preferiblemente entre 10 y 70% en masa, más preferiblemente entre 10 y 65% en masa, aún más preferiblemente al menos 10% en masa y menos de 64% en masa, en el copolímero (100% en masa) desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

- 50 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es preferiblemente entre 1 y 42% en masa, preferiblemente entre 1 y 20% en masa, más preferiblemente entre 5 y 15% en masa, en el copolímero (100% en masa) desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (d) es preferiblemente entre 0 y 15% en masa, más preferiblemente entre 0,1 y 10% en masa, en el copolímero (100% en masa) desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (e) es preferiblemente entre 0 y 79% en masa, más preferiblemente entre 0 y 64,9% en masa, en el copolímero (100% en masa) desde el punto de vista de la repelencia de agua/aceite y la durabilidad de la composición oleófuga/hidrófuga.

5 La proporción del monómero (b) es preferiblemente entre 10 y 70% en mol, más preferiblemente entre 15 y 65% en mol, en el total (100% en mol) de monómero (a) y monómero (b).

Cuando la proporción del monómero (b) es al menos 10% en mol del total (100% en mol) de monómero (a) y monómero (b), la composición oleófuga/hidrófuga tiene mejor durabilidad a lluvia intensa. Cuando la proporción del monómero (b) es como mucho 70% en mol del total (100% en mol) del monómero (a) y el monómero (b), la composición oleófuga/hidrófuga obtiene durabilidad a lluvia intensa con repelencia de aceite.

10 El peso molecular promedio de masa ( $M_w$ , del Inglés "Molecular Weight") del copolímero contenido en la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención es preferiblemente entre 1.000 y 1.000.000, más preferiblemente entre 3.000 y 1.000.000. La relación del peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio ( $M_n$ ) en número,  $((M_w)/(M_n))$ , es preferiblemente entre 1 y 15, más preferiblemente entre 1 y 10.

15 Con respecto a la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención, el copolímero preferiblemente se dispersa en partículas en el medio. El tamaño de partícula promedio del copolímero es preferiblemente entre 10 y 1.000 nm, más preferiblemente entre 10 y 300 nm, particularmente preferiblemente entre 10 y 200 nm. Cuando el tamaño de partícula promedio está dentro de tal rango, no se requieren un tensioactivo, un dispersante en grandes cantidades, la repelencia de agua/aceite es buena, se pueden tratar tejidos teñidos sin apagado de color, y las partículas se dispersan de manera estable sin precipitación en el medio. El tamaño de partícula promedio se mide por un dispositivo de dispersión de luz dinámica, un microscopio de electrones.

20 La concentración de contenido sólido de la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención es preferiblemente entre 25 y 40% en masa, de la composición oleófuga/hidrófuga (100% en masa) inmediatamente después de su producción.

25 La concentración de contenido sólido de la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención es preferiblemente entre 0,2 y 5% en masa de la composición oleófuga/hidrófuga (100% en masa) en el momento del tratamiento de artículos.

La concentración de contenido sólido de la composición oleófuga/hidrófuga se calcula a partir de la masa de la composición oleófuga/hidrófuga antes del calentamiento y su masa después del secado en la máquina de secado por convención a la temperatura de 120°C durante 4 horas.

30 La anterior composición oleófuga/hidrófuga puede dar repelencia de agua/aceite a artículos, y tiene excelente durabilidad (durabilidad al lavado y durabilidad a lluvia intensa) debido a que comprende el copolímero que tiene combinaciones específicas de unidades polimerizadas.

35 Especialmente la combinación de unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), es decir, unidades polimerizadas derivadas de un (met)acrilato en el que el grupo alquilo tiene un número restringido de entre 20 y 30 átomos de carbono, y unidades polimerizadas derivadas del monómero (c), es decir, unidades polimerizadas derivadas del cloruro de vinilideno, tiene mejor durabilidad a lluvia intensa que las composiciones oleófugas/hidrófugas las cuales comprenden copolímeros que no tienen tales combinaciones.

40 Y, debido a que la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención se basa en el monómero (a), el cual tiene un grupo  $R^F$  que tiene como mucho 6 átomos de carbono, el contenido (el contenido cuando la concentración de contenido sólido de la composición oleófuga/hidrófuga es 20% en masa) de perfluorooctano (PFOA), sulfonato de perfluorooctano (PFOS, del Inglés "Perfluorooctane sulfonate"), y sus precursores y análogos, cuyo impacto medioambiental se señala, se reduce bajo el límite de detección del valor de análisis de LC-MS/MS en el método descrito en la Solicitud de Patente Japonesa N° 2007-333564.

<Artículo>

45 El artículo de la presente invención es un artículo tratado con la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención.

Ejemplos del artículo tratado con la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención incluyen fibras (fibras naturales, fibras sintéticas, fibras mezcladas), diversos productos de fibra, telas no tejidas ("nonwoven"), resinas, papel, cuero, metal, piedra, hormigón, yeso y cristal.

50 Un ejemplo de un método para tratar el artículo es revestir o impregnar el artículo con la composición oleófuga/hidrófuga mediante un método de revestimiento públicamente conocido y a continuación secarlo.

Los productos de tela tratados con la composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención tienen tejido suavizado debido a la suavidad del revestimiento, y dan repelencia de agua/aceite de alta calidad. Y, tienen excelente adhesión sobre la superficie, y dan repelencia de agua/aceite mediante curado a baja temperatura. Y,

debido a que el deterioro de la realización por fricción y lavado es pequeño, la realización inicial en el tratamiento se puede mantener de manera estable. El papel tratado con la composición tiene excelente propiedad de tamaño, repelencia de agua y repelencia de aceite incluso cuando se seca bajo una condición de secado a baja temperatura. Cuando las resinas, el cristal o la superficie de metales se tratan con la composición, se forma una capa de revestimiento oleófuga/hidrófuga la cual tiene buena adhesión a un artículo y buena propiedad de formación de película.

5

**Ejemplos**

Ahora, la presente invención se describirá al detalle en referencia a los Ejemplos. Sin embargo, se debería entender que la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

10 Los Ejemplos 1 a 4, y 10 a 18 son ejemplos activos de la presente invención, y los Ejemplos 5 a 9 son Ejemplos Comparativos

<Propiedad de copolímero>

Se midió el peso molecular con respecto al copolímero recuperado de la dispersión obtenida en cada uno de los Ejemplos 10 a 17 mediante el método descrito a continuación.

15 (Método de recuperación de copolímero)

Se concentraron 6 g de la emulsión para obtener un líquido concentrado en el que el contenido sólido era del orden de 40% en masa. Se añadieron gota a gota aproximadamente 10 g de tetrahidrofurano (referido más adelante como THF) al líquido concentrado y se disolvió el sólido en el líquido para obtener una disolución de THF. Si el sólido a penas se disolvía, el líquido se exponía a ultrasonido. Se echó gota a gota la disolución de THF en 60 g de metanol, y se agitó para depositar el precipitado sólido. El sólido obtenido se recogió por filtración bajo presión reducida. Y, se secó bajo vacío a una temperatura de 35°C durante toda la noche para obtener un copolímero.

20

(Peso molecular)

El copolímero recogido se disolvió para obtener una disolución de THF al 0,5% en masa y la disolución se filtró a través de un filtro de 0,45 µm para obtener una muestra para análisis. Se midieron el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en masa (Mw) de esta muestra. Las condiciones de medición eran tal como sigue:

25

Dispositivo: HLC-8220GPC, fabricado por TOSHO Corp.,

Columnas: 4 columnas de TSK gel superHZ4000, superHZ3000, super HZ2500 y superHZ2000 conectadas en serie,

Temperatura de medición: 40°C,

30 Volumen de inyección: 40 µl,

Índice de descarga: 0,35 mL/min,

Eluyente: THF,

Muestra estándar: EasiCal PS-2, fabricado por Polymer Laboratories Inc.

(Durabilidad al lavado)

35 Se midió la repelencia de agua mediante el siguiente procedimiento.

Se lavó repetidamente el objeto durante 50 veces mediante el método de lavado con agua descrito en Tabla Anexo 103 en JIS L0217. Después, se secó en una habitación a temperatura ambiente de 25°C bajo una humedad de 60% durante toda la noche. A continuación, se midió la repelencia de agua mediante el ensayo de pulverización descrito en JIS L1092. La repelencia de agua se midió en grados enumerados en la Tabla 1. +(-) al lado del grado significa que la propiedad es ligeramente mejor(peor).

40

TABLA 1

Nivel repelencia de agua	Estado del objeto
100	No mojado o gotas de agua sobre la superficie
90	Ligeras gotas de agua sobre la superficie
80	Mojado parcial por separado sobre la superficie
70	Mojado sobre la mitad de la superficie
50	Mojado sobre la superficie entera
0	Completamente empapado

La repelencia de aceite se midió mediante el siguiente procedimiento.

- 5 Se lavó repetidamente el objeto durante 5 veces mediante el método de lavado con agua descrito en Tabla Anexo 103 en JIS L0217. Después, se secó en una habitación a temperatura ambiente de 25°C bajo una humedad de 60% durante toda la noche. A continuación, se midió su repelencia de aceite mediante el método de ensayo de AATCC-TM118-1966. La repelencia de aceite se midió en grados enumerados en la Tabla 2. +(-) al lado del grado significa que la propiedad es ligeramente mejor(peor).

TABLA 2

Nº repelencia de aceite	Líquido de ensayo	Tensión de superficie
		mN/m (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 parte Nujol/35 parte hexadecano	29,6
1	Nujol	31,2
0	Menos repelencia de aceite que la del nº 1	-

10 (Durabilidad a lluvia intensa)

El ensayo de precipitación se llevó a cabo bajo la condición de que la cantidad de precipitación era de 100 cc/min, la temperatura de precipitación era de 20°C, y el tiempo de ensayo era de 10 ó 20 minutos por el método descrito en JIS L1092(C)(Ensayo de Bundesmann). La repelencia de agua se midió en 5 grados de entre 1 y 5. A mayor grado, mejor repelencia de agua. X al lado del grado de repelencia significa que el agua penetra en el trapo a ensayar. +(-) al lado del grado significa que la propiedad es ligeramente mejor(peor). El trapo de grado 3 o más se considera que tiene repelencia de agua.

- 15

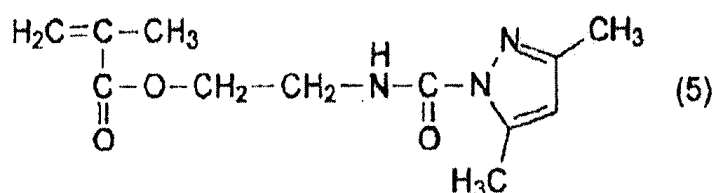
Se midió la repelencia de agua post lavado después de que el trapo se lavara repetidamente durante 5 o 20 veces, y se dejará durante toda la noche bajo la condición de que la temperatura ambiente fuera de 25°C y la humedad fuera de 55% por el método de lavado con agua descrito en Tabla Anexo 103 en JIS L0217 (más adelante se refiere como propiedad de secado al aire). Y, también se midió la repelencia de agua después de que el trapo se secara mediante calentamiento en un bastidor tensor ("pintenter") a 120°C durante 60 segundos (más adelante referido como propiedad post calentado).

- 20

Ejemplo 1

25 Los siguientes materiales se colocaron dentro de un vaso de precipitado de cristal, se calentaron a 60°C durante 30 minutos, y a continuación se mezclaron mediante un homo mezclador (fabricado por NIHONSEIKI KAISHA Ltd., BIO MIXER) para obtener una disolución mezclada: 76,6 g de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> (más adelante referido como C6FMA) como monómero (a), 13,4 g de acrilato de behenilo (más adelante referido como BeA, del Inglés "Behenyl Acrylate") como monómero (b), 4,1 g de aducto de 3,5-dimetilpirazol de metacrilato de 2-isocianatoetilo (indicado por la fórmula (5) de a continuación, más adelante referido como D-BI) como monómero (d), 25,9 g de una disolución acuosa al 10% en masa de éter de polioxietileno oleilo (aducto de 20 mol de óxido de etileno, fabricado por Kao Corp., EMULGEN-420, más adelante referido como PEO-20) como tensioactivo s<sup>1</sup>, 5,2 g de una disolución acuosa al 10% en masa de cloruro de monoesteariltrimetilamonio (más adelante referido como STMC) como tensioactivo s<sup>7</sup> (compuesto (s<sup>71</sup>)), 5,2 g de una disolución acuosa al 10% en masa de sustancia polimérica de óxido de etileno-óxido de propileno (aducto al 40% en masa de óxido de etileno, fabricado por NOF Corp., PRONONE-204, más adelante referido como P-204) como tensioactivo s<sup>3</sup>, 123 g de agua ionizada, 31 g de dipropilenglicol (más adelante referido como DPG) y 1 g de n-dodecilmercaptano (más adelante referido como nDOSH).

- 35





- Se trató la disolución mezclada mediante un equipo de emulsificación a alta presión (fabricado por APV Rannie, Mini-Lab) a 60°C y a 40 MPa para obtener una emulsión. Se pusieron 230 g de la emulsión en un recipiente de reacción de acero inoxidable y se enfrió a 40°C o menos. Se añadieron en la emulsión 9,3 g de cloruro de vinileno (más adelante referido como VdCl, del Inglés "Vinylidene chloride") como monómero (c) y 4,1 g de una disolución acuosa al 10% en masa de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano](fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., VA061)(más adelante referido como VA061A) como iniciador de polimerización. Después, la fase gaseosa se reemplazó por nitrógeno y, a continuación, la polimerización se llevó a cabo a 60°C durante 15 horas con agitación para obtener una emulsión de copolímero que tenía una concentración de contenido sólido de 32,6% en masa. Las proporciones de las unidades polimerizadas a partir de los respectivos monómeros se muestran en la Tabla 3.
- 5 Después de que se diluyera la emulsión de copolímero con agua destilada para ajustar la concentración de contenido sólido al 1% en masa, se añadieron Sumitex Resin M-3 (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., más adelante referido como M-3) y Sumitex Accelerator ACX (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., más adelante referido como ACX) de manera que cada concentración fuera 0,3% en masa de este modo obtener una composición oleófuga/hidrófuga.
- 10 Se pusieron en remojo un trapo de nilón teñido o un trapo de poliéster teñido con la composición oleófuga/hidrófuga y el trapo se escurrió hasta una **recogida de humedad** de 40% en masa para el trapo de nilón, o 98% en masa para el trapo de poliéster. Este trapo se secó a 110°C durante 90 segundos y, a continuación a 170°C durante 60 segundos para obtener un trapo de ensayo. Se midieron la durabilidad a lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.
- 15 Ejemplos 2 a 4
- De las misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una emulsión de copolímero excepto que se cambiaron las cantidades de los respectivos monómeros tal como se muestra en la Tabla 3. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la Tabla 3.
- 20 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una composición oleófuga/hidrófuga excepto que usa tal emulsión.
- 25 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo un trapo de ensayo excepto que usa tal composición oleófuga/hidrófuga. Se midieron la durabilidad a lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.
- Ejemplo 5
- 30 Los siguiente materiales se pusieron en un vaso de precipitado de cristal, se calentaron a 60°C durante 30 minutos y, a continuación se mezclaron mediante un homo mezclador (fabricado por NIHONSEIKI KAISHA Ltd., BIO MIXER) para obtener una disolución mezclada: 76,6 g de C6FMA como monómero (a), 13,4 g de acrilato de estearilo (más adelante referido como STA, del Inglés "Stearyl acrylate"), 4,1 g de D-BI como monómero (d), 25,9 g de una disolución acuosa al 10% en masa de PEO-20 como tensioactivo s<sup>1</sup>, 5,2 g de una disolución acuosa al 10% en masa de STMC como tensioactivo s<sup>7</sup> (compuesto (s<sup>71</sup>)), 5,2 g de una disolución acuosa al 10% en masa de P-204 como tensioactivo s<sup>3</sup>, 123 g de agua ionizada, 31 g de DPG y 1 g de nDOSH.
- 35 La disolución mezclada se trató mediante un equipo de emulsificación a alta presión (fabricado por APV Rannie, Mini-Lab) a 60°C y a 40 MP para obtener una emulsión. Se pusieron 230 g de la emulsión en un recipiente de reacción de acero inoxidable y se enfrió a 40°C o menos. Se añadió a la emulsión 4,1 g de una disolución acuosa al 10% en masa de VA061A como iniciador de polimerización. Después, se reemplazó la fase gaseosa por nitrógeno, y se introdujo 9,3 g de cloruro de vinilo (más adelante referido como VCM, del Inglés "Vinyl Chloride") y, a continuación, se llevó a cabo la polimerización a 60°C durante 15 horas con agitación para obtener una emulsión de copolímero que tenía una concentración de contenido sólido de 33,0% en masa. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la Tabla 3.
- 40 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una composición oleófuga/hidrófuga excepto que usa tal emulsión.
- 45 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo el trapo de ensayo excepto que usa tal composición oleófuga/hidrófuga. Se midieron la durabilidad a lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.
- 50 Ejemplo 6 a 8 y 10 a 18
- De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una emulsión de copolímero excepto que las cantidades de los respectivos monómeros cargados se cambiaron tal como se muestra en la Tabla 3. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la Tabla 3. En la tabla, C6FA es C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>, y HEMA es metacrilato de 2-hidroxietilo. Sin embargo, para el Ejemplo 17, se adoptó que 1
- 55 parte en masa de 4HBA (acrilato de 4-hidroxibutilo) alternativa a HEMA.

De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una composición oleófuga/hidrófuga excepto que usa tal emulsión.

5 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo el trapo de ensayo excepto que usa tal composición oleófuga/hidrófuga. Se midieron la durabilidad a agua y la durabilidad a lluvia intensa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Se midieron el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en masa (Mw) de los copolímeros obtenidos en el Ejemplo 10 a 17. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 9

10 De la misma manera que en el Ejemplo 5 se obtuvo una emulsión de copolímero excepto que las cantidades de los respectivos monómeros cargados se cambiaron tal como se muestra en la Tabla 3. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la Tabla 3.

De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo una composición oleófuga/hidrófuga excepto que usa tal emulsión.

15 De la misma manera que en el Ejemplo 1 se obtuvo el trapo de ensayo excepto que usa tales composiciones repelentes a agua aceite. Se midieron la durabilidad a lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 3

Ej.	Cantidad cargada (g)										Proporción unidades polimerizadas (parte en masa)										Unidad polimerizada (b)/((a)+(b)) (% en mol)	Contenido sólido (% en masa)					
	(a)		(e)		(b)		(e)		(c)		(d)		(a)		(e)		(b)		(e)				(c)		(d)		
	C6 FMA	C6 FA	STA	BeA	VCM	VdCI	D-BI	HE MA	C6 FMA	C6 FA	STA	BeA	VCM	VdCI	D-BI	HE MA	C6 FMA	C6 FA	STA	BeA			VCM	VdCI	D-BI	HE MA	
1	76,6			13,4		9,3	4,1		74,0					13,0		13,0			13,0			9,0	4,0			16,6	32,6
2	53,3			38,4		9,3	4,1		52,2											34,8			9,0	4,0		43,0	32,7
3	36,0			54,0		9,3	4,1		34,8											52,2			9,0	4,0		62,9	32,9
4	55,3			37,6		9,3			54,2											36,8			9,0			43,5	33,1
5	76,6		13,4		9,3		4,1		74,0					13,0								9,0	4,0			-	33,0
6				90,0		9,3	4,1													87,0			9,0	4,0		100	34,0
7	90,0					9,3	4,1		87,0														9,0	4,0		-	32,6
8	56,9			39,4			4,1		56,7											39,3				4,0		44,0	32,7
9*	76,6		13,4			9,3	4,1		74,0					13,0									9,0	4,0		-	32,9
10	69,8			23,3		9,3			67,5		1									22,5			9		1	30,7	32,6
11	51,7			41,4		9,3			50		1									40			9		1	51,5	32,7
12	41,4			51,7		9,3			40		1									50			9		1	62,4	32,9
13	62,1			20,7		19,7			60		1									20			19		1	30,7	33,1
14	41,4			41,4		19,7			40		1									40			19		1	57,0	33,0
15	41,4			20,7		40,3			40		1									20			39		1	39,9	34,0
16	54,3			18,1		30			52,5		1									17,5			29		1	30,7	32,6
17	36,2			36,2		30			35											35			29			57,0	32,7
18*		54		36		9,3	4,1													34,8			9	4		47,0	32,9

\*no de acuerdo con la invención

TABLA 4

Trapo base Medida	Nilón					
	Nivel repelencia de agua	Nº repelencia de aceite	Ensayo de Bundesmann			
			Inicial	Post lavado (propiedad secado al aire)	Post lavado (propiedad post calentado)	
Frecuencia de lavado	50	5	–	5	5	20
Tiempo de ensayo de precipitación (min.)	-	-	10	10	10	10
Ejemplo 1	100	6-	5-	-	4-5	3-4
Ejemplo 2	90+	5	5	-	4-5	3-4
Ejemplo 3	100	4+	4+	-	4	4-
Ejemplo 4	90+	5	5	-	4-	2
Ejemplo 5	80++	5	4+	-	4-	3
Ejemplo 6	80+	2-	3-	-	3-	x
Ejemplo 7	90+	5	4-	-	3-4	x
Ejemplo 8	100	4-	5-	-	4	3+
Ejemplo 9*	80+	6-	4+	-	4+	2+
Ejemplo 10	90	6-	4+	3	4-5	3-4
Ejemplo 11	100-	5-	4+	4-	4-5	4
Ejemplo 12	90	5-	4,5	3,5	4	4
Ejemplo 13	90	6-	3	3	4-	3-4
Ejemplo 14	90	5-	3	3	4-	3
Ejemplo 15	90-	4-	3	3-	4	3
Ejemplo 16	90+	4+	3+	3-	4-5	3
Ejemplo 17	90+	4+	3+	3-	4-5	3
Ejemplo 18*	100-	6-	2-	-	4	3

TABLA 4 (Continuación)

Trapo base Medida	Poliéster				
	Nivel repelencia de agua	Nº repelencia de aceite	Ensayo de Bundesmann		
			Inicial	Post lavado (propiedad post secado)	
Frecuencia de lavado	50	5	–	5	20
Tiempo de ensayo de precipitación (min.)	-	-	10	20	10
Ejemplo 1	80	5	5	5-	4+
Ejemplo 2	80+	5-	5	5-	4+
Ejemplo 3	80	4	5	4-5	4+
Ejemplo 4	80+	5-	5-	5	x
Ejemplo 5	90	6-	4-	4	3-
Ejemplo 6	70+	0	2-	1-2	1
Ejemplo 7	80	5+	5-	x	3-
Ejemplo 8	70	3	5-	x	x
Ejemplo 9*	70	6-	5-	4+	3-4

\*no de acuerdo con la invención

TABLA 5

	Mn	Mw	Mw/Mn
Ejemplo 10	9865	24539	2,5
Ejemplo 11	11450	27313	2,4
Ejemplo 12	12713	31978	2,5

TABLA 5 (Continuación)

	Mn	Mw	Mw/Mn
Ejemplo 13	10933	26993	2,5
Ejemplo 14	13758	35111	2,6
Ejemplo 15	14390	37444	2,6
Ejemplo 16	12818	32745	2,6
Ejemplo 17	13622	36005	2,6

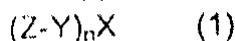
Aplicabilidad industrial

- 5 La composición oleófuga/hidrófuga de la presente invención es útil como agente oleófuga/hidrófuga para productos de fibra (prendas de vestir (ropas de deporte, abrigos, blusones, ropas de trabajo, uniformes), bolsos, materiales industriales), telas no tejidas, artículos de cuero, materiales de piedra, materiales de construcción concretos. También es útil como agente de revestimiento para materiales de filtración para usarse para un disolvente orgánico que contiene líquido o en presencia de vapor del líquido, un agente protector de superficie, un agente de revestimiento para compuestos electrónicos o un agente de revestimiento anticontaminante. Además, también es útil para una aplicación para dar repelencia de agua/aceite en la que se mezcla con polipropileno, nilón y a continuación se moldea y da forma de fibras.
- 10

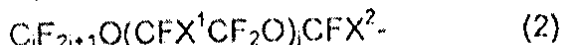
La descripción entera de la Solicitud de Patente Japonesa N° 2007-120228 presentada el 27 de Abril de 2007

## REIVINDICACIONES

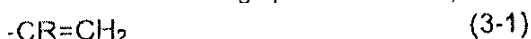
1. Una composición oleófuga/hidrófuga que comprende un copolímero que tiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a), unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (b), y unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (c): monómero (a): un compuesto de la siguiente fórmula (1):



en la que "Z" es un grupo perfluoroalquilo C<sub>1-6</sub> o un grupo de la siguiente fórmula (2), "Y" es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, "n" es 1 y "X" es uno de los grupos de las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5);



en la que "i" es un número entero de entre 1 y 6, "j" es un número entero de entre 0 y 10 y cada X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



en las que "R" es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y  $\phi$  representa un grupo fenilo;

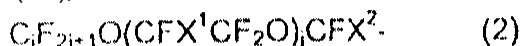
monómero (b): un (met)acrilato que no tiene grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo C<sub>20-30</sub>; y monómero (c): cloruro de vinilideno,

en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es entre 15 y 65% en mol del total (100% en mol) de unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), y en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) es entre 10 y 80% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es entre 10 y 70% en masa y la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es entre 1 y 42% en masa del copolímero (100% en masa).

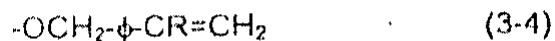
2. La composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero adicionalmente tiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (d): monómero (d): un monómero que no tiene grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable.
3. La composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, la cual contiene al menos un medio seleccionado entre el grupo que consiste en agua, un alcohol, un glicol, un glicol éter y un glicol éster.
4. La composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, la cual contiene un tensioactivo en una cantidad de entre 1 a 6% en masa en base al copolímero (100% en masa).
5. La composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico o un tensioactivo catiónico.
6. Un artículo tratado con la composición oleófuga/hidrófuga tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un método para producir una composición oleófuga/hidrófuga, la cual comprende polimerización de una mezcla de monómero que comprende los siguientes monómeros (a), (b) y (c) en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización:



en la que "Z" es un grupo perfluoroalquilo C<sub>1-6</sub> o un grupo de la siguiente fórmula (2), "Y" es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, "n" es 1 y "X" es uno de los grupos de las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5);



en la que "i" es un número entero de entre 1 a 6, "j" es un número entero de entre 0 y 10 y cada X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



en las que "R" es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y  $\phi$  representa un grupo fenileno;  
 monómero (b): un (met)acrilato que no tiene grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo C<sub>20-30</sub>; y  
 monómero (c): cloruro de vinilideno,

- 5 en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es entre 15 y 65% en mol del total (100% en mol) de unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), y en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) es entre 10 y 80% en masa, la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es entre 10 y 70% en masa y la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es entre 1 y 42% en masa del copolímero (100% en masa),
- 10 en el que una mezcla de monómero que comprende monómeros (a) a (c) se polimeriza en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de polimerización para obtener una disolución, dispersión o emulsión de un copolímero, y opcionalmente se añaden a ellos otros medios, otros tensioactivos y aditivos.
- 15 8. El método para producir una composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la mezcla de monómero contiene adicionalmente el siguiente monómero (d);  
 monómero (d): un monómero que no tiene grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable.
- 20 9. El método para producir una composición oleófuga/hidrófuga de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, en el que los monómeros son polimerizados por emulsión en un medio acuoso para obtener una emulsión de un copolímero.