

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 063**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/22** (2006.01)

**C08F 216/12** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

**D06M 15/277** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08791220 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2177550**

54 Título: **Agente de procesamiento de fibras que contiene flúor que tiene repelencia a los alcoholes y propiedades de eliminación de suciedad**

30 Prioridad:

**20.07.2007 JP 2007189437**

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

**03.12.2014**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-  
chome  
Kita-ku Osaka-shi, Osaka 530-8323 , JP**

72 Inventor/es:

**KUBOTA, KOUJI;  
NANRI, MASASHI;  
SAKASHITA, HIROTOSHI y  
ENOMOTO, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 524 063 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**

**Agente de procesamiento de fibras que contiene flúor que tiene repelencia a los alcoholes y propiedades de eliminación de suciedad**

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un copolímero que contiene flúor y un agente de tratamiento de tejidos que contiene flúor, que confiere propiedades de repelencia a alcoholes, repelencia a aceites, a prueba manchas y liberación de la suciedad excelentes a un artículo tratado tal como un tejido, y también tiene una durabilidad en el lavado excelente de las propiedades de repelencia a alcoholes, repelencia a aceites, a prueba de manchas y de desprendimiento de la suciedad.

10

**Antecedentes de la invención**

15

Como agente a prueba de manchas que confiere repelencia al agua y al aceite a las telas de fibra tejida y similares, y también permite una fácil eliminación de las manchas adheridas sobre las fibras a través del lavado, se conocen un copolímero de un éster (met)acrilato que tiene un grupo fluoroalquilo (en lo sucesivo también referido como compuesto que contiene flúor) y un compuesto que contiene un grupo hidrófilo (véanse JP-A-49-75472, JP-A-53-134786, JP-A-53-134787, JP-A-59-204980, JP-A-06-116340 y JP-A-11-49825).

20

Sin embargo, las telas de fibra tejida y similares tratados con estos copolímeros que contienen flúor no siempre tienen la durabilidad de lavado satisfactoria y también tienen una tendencia a no tener capacidad de liberación de manchas difíciles suficiente y satisfactoria (por ejemplo, un aceite de desecho tal como un aceite de motor usado).

25

Se considera que repelencia a aceites y la propiedades de difusión transversal de lípidos "flip-flop" son importantes con el fin de obtener suficiente capacidad de desprendimiento de la suciedad y, en el aire, los grupos perfluoroalquilo (en lo sucesivo abreviados como grupos Rf) se orientan en la superficie de manera que exhiben alta repelencia a aceites. En contraste, en el agua, los grupos Rf se retraen y los grupos hidrófilos se orientan en la superficie, y por lo tanto las suciedades se eliminan fácilmente. Las propiedades de flip-flop son propiedades en las que una estructura molecular de superficie varía en función del entorno en el aire y el agua, y las propiedades de flip-flop son propuestas por Sherman et al. [P. Sherman, S. Smith, B. Johannessen, Textile Research Journal, 39, 499 (1969)].

30

Cuando el grupo Rf tiene una longitud de cadena corta, la repelencia a aceites tiende a deteriorarse a medida que disminuye la cristalinidad de Rf y un artículo que se vaya a tratar es fácilmente contaminado con manchas de aceite. Por lo tanto, se ha utilizado un agente a prueba de manchas que tiene el grupo Rf que contiene sustancialmente al menos 8 átomos de carbono (véase el documento JP-A-53-134785). La repelencia a alcoholes también tiende a deteriorarse cuando el grupo Rf tiene menos de 8 átomos de carbono, de manera similar a la repelencia a aceites anteriormente mencionada.

35

40

Recientemente, en cuanto a los compuestos que contienen un grupo Rf que tiene 8 átomos de carbono que se preparan mediante telomerización, el Registro Federal (FR Vol 68, Núm. 73/16 de Abril de 2003 [FRL-2303-8]) (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), EPA Environmental News for release Monday April 2003, "EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoapr.pdf>), y EPA OPPT FACT SHEET 14 de Abril de 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) anunció que un "telómero" posiblemente puede metabolizar o descomponer el ácido perfluorooctanoico (en lo sucesivo abreviado como PFOA). La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) anunció que la EPA intensifica la investigación científica sobre el PFOA (véase el Informe de la EPA "PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCCTANOIC ACID AND ITS SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)).

45

50

[Documento de Patente 1] JP-A-49-75472

[Documento de Patente 2] JP-A-53-134786

55

[Documento de Patente 3] JP-A-53-134787

[Documento de Patente 4] JP-A-59-204980

[Documento de Patente 5] JP-A-53-134786

[Documento de Patente 6] JP-A-06-116340

[Documento de Patente 7] JP-A-11-49825

60

**Descripción de la invención****Problemas a resolver por la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de tratamiento de tejidos que contiene flúor que, a la vez que mantiene la durabilidad de lavado, confiere excelentes propiedades de repelencia a alcoholes, repelencia a aceites, a prueba de manchas y desprendimiento de la suciedad a un sustrato tal como una fibra y una tela tejida, en particular, a una fibra natural tal como una fibra de algodón o una fibra mixta y también proporciona un agente de tratamiento de tejidos que contiene flúor con capacidad de desprendimiento de la suciedad excelente similar a la técnica anterior incluso si el número de átomos de carbono de un grupo Rf se reduce a menos 8, que es menos que el de la técnica anterior.

#### Medios para resolver los problemas

La presente invención proporciona un copolímero que contiene flúor que comprende unidades repetitivas derivadas de

- (a) un monómero que tiene un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalquenilo,
- (b) un monómero que tiene un grupo óxido de alquileo,
- (c) un monómero que tiene un grupo acetoacetilo,
- (d) un monómero que tiene un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , y
- (e) un monómero que tiene un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,

como componentes necesarios, en donde las cantidades del monómero (a), el monómero (b), el monómero (c), el monómero (d) y el monómero (e) son de 30 a 80 partes, de 1 a 30 partes, de 0,5 a 20 partes, de 0,5 a 20 partes y 0,5 a 20 partes, respectivamente.

El copolímero que contiene flúor de la presente invención funciona como un componente activo del agente de procesamiento de fibras que contiene flúor que tiene capacidad de desprendimiento de la suciedad.

#### Efectos de la invención

La presente invención puede conferir excelentes propiedades de repelencia a alcoholes, repelencia a aceites, a prueba de manchas y de desprendimiento de la suciedad a los tejidos y similares, y también puede proporcionar procesamiento excelente en durabilidad de lavado de repelencia a alcoholes, repelencia a aceites, propiedades a prueba de manchas y desprendimiento de la suciedad. En particular, los efectos ventajosos anteriores son notables en una fibra natural tal como fibra de algodón o una fibra mixta de los mismos.

Además, se obtiene el excelente agente de tratamiento de tejidos que contiene flúor anteriormente mencionado, incluso si el número de átomos de carbono de un grupo perfluoroalquilo en el copolímero que contiene flúor es menor que 8.

En la técnica anterior, el grupo perfluoroalquilo que tiene menos de 8 átomos de carbono proporciona mala repelencia a alcoholes, repelencia a aceites y desprendimiento de la suciedad. De acuerdo con la presente invención, incluso si se utiliza un monómero polimerizable que contiene un grupo perfluoroalquilo que tiene menos de 8 átomos de carbono, se obtiene excelente capacidad de desprendimiento de la suciedad debido a sus altas propiedades de flip-flop, a la vez que se mantiene excelente repelencia a alcoholes y repelencia a aceites en el aire.

#### Modo de llevar a cabo la invención

El copolímero que contiene flúor de la presente invención es un copolímero que contiene flúor que comprende unidades repetitivas derivadas de

- (a) un monómero que tiene un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalquenilo,
- (b) un monómero que tiene un grupo óxido de alquileo,
- (c) un monómero que tiene un grupo acetoacetilo,
- (d) un monómero que tiene un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , y
- (e) un monómero que tiene un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$

como componentes necesarios.

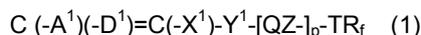
Si fuera necesario, el copolímero que contiene flúor de la presente invención pueden comprender adicionalmente una unidad repetitiva derivada de (f) un monómero que es distinto de los monómeros (a), (b), (c), (d) y (e) y que tiene un doble enlace insaturado copolimerizable con cualquiera de los monómeros (a), (b), (c), (d) y (e).

En general, cada uno de los monómeros (b), (c), (d), (e) y (f) está libre de un átomo de flúor.

En el monómero (a) que tiene un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalquenilo, el número de carbonos del grupo fluoroalquilo es preferiblemente de 1 a 21, por ejemplo 1 a 8, particularmente de 1 a 6, especialmente 4 a 6 y el número de carbonos del grupo fluoroalquenilo es preferiblemente de 3 a 21, por ejemplo 3 a 8, especialmente 3 a 6,

especialmente 4 a 6.

El monómero (a) es preferiblemente un monómero que contiene flúor representado por la fórmula general (1):



5

en donde

10 cada uno de  $A^1$ ,  $D^1$  y  $X^1$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo alquilo que tiene una cadena ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o lineal, un grupo  $CFL^1L^2$  (en el que cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido,

15  $Y^1$  es  $-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NH-$ ,  $-O-$  o  $-O-(CF_2CF(-CF_3)O-)_g-$  (en el que  $g$  es 1 a 21);

$Q$  es  $-(CH_2)_n-$  o  $-(CH_2)_n-N(Q^1)-$  (en el que  $n$  es de 1 a 10, y  $Q^1$  es un átomo de hidrógeno o  $C_qH_{2q+1}$ , donde  $q$  es 1 a 30);

$Z$  es  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  o  $-C(-Z^1)(-Z^2)-$  (en el que cada uno de  $Z^1$  y  $Z^2$  es un átomo de hidrógeno,  $-OH$  o  $-OCO-C_wH_{2w+1}$  (en el que  $w$  es de 1 a 30));

20  $T$  es un enlace directo, un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático, cicloalifático o aralifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;

$R_f$  es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono o un grupo fluoroalqueno que tiene de 3 a 21 átomos de carbono; y  $p$  es 0 o 1.

25 El monómero (a) puede ser, por ejemplo, un compuesto éster de acrilato, un compuesto amida acrílica o un compuesto éter de vinilo.

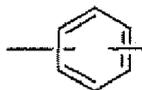
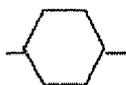
cada uno de  $A^1$  y  $D^1$  es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Los ejemplos específicos de  $T$  son los siguientes:

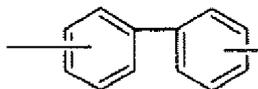
30



en donde  $m$  es de 0 a 10, por ejemplo, 1 a 5.



35



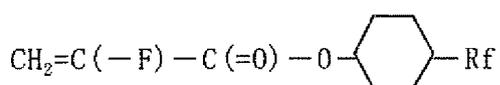
40 En la fórmula general (1), el grupo  $R_f$  es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 21, por ejemplo 1 a 8, particularmente de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo perfluoroalqueno que tiene de 3 a 21, por ejemplo de 3 a 8, especialmente 3 a 6 átomos de carbono.

45 Cuando el grupo  $R_f$  es un grupo fluoroalquilo, los ejemplos del grupo  $R_f$  incluyen  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$ ,  $-CF_2CF_2CF_3$ ,  $-CF(CF_3)_2$ ,  $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ ,  $-CF_2CF(CF_3)_2$ ,  $-C(CF_3)_3$ ,  $-(CF_2)_4CF_3$ ,  $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ ,  $-CF_2C(CF_3)_3$ ,  $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ ,  $-(CF_2)_5CF_3$ ,  $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ ,  $-(CF_2)_2H$ ,  $-CF_2CFHCF_3$ ,  $-(CF_2)_4H$  y  $-(CF_2)_6H$ . Cuando el grupo  $R_f$  es un grupo fluoroalqueno, los ejemplos del grupo  $R_f$  incluyen  $-CF=CFCF_3$ ,  $-CF=C(CF_3)_2$ ,  $-CF=C(CF_3)(CF_2CF_2CF_3)$ ,  $-CF=C(CF_3)(CF(CF_3)_2)$ ,  $-C(CF_3)=CF(CF(CF_3)_2)$  y  $-C(CF_2CF_3)=C(CF_3)_2$ .

Los ejemplos específicos de la fórmula general (1) incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

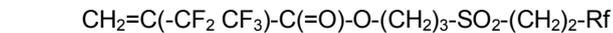
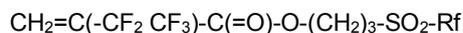
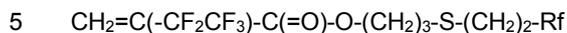
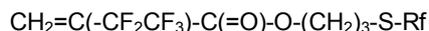
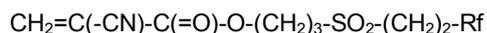
50 Los ejemplos del compuesto éster acrilato o el compuesto de acrilamida incluyen:

- CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-Rf
- 5 CH<sub>2</sub>=C(-CH<sub>3</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CH<sub>3</sub>)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-Rf
- 10 CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CH<sub>3</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- 15 CH<sub>2</sub>=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-F)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-Br)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- 20 CH<sub>2</sub>=C(-I)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CF<sub>3</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- 25 CH<sub>2</sub>=C(-CN)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-Rf)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- 30 CH<sub>2</sub>=C(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-CH<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- 35 CH<sub>2</sub>=C(-F)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-CH<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-CH<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CF<sub>3</sub>)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-CH<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- 40 CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-F)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- 45 CH<sub>2</sub>=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-SO<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-CH<sub>3</sub>)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OCO-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-F)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OCO-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Rf
- 50 CH<sub>2</sub>=C(-Cl)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OCO-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-H)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-Rf
- 55 CH<sub>2</sub>=C(-F)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-Rf
- CH<sub>2</sub>=C(-Cl)-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-Rf



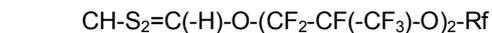
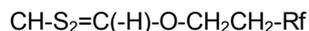
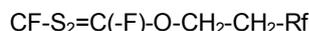
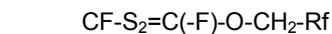
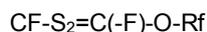






en donde Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21, por ejemplo de 1 a 8, particularmente de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo fluoroalquenilo que tiene de 3 a 21, por ejemplo 3 a 8, particularmente de 3 a 6 átomos de carbono.

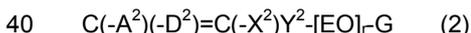
15 Los ejemplos del compuesto éter de vinilo incluyen:



$\text{CH-S}_2\text{=C(Cl)-O-(CF}_2\text{-CF(-CF}_3\text{)-O)}_2\text{-Rf}$  en donde Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21, por ejemplo 1 a 8, particularmente de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo fluoroalquenilo que tiene de 3 a 21, por ejemplo de 3 a 8, especialmente 3 a 6 átomos de carbono.

35 El monómero (a) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

El monómero (b) tiene preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo óxido de alquilo. El monómero (b) está representado preferiblemente por la fórmula general (2):



en donde

45 cada uno de  $\text{A}^2$ ,  $\text{D}^2$  y  $\text{X}^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo alquilo que tiene una cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo ciano, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

$\text{Y}^2$  es  $\text{-C(=O)-O-}$ ,  $\text{-C(=O)-NH-}$  o  $\text{-O-}$ ;

50 E es un grupo alquilo ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono lineal o;

r es de 1 a 50; y

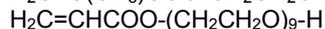
G es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo alquilo que tiene una cadena lineal o ramificada que tiene 2 a 20 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

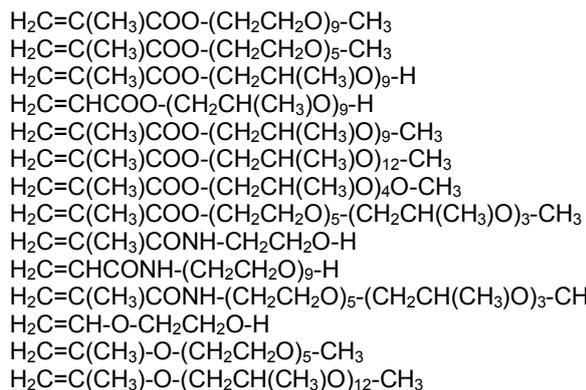
55 cada uno de  $\text{A}^2$  y  $\text{D}^2$  es preferiblemente un átomo de hidrógeno.  $\text{X}^2$  es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Particularmente, E es preferiblemente etileno o propileno.

Los ejemplos específicos de la fórmula general (2) incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

60





15 El monómero (b) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

El monómero (b) puede ser una mezcla de un monómero en donde  $r=1$  [por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo] con un monómero en donde  $r$  es de 2 a 50, donde una relación molar preferible del monómero (en donde  $r=1$ ) al monómero (en donde  $r$  es de 2 a 50) puede estar en un intervalo de 1:20 a 10:1.

Los ejemplos del monómero (c) incluyen compuestos que tienen tanto un grupo acetoacetilo ( $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ) y un doble enlace carbono-carbono. El grupo acetoacetilo proporciona una excelente adherencia al sustrato que se va a tratar y muestra una buena reactividad con un agente de entrecruzamiento (por ejemplo, un compuesto isocianato) debido a la presencia de un grupo metileno activo en la molécula, por lo tanto mejora la durabilidad de lavado.

El monómero (c) está representado preferiblemente por la fórmula general (3):



en donde

$\text{Q}^3$  es un enlace directo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; y  $\text{B}^3$  es un grupo de acrilato ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ ), un grupo metacrilato ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ ), un grupo acrilamida ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ), un grupo metacrilamida ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-$ ) o un grupo alilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).  $\text{Q}^3$  es preferiblemente  $-(\text{CH}_2)_m-$  (en donde  $m$  es un número en un intervalo de 0 a 10, particularmente de 1 a 5).

Los ejemplos específicos del monómero (c) incluyen acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, N-(2-acetoacetoxietil)acrilamida, N-(2-acetoacetoxietil)metacrilamida, acetoacetato de vinilo y acetoacetato de alilo. Son preferibles (met)acrilato de acetoacetoxietilo y (met)acrilato de acetoacetoxipropilo.

El monómero (c) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

Los ejemplos del monómero (d) incluyen compuestos que tienen un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$  y un doble enlace carbono-carbono.

El monómero (d) es preferiblemente un monoéster de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y 3-monocloropropano-1,2-diol. Los ejemplos del ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado incluyen ácido (meta)acrílico, ácido crotonico y ácido cinámico.

Los ejemplos específicos del monómero (d) incluyen metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo y acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo.

El monómero (d) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

Los ejemplos del monómero (e) incluyen compuestos que tienen un grupo  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$  y un doble enlace carbono-carbono.

El monómero (e) es preferentemente un monoéster de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y glicerol. Los ejemplos del ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado incluyen ácido (met)acrílico, ácido crotonico y ácido cinámico.

Los ejemplos específicos del monómero (e) incluyen monometacrilato de glicerol y monoacrilato de glicerol.

El monómero (e) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

5 El copolímero de la presente invención contiene el monómero (a), el monómero (b), el monómero (c), el monómero (d) y el monómero (e) en cantidades de 30 a 80 partes en peso, de 1 a 30 partes en peso, de 0,5 a 20 partes en peso, de 0,5 a 20 partes en peso y de 0,5 a 20 partes en peso, respectivamente, y preferiblemente en cantidades de 50 a 80 partes en peso, de 1 a 20 partes en peso, de 1 a 15 partes en peso, de 1 a 15 partes en peso y de 1 a 15 partes en peso, respectivamente. Preferiblemente, la cantidad total del monómero (a), el monómero (b), el monómero (c), el monómero (d) y el monómero (e) es de 100 partes en peso.

15 Para el propósito de una mejora en la capacidad de desprendimiento de la suciedad durable, la solubilidad en un disolvente orgánico, la flexibilidad y la adherencia a un sustrato tratado, se puede incorporar otro monómero (f) en el copolímero de la presente invención. Los ejemplos específicos del monómero (f) incluyen, por ejemplo, pero no se limitan a, diacetonaacrilamida, (met)acrilamida, N-metilolacrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, butadieno, cloropreno, (met)acrilato de glicidilo, un derivado de ácido maleico, un haluro de vinilo tal como cloruro de vinilo, etileno, un haluro de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, un éter alquilvinílico, estireno, un (met)acrilato de alquilo, vinilpirrolidona, un (met)acrilato que contiene un grupo isocianato tal como metacrilato de 2-isocianatoetilo o dicho (met)acrilato en el que un grupo isocianato está bloqueado con un agente de bloqueo tal como metil etil cetoxima. Es preferible un monómero que tiene un grupo amino (p. ej., (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y (metacrilato) de N,N-dietilaminoetilo. La cantidad del otro monómero (f) puede ser preferiblemente de 0 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, por ejemplo, de 1 a 10% en peso, basándose en el copolímero, y el otro monómero (f) puede ser una mezcla de dos o más compuestos.

25 El peso molecular medio ponderal del copolímero de la presente invención puede ser de 1.000 a 1.000.000, y preferiblemente de 5.000 a 500.000. Cuando el peso molecular medio ponderal es de 1.000 a 1.000.000, se obtiene alta capacidad de desprendimiento de la suciedad y un polímero líquido tiene una viscosidad baja de manera que el manejo del polímero es fácil. El peso molecular medio ponderal se mide mediante cromatografía de penetración de gel en términos de poliestireno.

30 El copolímero de la presente invención puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero en bloque o un copolímero de injerto.

35 El método de polimerización para producir el copolímero de la presente invención no está limitado. Se pueden seleccionar varios métodos de polimerización tales como una polimerización en masa, una polimerización en solución, una polimerización en emulsión y una polimerización por radiación. Por ejemplo, se seleccionan generalmente una polimerización en solución utilizando un disolvente orgánico y una polimerización en emulsión utilizando agua o un disolvente orgánico y agua. Se produce un líquido de tratamiento mediante la dilución de una mezcla de reacción con agua o la adición de un agente emulsionante para preparar la emulsión en agua, después de la polimerización.

45 Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona y metil etil cetona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; glicoles tales como propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polietilenglicol de bajo peso molecular; alcoholes tales como alcohol etílico e isopropanol; y 1-metil-2-pirrolidona.

50 En cuanto al agente emulsionante para la polimerización en emulsión y para la emulsión en agua mediante la adición del agente emulsionante después de la polimerización, se pueden utilizar diversos agentes emulsionantes convencionales, tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico.

55 En cuanto al iniciador de la polimerización, por ejemplo, se pueden utilizar un peróxido, un compuesto azoico, un compuesto a base de ácido persulfúrico. El iniciador de la polimerización es generalmente soluble en agua y/o soluble en aceite.

60 Los ejemplos específicos del iniciador de la polimerización soluble en aceite son preferiblemente 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-azobis(2-isobutironitrilo), peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, y perpivalato de t-butilo.

Los ejemplos específicos del iniciador de polimerización soluble en agua son preferiblemente dihidrocloruro de 2,2'-azobisisobutilamina, hidrocloreuro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), hidrocloreuro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], sulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] hidratado, hidrocloreuro de 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-

imidazolin-2-il)propano], persulfato de potasio, persulfato de bario, persulfato de amonio, y peróxido de hidrógeno.

El iniciador de polimerización se utiliza en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del monómero. Para el propósito de ajustar el peso molecular del copolímero que contiene flúor, se puede utilizar un compuesto que contiene un grupo mercapto conocido. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen 2-mercaptoetanol, ácido tiopropiónico, y alquilmercaptano. El compuesto que contiene un grupo mercapto se puede utilizar en un intervalo de 0,01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del monómero.

Específicamente, un copolímero puede ser producido de la siguiente manera.

En una polimerización en solución, es posible emplear un método para disolver un monómero en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador de polimerización, sustituyendo la atmósfera por nitrógeno y agitando la solución con calentamiento a una temperatura dentro de un intervalo de 50 a 120°C durante 1 a 10 horas. El iniciador de polimerización puede ser generalmente un iniciador de polimerización soluble en aceite. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona y metil etil cetona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; glicoles tales como propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polietilenglicol de bajo peso molecular; alcoholes tales como alcohol etílico e isopropanol; y 1-metil-2-pirrolidona.

El disolvente orgánico se puede utilizar en una cantidad dentro de un intervalo de 50 a 1000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total del monómero.

En una polimerización en emulsión, se puede utilizar un método de emulsión de monómeros en agua en presencia de un iniciador de polimerización y un agente emulsionante, remplazando la atmósfera por nitrógeno, y polimerizando con agitación, por ejemplo, a la temperatura dentro del intervalo desde 50°C a 80°C durante 1 hora a 10 horas. El iniciador de polimerización puede ser el iniciador de la polimerización soluble en agua y/o el iniciador de la polimerización soluble en aceite.

Con el fin de obtener una dispersión acuosa de un copolímero, que tiene una estabilidad de almacenamiento superior, es deseable que los monómeros se emulsionen en agua utilizando un dispositivo emulsionante capaz de aplicar una fuerte energía de cizallamiento (por ejemplo, un homogeneizador de alta presión y un homogeneizador ultrasónico) y a continuación se polimericen con utilizando el iniciador de polimerización soluble en agua. Se pueden utilizar varios agentes emulsionantes convencionales, tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico como agente emulsionante. La cantidad de agente emulsionante está dentro del intervalo de 0,5 a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso de los monómeros. Cuando los monómeros no están completamente compatibilizados, es preferible añadir a estos monómeros un agente de compatibilización, por ejemplo, un disolvente orgánico soluble en agua o un monómero de bajo peso molecular, que sea capaz de compatibilizarlos suficientemente. Mediante la adición del agente de compatibilización, se pueden mejorar la emulsionabilidad y la capacidad de polimerización.

Los ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y etanol. El disolvente orgánico soluble en agua se puede utilizar en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 80 partes en peso, por ejemplo, de 5 a 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de agua.

El copolímero obtenido de esta manera se puede formar en cualquier forma tal como una emulsión, una solución de disolvente orgánico o un aerosol después de diluir con o dispersar en agua o en un disolvente orgánico opcionalmente, y por lo tanto se puede conseguir un agente de desprendimiento de la suciedad. Las funciones del copolímero como un ingrediente activo del agente de desprendimiento de la suciedad. El agente de desprendimiento de la suciedad comprende un copolímero que contiene flúor y un medio, en particular, un medio líquido (por ejemplo, un disolvente orgánico y/o agua). Según se utiliza en la presente memoria, el término "medio acuoso" significa un medio que comprende solo agua, y un medio que contiene, además de agua, un disolvente orgánico (en el medio acuoso, la cantidad del disolvente orgánico es de 80 partes en peso o menos, por ejemplo, 0,1 a 50 partes en peso, en particular de 5 a 30 partes en peso basándose en 100 partes en peso de agua). En el agente de desprendimiento de la suciedad, la concentración del copolímero que contiene flúor puede ser, por ejemplo, de 0,01 a 50% en peso.

El agente de desprendimiento de la suciedad de la presente invención preferiblemente comprende el copolímero que contiene flúor y el medio líquido.

El copolímero de la presente invención se puede aplicar a un sustrato que se vaya a tratar como un agente de liberación de la suciedad mediante el uso de un método opcional, de acuerdo con el tipo de sustrato tratado y de la forma de preparación (una emulsión, una solución de disolvente orgánico, o un aerosol). En el caso de una emulsión acuosa o una solución de disolvente orgánico, se puede emplear un método de revestimiento sobre la superficie del sustrato tratado mediante el uso de un método conocido, por ejemplo, un método de recubrimiento tal como un

método de recubrimiento por inmersión o recubrimiento por pulverización, seguido de secado. En este caso, se puede realizar un tratamiento de calor, tal como curado, si fuera necesario.

Si fuera necesario, se puede utilizar otro agente de mezcla combinado. Los ejemplos del agente de mezcla incluyen repelentes de agua y aceite, agentes anti-arrugas, agentes anti-encogimiento, retardantes de la llama, agentes de entrecruzamiento, agentes antiestáticos, agentes suavizantes, polímeros solubles en agua tales como polietilenglicol y poli(alcohol vinílico), emulsiones de cera, agentes antibacterianos, pigmentos y materiales de recubrimiento. Estos agentes de mezcla se pueden añadir a un baño de tratamiento tras el tratamiento del sustrato. Si fuera posible, los agentes de mezcla se pueden mezclar preliminarmente con el copolímero de la presente invención.

El artículo tratado incluye, además de un material tejido, mampostería, un filtro (por ejemplo, un filtro electrostático), una máscara protectora contra el polvo, vidrio, papel, madera, cuero, piel, amianto, ladrillo, cemento, metal y óxido, cerámica, plásticos, una superficie revestida y un yeso, para los que el artículo tratado no está limitado. Es particularmente útil para el tejido. El tejido tiene varios ejemplos. Los ejemplos del tejido incluyen fibras naturales de origen animal o vegetal tales como algodón, cáñamo, lana y seda; fibras sintéticas tales como poliamida, poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), poli(cloruro de vinilo) y polipropileno; fibras semi-sintéticas tales como rayón y acetato; fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra de amianto; y una mezcla de estas fibras. El tejido puede estar en cualquier forma tal como una fibra, un hilo y una tela.

En la presente invención, un sustrato se trata con un agente de desprendimiento de la suciedad. El "tratamiento" significa que un agente de tratamiento se aplica a un sustrato mediante inmersión, pulverización, recubrimiento o similares. El tratamiento proporciona el resultado de que un polímero que contiene flúor que es un componente activo del agente de tratamiento penetra en las partes internas del sustrato y/o se adhiere a las superficies del sustrato.

### Ejemplos

La presente invención se describe ahora en detalle por medio de Ejemplos, Ejemplos Comparativos y Ejemplos de Ensayo. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos.

En los siguientes Ejemplos, Ejemplos Comparativos y Ejemplos de Ensayo, las partes y los porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

#### (1) Capacidad de desprendimiento de la suciedad

Se realizó un ensayo sobre la capacidad de desprendimiento de la suciedad de acuerdo con AATCC Soil Release Performance Management Test Method de los Estados Unidos. Como suciedades para el ensayo, se utiliza aceite de maíz, aceite mineral.

Una tela de ensayo que tenía un tamaño de 20 cm x 20 cm se desplegó sobre un papel secante absorbente extendido horizontalmente, y se añadieron gota a gota cinco gotas de aceite de maíz o aceite mineral (aproximadamente 0,2 cc), como suciedad. Se puso sobre la misma un papel cristal y se colocó un peso de 2.268 g, seguido de reposo durante 60 segundos. Después de 60 segundos, se retiraron el peso y el papel cristal, seguido de reposo a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después del lapso de 15 minutos, la tela de ensayo y una tela de lastre (peso total: 1,8 kg) se lavaron bajo las condiciones de un volumen de baño de 64 litros y una temperatura del baño de 38°C durante 12 minutos usando 100 g de un detergente (un detergente WOB convencional de la AATCC) y una máquina de lavado convencional de la AATCC (fabricado por Kenmore, USA). Las telas se aclararon y después se secaron mediante el uso de una máquina secadora de tambor convencional de la AATCC (fabricada por Kenmore, USA). El estado de la suciedad que queda en la tela de prueba seca se comparó con la de una placa fotográfica convencional para el criterio y expresó mediante la clase criterios correspondiente (véase la Tabla 1). En cuanto a la placa fotográfica convencional para el criterio, se utilizó una placa fotográfica de AATCC-TM130-2000 (American Association of Textile Chemists and Colorist 130-2000).

Tabla 1: Clase de criterios de la capacidad de desprendimiento de la suciedad

Grado Determinado	Criterio de clase
1,0	Quedó suciedad notable
2,0	Quedó suciedad considerable
3,0	Quedó escasa suciedad

Grado Determinado	Criterio de clase
4,0	Quedó poca suciedad
5,0	No quedó suciedad

(2) Repelencia a Alcoholes

5 Se realizó una prueba de repelencia a alcoholes de acuerdo con AATCC-TM130-2000 utilizando una tela. Una tela de ensayo se desplegó horizontalmente y se dejó caer una gota de una solución de ensayo mostrada en la Tabla 2. La repelencia a alcoholes se evaluó por medio del estado de penetración de la solución de ensayo al cabo de 10 segundos.

[Tabla 2]

10

Tabla 2: Clase de criterios de repelencia a alcoholes

Grado determinado	Solución de ensayo	Tensión superficial (dinas/cm, 25°C)
8	40:60/Agua:IPA (vol/vol)	24,0
7	50:50/Agua:IPA (vol/vol)	24,5
6	60:40/Agua:TPA (vol/vol)	25,4
5	70:30/Agua:IPA (vol/vol)	27,5
4	80:20/Agua:IPA (vol/vol)	33,0
3	90:10/Agua:IPA (vol/vol)	42,0
2	95:5/Agua:IPA (vol/vol)	50,0
1	98:2/Agua:IPA (vol/vol)	59,0
0	Ninguna (falla con agua al 98% en volumen)	-

IPA: Isopropanol

(3) Repelencia a aceites

15 Se realizó un ensayo de repelencia a aceites de acuerdo con AATCC-TM118-2000 utilizando un tejido. Una tela de ensayo se desplegó horizontalmente y se dejó caer una gota de una solución de ensayo mostrada en la Tabla 3. La repelencia a aceites se evaluó por el estado penetración de la solución de ensayo al cabo de 30 segundos. En el caso de baja repelencia a aceites, la suciedad oleosa penetra en el artículo que se va a tratar al aire, dando así como resultado la dificultad de la eliminación de la suciedad oleosa. Por lo tanto, la repelencia a aceites es un  
20 indicador de evaluación importante, similar a la capacidad de desprendimiento de la suciedad.

[Tabla 3]

Tabla 3 Clase de criterios de repelencia a aceites

Grado determinado	Solución de ensayo	Tensión superficial (dinas/cm, 25°C)
8	n-heptano	20,0
7	n-octano	21,8
6	n-decano	23,5
5	n-dodecano	25,0

Grado determinado	Solución de ensayo	Tensión superficial (dinas/cm, 25°C)
4	n-tetradecano	26,7
3	n-hexadecano	27,3
2	Líquido mixto de hexadecano/Nujor (35/65)	29,6
1	Nujor	31,2
0	Inferior a 1	-

## Ejemplo 1

5 En un matraz de cuatro cuellos de 100 ml, se cargaron acrilato de 2-(perfluorohexil)etilo (13a) (14 g), monoacrilato de polietilenglicol (10 moles OE) (AE-400) (1,2 g), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM) (0,4 g), metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) (0,6 g), metacrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo (TM) (1,2 g), monometacrilato de glicerol (GLM) (2,6 g) y metil etil cetona (30 g) y se llevó a cabo un flujo de nitrógeno durante 60 minutos. Después que la temperatura interna se elevó a 75-80°C, se añadió azobisisobutironitrilo (0,12 g) y la reacción se llevó a cabo durante 8 horas, se obtuvo de este modo un copolímero que contiene flúor. Finalmente, el líquido de polimerización resultante se neutralizó mediante la adición de ácido acético y se diluyó con agua para proporcionar un líquido al 20% del copolímero que contiene flúor. Los tipos y las razones en peso de los monómeros cargados se muestran en la Tabla 4. La explicación de las abreviaturas de la Tabla 4 se muestra en la Tabla 5. La composición de copolímero que contiene flúor era casi la misma que las formulaciones de los monómeros cargados.

## 15 Ejemplos 2 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 8

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que los tipos y las razones en peso de los monómeros cargados se cambiaron como se muestra en la Tabla 4, para proporcionar finalmente un líquido al 20% de cada copolímero que contiene flúor. Los tipos y razones en peso de los monómeros cargados se muestran en la Tabla 4. La explicación de la abreviatura en la Tabla 4 se muestra en la Tabla 5. La composición de copolímero que contiene flúor era casi la misma que las formulaciones de los monómeros cargados.

## Ejemplo de ensayo 1

Dispersión acuosa al 20% del copolímero que contiene flúor obtenido en el Ejemplo 1:	8,0 partes
NICCA ASSIST V2 (isocianato bloqueado con una base de MDI, Nicca Chemical Co., Ltd.):	0,25 partes
NICCA SUNMARINA S-750 (dispersión acuosa de cera de polietileno, Nicca Chemical Co., Ltd.):	1,70 partes
BECKAMINE NS-19 (resina de glioxal, DIC Corporation):	8,0 partes
BECKAMINE X-80 (catalizador para la resina de glioxal, DIC Corporation):	2,4 partes
Agua corriente:	79,65 partes

25 A la razón mostrada más arriba, el líquido de copolímero que contiene flúor y productos químicos tales como el isocianato bloqueado y los otros se diluyeron con agua para proporcionar un líquido de tratamiento. Una tela de sarga de algodón (100%) se sumergió en el líquido de tratamiento obtenido de este modo y, a continuación apretó con un rodillo para ajustar la recogida de líquidos al 60% en masa. La tela se secó y se trató térmicamente a 160°C durante 3 minutos para completar el tratamiento con el agente de desprendimiento de la suciedad. Se midieron la capacidad de desprendimiento de la suciedad, la repelencia a alcoholes y la repelencia a aceites de la tela. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 6.

35 Con el fin de evaluar la durabilidad de lavado, la tela tratada se lavó en una condición normal (a una temperatura del baño de 40°C durante 12 minutos (excluyendo un tiempo para el enjuague y similares) en un lavado) y a continuación se secó mediante volteo. Este procedimiento se tomó como un ciclo. La capacidad de desprendimiento de la suciedad, las repelencia a alcoholes y la repelencia a aceites de la tela tratada se midieron también para la tela tratada sometida repetidamente al ciclo anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

## ES 2 524 063 T3

Ejemplos de Ensayo 2 a 8 y Ejemplos de ensayo comparativos 1 a 8

5 Se preparó un líquido de tratamiento, se trató una tela y a continuación se midieron la capacidad de desprendimiento de la suciedad, la repelencia a alcoholes y la repelencia al aceite en el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Ensayo 1, excepto que la dispersión acuosa al 20% del copolímero que contiene flúor se reemplazó por cada uno de los líquidos de polímeros obtenidos en los Ejemplos 2 a 8 y los Ejemplos Comparativos 1 a 8. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 4]

10

Tabla 4

	Ingredientes monoméricos	Razón en peso de monómero (%)
Ejemplo 1	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/6/2/3/6/13
Ejemplo 2	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/10/2/3/5/10
Ejemplo 3	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/8/2/1/6/13
Ejemplo 4	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/13/2/7/3/5
Ejemplo 5	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/9/2/10/4/5
Ejemplo 6	13FA/AE-400/AE-200/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/3/3/2/3/6/13
Ejemplo 7	13FA/AE-400/PE-350/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/6/3/2/3/3/13
Ejemplo 8	13FA/AE-200/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/6/2/3/6/13
Ej. Comp. 1	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM	70/18/2/10
Ej. Comp. 2	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/T-M	70/10/2/3/15
Ej. Comp. 3	13FA/AE-400/DMAEM/T-M/GLM	70/9/2/6/13
Ej. Comp. 4	13FA/DMAEM/AAEM/GLM	70/12/3/15
Ej. Comp. 5	13FA/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/2/3/19/6
Ej. Comp. 6	13FA/DMAEM/AAEM/T-M/GLM	70/2/3/6/19
Ej. Comp. 7	13FA/DMAEM/GLM	70/2/28
Ej. Comp. 8	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM/GLM	70/10/2/3/15

[Tabla 5]

Tabla 5 (Explicación de las abreviaturas de la Tabla 4)			
Abreviatura	Nombre de fábrica	Nombre químico	Fabricante
13FA		Acrilato de 2-(perfluorohexil)etilo	
AE-400	BLEMMER AE-400	monoacrilato de polietilenglicol (10 mol de OE)	NOF Corporation NOF Corporation
DMAEM		Metacrilato de dimetilaminoetilo	
AAEM	AAEM	Metacrilato de acetoacetoxietilo	Eastman Chemical Japan Co.

Abreviatura	Nombre de fábrica	Nombre químico	Fabricante
			Ltd.
T-M	TOPOLENE M	Metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo	Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.
GLM	BLEMMER GLM	Monometacrilato de glicerol	NOF Corporation
AE-200	BLEMMER AE-200	Monoacrilato de polietilenglicol (4,5 moles de OE)	NOF Corporation
PE-350	BLEMMER PE-350	Monometacrilato de polietilenglicol (8 moles de OE)	NOF Corporation

[Tabla 6]

Tabla 6

	Repelencia a aceites			Repelencia a alcoholes			Capacidad de desprendimiento de la suciedad					
							Aceite de maíz			Aceite mineral		
	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10
Ejemplo 1	5	5	2	5	4	2	4-5	4-5	4	4	4	4
Ejemplo 2	5	4	2	5	4	1	4	4	4	4	4	3-4
Ejemplo 3	5	3	2	5	4	2	4-5	4-5	4	4	4	3-4
Ejemplo 4	5	3	1	4	3	1	4	4	4	4	4	3-4
Ejemplo 5	6	3	1	4	3	1	4-5	4-5	4	4	4	3-4
Ejemplo 6	5	3	2	5	4	2	4	4	4	4	4	3-4
Ejemplo 7	5	2	1	4	3	1	4-5	4-5	4	4	4	3-4
Ejemplo 8	6	3	2	5	3	1	4-5	4-5	4-5	4	4	3-4
Ej. Comp. 1	5	4	1	3	2	0	4-5	4-5	4	1 4	4	3-4
Ej. Comp. 2	5	2	0	3	0	0	4	4	4	3-4	3-4	3
Ej. Comp. 3	5	4	0	5	2	0	4	4	4	3-4	3-4	3
Ej. Comp. 4	5	3	0	4	0	0	3-4	3-4	3-4	3	3	3
Ej. Comp. 5	6	1	0	5	2	0	3	3	3	3	3	3
Ej. Comp. 6	5	2	0	5	2	0	4	4	3-4	3-4	3-4	3-4
Ej. Comp. 7	5	2	0	3	2	0	4	4	4	3	3	3
Ej. Comp. 8	5	3	0	4	1	0	4-5	4-5	4	4	4	3-4

## ES 2 524 063 T3

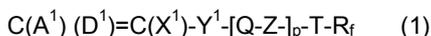
	Repelencia a aceites			Repelencia a alcoholes			Capacidad de desprendimiento de la suciedad					
							Aceite de maíz			Aceite mineral		
	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10	Inicial	HL5	HL10
Tela no tratada	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1

Nota) En la tabla, un número A-B significa un rendimiento intermedio entre A y B.  
Cada uno de HL5 y HL10 es después de un tiempo de lavado de 5 y después de un tiempo de lavado de 10.

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que contiene flúor que comprende unidades repetitivas derivadas de

5 (a) 30-80 partes de un monómero de fórmula (1):



en donde

10 cada uno de  $A^1$ ,  $D^1$  y  $X^1$  es H, metilo, alquilo  $C_2$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, F, Cl, Br, I, un grupo  $CFL^1L^2$  (cada uno de  $L^1$  y  $L^2$  es individualmente H, F o Cl), ciano, fluoroalquilo  $C_4$ - $C_6$  lineal o ramificado o bencilo o fenilo opcionalmente sustituidos,

15  $Y^1$  es  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NH-$ ,  $-O-$  o  $-O-(CF_2CF(-CF_3)O-)_g-$  en donde g es 1-21;

$Q$  es  $-(CH_2)_n-$ ,  $-(CH_2)_n-NH-$  o  $-(CH_2)_n-N(Q^1)-$ ,

en donde n es 1-10, y  $Q^1$  es H o alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ ;

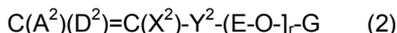
$Z$  es  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  o  $-C(Z^1)(Z^2)-$ , en donde cada uno de  $Z^1$  y  $Z^2$  es H, OH o  $-OCO-$ (alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ );

$T$  es un enlace, un grupo alifático  $C_1$ - $C_{10}$  o un grupo aromático  $C_6$ - $C_{20}$ , cicloalifático o aralifático;

20  $R_f$  es fluoroalquilo  $C_1$ - $C_{21}$  o fluoroalquenilo  $C_3$ - $C_{21}$  lineales o ramificados; y

p es 0 o 1;

(b) 1-30 partes de un monómero de fórmula (2):



25 en donde

cada uno de  $A^2$ ,  $D^2$  y  $X^2$  es H, metilo, alquilo  $C_2$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, Cl, Br, I, ciano, o bencilo o fenilo opcionalmente sustituidos,

$Y^2$  es  $-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NH-$  o  $-O-$ ;

30 E es alquileo  $C_2$ - $C_6$ ;

r es 1-50; y

G es H, metilo, alquilo  $C_2$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, o bencilo o fenilo opcionalmente sustituidos;

(c) 0,5-20 partes de un monómero que tiene un grupo acetoacetilo y un doble enlace carbono-carbono;

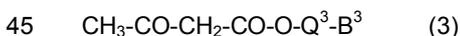
(d) 0,5-20 partes de un monómero que tiene un grupo  $-CH(OH)-CH_2-Cl$  y un doble enlace carbono-carbono;

35 y  
(e) 0,5-20 partes de un monómero que tiene un grupo  $-CH(OH)-CH_2-OH$  y un doble enlace carbono-carbono.

2. El copolímero de reivindicación 1, en donde en la fórmula (1)  $R_f$  es fluoroalquilo  $C_4$ - $C_6$  o fluoroalquenilo  $C_3$ - $C_6$ .

40 3. El copolímero de reivindicación 1, en donde en la fórmula (1), el grupo fluoroalquilo es un grupo perfluoroalquilo y el grupo fluoroalquenilo es un grupo perfluoroalquenilo.

4. El copolímero de reivindicación 1, en donde el monómero (c) es un compuesto de fórmula (3):



en donde

$Q^3$  es un enlace o alquileo  $C_1$ -10; y

50  $B^3$  es un grupo acrilato ( $CH_2=CH-CO-O-$ ), metacrilato ( $CH_2=C(CH_3)-CO-O-$ ), acrilamida ( $CH_2=CH-CO-NH-$ ), metacrilamida ( $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-$ ) o alilo ( $CH_2=CH-CH_2-$ ).

55 5. El copolímero de reivindicación 1, en donde el monómero (c) se selecciona entre acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, N-(2-acetoacetoxietil)acrilamida, N-(2-acetoacetoxietil)-metacrilamida, acetoacetato de vinilo y acetoacetato de alilo.

6. El copolímero de la reivindicación 1, en donde el monómero (d) es un monoéster de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y 3-monocloropropano-1,2-diol; y preferiblemente metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo o acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo.

60 7. El copolímero de reivindicación 1, en donde el monómero (e) es un monoéster de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y glicerol; y preferiblemente monometacrilato de glicerol o monoacrilato de glicerol.

8. Un agente de procesamiento de tejidos que comprende el copolímero de la reivindicación 1, como ingrediente activo.

9. El agente de procesamiento de tejidos de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente un medio líquido.
10. Un método de tratamiento de un sustrato textil con un agente de procesamiento de tejidos de la reivindicación 9.
- 5 11. El método de la reivindicación 10, en donde el agente de procesamiento de tejidos se aplica a sustrato textil de manera que la cantidad de copolímero que contiene flúor aplicado como recubrimiento sobre el sustrato textil es de 0,05-10% en peso, basándose en el sustrato textil, y se seca.
- 10 12. Un sustrato textil obtenido mediante el método de la reivindicación 10 u 11.