

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 980**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)

C08F 214/06 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 220/24 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/248 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2008 E 08752162 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2141213**

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

30 Prioridad:

27.04.2007 JP 2007120229

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

30.03.2016

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
OOMORI, YUUICHI**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 564 980 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 hidrófuga/oleófuga, método para la producción de la misma y artículo.

5 CAMPO TÉCNICO

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

TÉCNICA ANTECEDENTE

10 Un método de tratamiento de un artículo con una composición hidrófuga/oleófuga que tiene un copolímero que comprende unidades polimerizadas derivadas de un monómero que tiene un grupo polifluoroalquilo (en lo sucesivo denominado un grupo R^f) dispersado en un medio se conoce como un método para dar repelencia al agua/aceite a una superficie del artículo (por ejemplo un producto de fibra). Se requiere que dicha composición hidrófuga/oleófuga no pierda la repelencia al agua/aceite sustancialmente ni siquiera cuando se somete repetidamente a lavado (durabilidad al lavado).

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

(1) una composición hidrófuga/oleófuga que contiene un copolímero, como componente indispensable, que consiste esencialmente en unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a) y el siguiente monómero (b) (Documento de patente 1):

20 monómero (a): un monómero que tiene un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} (en lo sucesivo denominado un grupo R^f), etc.;

monómero (b): un (met)acrilato que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 15 átomos de carbono, etc.;

25 (2) una composición hidrófuga/oleófuga 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 el 30% en masa y menos del 80% en masa y contiene además unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) (Documento de patente 2):

monómero (a): un monómero que tiene un grupo $R^f C_{1-6}$, etc.;

monómero (b): un monómero que no tiene ningún grupo R^f y que tiene un grupo funcional reticulable;

30 monómero (c): al menos un monómero que no tiene ningún grupo R^f (excluyendo el monómero (b)), que contiene el siguiente monómero (c1) o (c2) en una cantidad de al menos el 50% en masa basándose en la cantidad total del monómero (c):

monómero (c1): un (met)acrilato que tiene un grupo alquilo C_{16-40} , etc.; y

monómero (c2): un monómero, cuyo punto de transición vítrea del homopolímero es de -50°C a 40°C (excluyendo el monómero (c1))

35 Sin embargo, las composiciones hidrófugas/oleófugas (1) y (2) presentan un problema de que es probable que su repelencia al agua/aceite se deteriore cuando son expuestas a lluvia intensa. Por lo tanto, se desea una composición hidrófuga/oleófuga, cuya repelencia al agua/aceite no se deteriore sustancialmente ni siquiera cuando es expuesta a lluvia intensa, es decir se desea una composición hidrófuga/oleófuga con durabilidad a lluvia intensa.

Documento de patente 1: WO02/083809 [EP-A-1298180]

40 Documento de patente 2: WO2004/035708

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

OBJETIVO A CONSEGUIR POR LA INVENCION

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

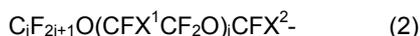
MEDIOS PARA CONSEGUIR EL OBJETIVO

La composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención se caracteriza porque comprende un copolímero que tiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a) y unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (b), en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es del 30 al 80% molar en el total (100% molar) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b):

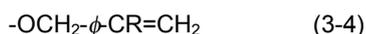
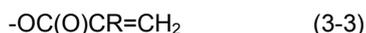
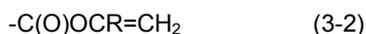
monómero (a): un compuesto de la siguiente fórmula (1):



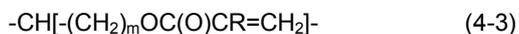
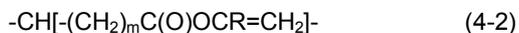
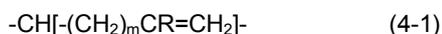
donde Z es un grupo R^f C_{1-6} o un grupo de la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno de los grupos de las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno de los grupos de las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2:



donde i es un número entero de 1 a 6, j es un número entero de 0 a 10, y cada uno de X^1 y X^2 es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y ϕ es un grupo fenileno;



donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y m es un número entero de 0 a 4;

monómero (b): un (met)acrilato que no tiene ningún grupo R^f y que tiene un grupo alquilo C_{20-30} .

El copolímero anterior preferentemente contiene además unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (d):

monómero (d): un monómero que no tiene ningún grupo R^f y que tiene un grupo funcional reticulable.

El copolímero anterior contiene además unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (c):

monómero (c): cloruro de vinilo, en una cantidad de acuerdo con la reivindicación 1.

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

El método de esta invención para producir una composición hidrófuga/oleófuga se caracteriza porque comprende polimerizar una mezcla de monómeros que comprende el monómero (a) y el monómero (b) en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de la polimerización, en el que la proporción del monómero (b) es del 30 al 80% molar en el total (100% molar) del monómero (a) y el monómero (b).

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

La mezcla de monómeros mencionada anteriormente contiene además el monómero (c), en una cantidad de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 7

EFECTOS DE LA INVENCION

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

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

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

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

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

- 15 <Composición hidrófuga/oleófuga>

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

(Copolímero)

- 20 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, preferentemente también contiene unidades polimerizadas derivadas del monómero (d) y, en caso necesario, también contiene unidades polimerizadas derivadas del monómero (e).

Monómero (a):

El monómero (a) es el compuesto (1):

- 25 $(Z-Y)_nX$ (1)

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



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

- 30 El número de átomos de carbono en el grupo R^F es preferentemente de 4 a 6. El grupo R^F puede tener una estructura de cadena lineal o estructura ramificada, preferentemente una estructura de cadena lineal.

Los siguientes grupos pueden mencionarse como ejemplos de Z:



- 35 $F(CF_2)_{6-},$



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

Z es preferentemente $F(CF_2)_{6-}$ o $F(CF_2)_{4-}$.

- 40 Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo. En la fórmula (1), el límite entre Z y Y debe determinarse de modo que se haga que el número de átomos de carbono en Z sea el menor.

El grupo orgánico bivalente es preferentemente 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 los que cada uno de D^1 y D^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), etc.

Los siguientes grupos pueden mencionarse como ejemplos de Y:

- CH₂-,
- CH₂CH₂-,
- 5 -(CH₂)₃-,
- CH₂CH₂CH(CH₃)-,
- CH=CH-CH₂-,
- S-(CH₂)₂-,
- SO₂(SH₂)₂-,
- 10 -(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-,
- (CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-, etc.

Y es preferentemente -CH₂CH₂-.

n es 1 o 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;

- 15 -CR=CH₂ (3-1)
- C(O)OCR=CH₂ (3-2)
- OC(O)CR=CH₂ (3-3)
- OCH₂-φ-CR=CH₂ (3-4)
- OCH=CH₂ (3-5)

donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y φ es un grupo fenileno;

- 20 -CH[-(CH₂)_mCR=CH₂]- (4-1)
- CH[-(CH₂)_mC(O)OCR=CH₂]- (4-2)
- CH[-(CH₂)_mOC(O)CR=CH₂]- (4-3)
- OC(O)CH=CHC(O)O- (4-4)

donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y m es un número entero de 0 a 4;

- 25 n es preferentemente 1, y X es preferentemente la fórmula (3-3) o (3-2).

Desde el 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, etc., el compuesto (1) es preferentemente un (met)acrilato que tiene un grupo R^F C₁₋₆, más preferentemente un metacrilato que tiene un grupo RF C₁₋₆, y de forma particularmente preferente un metacrilato que tiene un grupo R^F C₄₋₆. El compuesto (1) es de forma más particularmente preferente C₆F₁₃C₂H₄OCOC(CH₃)=CH₂ o C₆F₁₃C₂H₄OCOCH=CH₂.

Monómero (b):

El monómero (b) es un (met)acrilato que no tiene ningún grupo R^f y que tiene un grupo alquilo C₂₀₋₃₀.

35 Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es al menos 20, una composición hidrófuga/oleófuga tiene durabilidad a lluvia intensa. Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es como máximo 30, la manipulación en la operación de polimerización es fácil, y el polímero puede obtenerse con buen rendimiento. El número de átomos de carbono es preferentemente de 20 a 24.

El monómero (b) es preferentemente (met)acrilato de behenilo, más preferentemente acrilato de behenilo.

Monómero (c):

40 El monómero (c) es cloruro de vinilo.

Cuando se usan unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) en combinación, la adherencia de la composición hidrófuga/oleófuga a un material mejora, y a continuación la composición hidrófuga/oleófuga tiene mejor durabilidad a lluvia intensa.

Monómero (d):

5 El monómero (d) es un monómero que no tiene ningún grupo R^f y que tiene un grupo funcional reticulable.

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

10 El grupo funcional reticulable es preferentemente 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 dichos enlaces.

15 Los siguientes son ejemplos preferidos de dichos 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 oxazolona, 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 preferentemente un (meta)acrilato, una acrilamida un éter vinílico o un éster vinílico.

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

20 (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 ε-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;

25 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 ε-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 ε-caprolactama de (met)acrilato de isocianatobutilo;

30 metoximetil (met)acrilamida, etoximetil (met)acrilamida, butoximetil (met)acrilamida, acrilamida de diacetona, y metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, trimetoxivinilsilano, viniltrimetoxisilano, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, cloruro de (met)acrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrililoiloxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrilamidaetiltrimetilamonio y cloruro de (met)acrilamidapropiltrimetilamonio;

35 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 mono (met)acrilato de polioxialquilenglicol, ácido (met)acrílico, ácido 2-(met)acrililoilxietilsuccínico, ácido 2 (met)acrililoilxihexahidroftálico, fosfato de ácido 2-(met)acrililoiloxietilo, (met)acrilato de alilo, 2-vinil-2-oxazolona y un éster de policaprolactona de (met)acrilato de 2-vinil-4-metil-(2-viniloxazolona) hidroxietilo; y

40 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.) , toliendiisocianato de fenilglicidiletilacrilato (AT-600, KYEISHA CHEMICAL Co, Ltd.) y 3-(metiletilcetoxima)isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil(2-hidroxietilmetacrilato)cianato (TECHCOAT HE-6P, fabricado por Kyohsen Kasei).

50 El monómero (d) es preferentemente 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, un éster de policaprolactona de (met)acrilato de hidroxietilo, AT-600 o TECHCOAT HE-6P. El monómero (d) es de forma particularmente preferente 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):

El monómero (e) es un monómero diferente del monómero (a), monómero (b), monómero (c) y monómero (d).

Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos de monómero (e):

5 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, butil-etileno, ciclohexilpropil-etileno, decil-etileno, dodecil-etileno, hexeno, isohexil-etileno, neopentil-etileno, (1,2-dietoxicarbonil) etileno, (1,2-dipropoxicarbonil) etileno, metoxietileno, etoxietileno, butoxietileno, 2-metoxipropileno, pentiloxietileno, ciclopentanoiloxietileno, ciclopentilacetoxietileno, estireno, a-metilestireno, p-metilestireno, hexilestireno, octilestireno, nonilestireno, cloropreno, tetrafluoroetileno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno;

10 N, N-dimetil (met)acrilamida, un éter vinilalquílico, un haluro de alquilo éter vinílico, 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 2etilbutilo, acrilato de 1,3-dimetilbutilo, acrilato de 2-metilpentilo, (met)acrilato de aziridinil-etilo, (met)acrilato de 2etilhexilplioxialquileno, di(met)acrilato de polioxialquileno; y

15 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 C₁₋₄ terminal, un di(met)acrilato de alquileno.

20 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) es preferentemente del 25 al 70% en masa, más preferentemente del 25 al 60% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

25 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es preferentemente del 30 al 75% en masa, más preferentemente del 25 al 70% en masa, aún más preferentemente al menos el 30% en masa y menos del 65% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

30 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es del 4,9 al 20% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

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

35 La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (e) es preferentemente del 0 al 45% en masa, más preferentemente del 0 al 39,9% en masa, en el copolímero (100% en masa), desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

La proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es preferentemente del 30 al 80% molar, más preferentemente del 30 al 75% molar, en la suma (100% molar) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b).

40 Cuando la proporción de unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es al menos el 30% molar en la suma (100% molar) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), la durabilidad a lluvia intensa de la composición hidrófuga/oleófuga mejorará más. Cuando la proporción de unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es como máximo el 80% molar en la suma (100% molar) 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 al aceite.

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

(Medio)

50 El medio puede, por ejemplo ser, agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol, un éster de glicol, 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 constituido por agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol.

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, 2heptanol o 3-heptanol.

- 5 El glicol o éter de glicol puede ser, por ejemplo, etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, acetato de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monoetílico de etilenglicol, acetato de éter monobutílico de etilenglicol, propilenglicol, acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, propilenglicol dimetil p, dipropilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, tripropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, polipropilenglicol o hexilenglicol.

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

El hidrocarburo halogenado puede ser, por ejemplo, un hidroc fluorocarburo, un hidrof fluorocarburo o un hidrobromocarburo.

- 15 El éter halogenado puede ser, por ejemplo, un hidrof luoro éter.

El hidrof luoro éter de puede ser, por ejemplo, un hidrof luoro éter tipo separado o un hidrof luoro éter tipo no separado. El hidrof luoro éter tipo separado es un compuesto en el que un grupo R^F o perfluoroalquileo, y un grupo alquilo o alquileo, están conectados vía un átomo de oxígeno etérico. El hidrof luoro éter tipo no separado es un hidrof luoro éter que tiene un alquilo o alquileo parcialmente fluorado.

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

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.

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

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

La cetona puede ser, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona o metilisobutilcetona.

- 30 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, éter diisopropílico, dioxano o tetrahidrofurano.

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

- 35 El compuesto de azufre puede ser, por ejemplo, dimetilsulfóxido 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.

- 40 Uno de dichos medios se puede usar solo, o dos o más de ellos se pueden usar en combinación como una mezcla. Cuando dos o más de dichos medios se usan en combinación como una mezcla, uno de ellos es preferentemente 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.

- 45 La composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención, cuando la composición contiene el 20% en masa del copolímero, preferentemente contiene entre el 0 y el 40% en masa, más preferentemente entre el 1 y el 20% en masa, de los medios anteriormente mencionados diferentes del agua.

(Tensioactivo)

El tensioactivo puede ser un tensioactivo de hidrocarburo o un tensioactivo fluorado y cada uno de ellos incluye un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo zwitteriónico.

Desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, el tensioactivo es preferentemente una combinación de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico, o un tensioactivo aniónico solo, preferentemente una combinación de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico.

5 La relación entre un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico (un tensioactivo no iónico/un tensioactivo catiónico) está preferentemente entre 97/3 y 40/60 (relación en masa).

En una combinación específica de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico, su cantidad total en el copolímero (100% en masa) se puede ajustar para que sea como máximo del 5% en masa, de ese modo la hidrofilia de la composición hidrófuga/oleófuga se reduce para dar excelente repelencia al agua a un artículo.

10 El tensioactivo no iónico es preferentemente al menos un miembro seleccionado entre el grupo de tensioactivos s^1 a s^6 .

Tensioactivo s^1 :

El tensioactivo s^1 es un éter monoalquílico de polioxialquileno, un éter monoalquenílico de polioxialquileno, un éter monoalcapolienílico de polioxialquileno o un éter monopolifluoroalquílico de polioxialquileno.

15 El tensioactivo s^1 es preferentemente un éter monoalquílico de polioxialquileno, un éter monoalquenílico de polioxialquileno o un éter monopolifluoroalquílico de polioxialquileno. Como s^1 , se puede usar uno de dichos tensioactivos solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

20 Un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcapolienilo o un grupo polifluoroalquilo (en lo sucesivo denominados colectivamente un grupo R^S) preferentemente tiene entre 4 y 26 átomos de carbono. El grupo R^S puede tener una estructura de cadena lineal o una estructura ramificada. El grupo R^S estructurado ramificado es preferentemente 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.

25 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.

30 Una cadena de polioxialquileno (en lo sucesivo denominada POA) es preferentemente una cadena concatenada que consiste en dos o más cadenas de polioxietileno (en lo sucesivo denominado POE) y/o cadenas de polioxipropileno (en lo sucesivo denominado 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, dichas cadenas POA preferentemente están ligadas para formar bloques.

El tensioactivo s^1 es más preferentemente el compuesto (s^{11}):



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

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

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

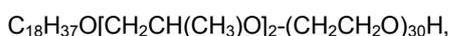
Cuando r y s son al menos 2, las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas para formar bloques.

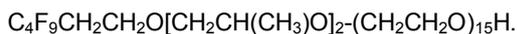
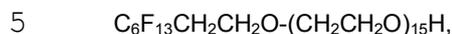
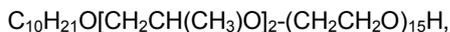
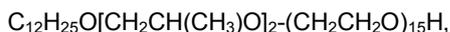
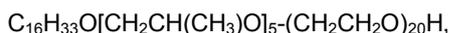
R^{10} es preferentemente una cadena lineal o una cadena ramificada.

r es preferentemente un número entero entre 10 y 30

s es preferentemente un número entero entre 0 y 10.

45 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:





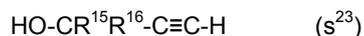
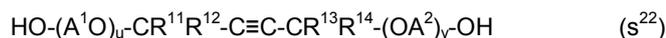
Tensioactivo s^2 :

10 El tensioactivo s^2 es un tensioactivo no iónico compuesto por un compuesto que tiene al menos un enlace triple carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.

El tensioactivo s^2 es preferentemente un tensioactivo no iónico compuesto por un compuesto que tiene un enlace triple carbono-carbono y uno o dos grupos hidroxilo en su molécula.

15 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 aleatoria, o una cadena en la que las cadenas POE y las cadenas POP están ligadas en forma de bloque.

El tensioactivo s^2 es preferentemente los compuestos (s^{21}) a (s^{24}):



Cada A^1 a A^3 es un grupo alquileo.

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

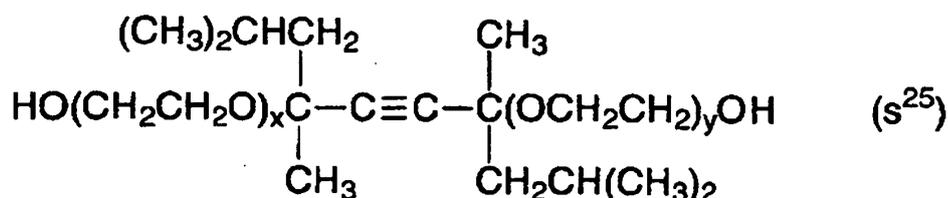
w es al menos 1.

25 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 preferentemente 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 preferentemente 1 a 50.

Cada R^{11} a R^{16} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

30 El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo C_{1-12} , y más preferentemente un grupo alquilo C_{1-4} . 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^{22}) es preferentemente el compuesto (s^{25});



en el que cada x e y es un número entero entre 0 y 100. Uno del compuesto (s^{25}) se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

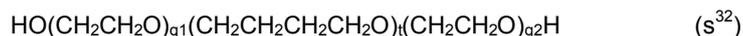
35 El compuesto (s^{25}) es preferentemente un compuesto en el que tanto x como y son 0, el promedio de la suma de x e y es entre 1 y 4, o el promedio de la suma de x e y está entre 10 y 30.

Tensioactivo s^3 :

El tensioactivo s^3 es un tensioactivo no iónico compuesto por 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 extremos son grupos hidroxilo.

5 Un polioxitetrametileno (en lo sucesivo denominado POT) y/o una cadena POP es preferida como dicha cadena POA.

El tensioactivo s^3 es preferentemente el compuesto (s^{31}) o el compuesto (s^{32}):



$g1$ es un número entero de 0 a 200.

10 t es un número entero de 2 a 100.

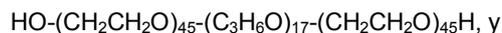
$g2$ es un número entero de 0 a 200.

Cuando $g1$ es 0, $g2$ es un número entero de al menos 2. Cuando $g2$ es 0, $g1$ es un número entero de al menos 2.

-C3H6O- puede ser -CH(CH3)CH2-, -CH2CH(CH3)-, o mezcla de -CH(CH3)CH2- y -CH2CH(CH3).

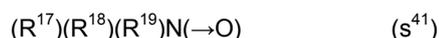
Las cadenas POA están en forma de bloque.

15 Se pueden mencionar los siguientes compuestos como ejemplos del tensioactivo s^3 :



20 Tensioactivo s^4 :

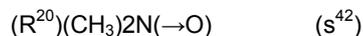
El tensioactivo s^4 es un tensioactivo no iónico que tiene una parte amina óxido en la molécula. El tensioactivo s^4 es preferentemente el compuesto (s^{41});



en el que cada R^{17} a R^{19} es un grupo de hidrocarburo monovalente.

25 Un tensioactivo que tiene un amina óxido (N-O) se considera el tensioactivo no iónico en la presente invención. Uno del compuesto (s^{41}) se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

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

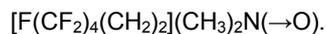
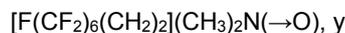


30 en el que R^{20} es un grupo alquilo C_{6-22} , un grupo alqueno C_{6-22} , un grupo fenilo combinado con un grupo alquilo C_{6-22} , un grupo fenilo combinado con un grupo alqueno C_{6-22} o un grupo fluoroalquilo C_{6-13} . R^{20} es preferentemente un grupo alquilo C_{8-22} , un grupo alqueno C_{8-22}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

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



35 $[\text{H}(\text{CH}_2)_{14}](\text{CH}_3)_2\text{N}(\rightarrow\text{O}),$



40 Tensioactivo s^5 :

El tensioactivo s^5 es un tensioactivo no iónico compuesto por un condensado de mono (fenil sustituido) éter de polioxietileno o un mono (fenil sustituido) éter de polioxietileno.

El grupo fenil sustituido es preferentemente un grupo fenilo sustituido por un grupo hidrocarburo monovalente, y más preferentemente un grupo fenilo sustituido por un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo estirilo.

- 5 El tensioactivo s^5 es preferentemente un condensado de éter mono (alquilfenílico) de polioxietileno, un condensado de éter mono (alquenilfenílico) de polioxietileno, un éter mono (alquilfenílico) de polioxietileno, un éter mono (alquenilfenílico) de polioxietileno o un éter mono[(alquil) (estiril) fenílico] de polioxietileno.

10 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 éter mono (nonilfenílico) de polioxietileno, éter mono (nonilfenílico) de polioxietileno, éter mono (octilfenílico) de polioxietileno, éter mono (oleilfenílico) de polioxietileno, éter [(nonil) (estiril) fenílico] de polioxietileno o éter mono[oleil) (estiril) fenílico] de polioxietileno.

Tensioactivo s^6 :

El tensioactivo s^6 es un tensioactivo no iónico compuesto por un éster de ácido graso de un poliol.

- 15 El poliol representa glicerina, sorbitán, sorbitol, poliglicerina, polietilenglicol, éter glicerílico de polioxietileno, éter de sorbitán de polioxietileno y éter de sorbitol de polioxietileno.

20 El tensioactivo s^6 puede ser, por ejemplo, un éster derivado de ácido esteárico y polietilenglicol en relación 1:1 molar, un éster derivado de un éter de sorbitol y polioxietilenglicol, y ácido oleico 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 oleico en relación 1:1 molar, un éster derivado de ácido dodecanoico y sorbitán en relación 1:1 molar, un éster derivado de ácido oleico y decaglicerina en relación 1:1 o 2:1 molar, y un éster derivado de ácido esteárico y decaglicerina en relación 1:1 o 2:1 molar.

Tensioactivo s^7 :

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

- 25 El tensioactivo s^7 es un tensioactivo catiónico de una forma de sal de amonio sustituido El tensioactivo s^7 es preferentemente una sal de amonio, en la que al menos un átomo de hidrógeno conectado con el átomo de nitrógeno esta sustituido por un grupo alquilo, un grupo alquenilo o una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo en el terminal y es más preferentemente el compuesto (s^{71});



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

Los cuatro R^{21} pueden ser el mismo o diferentes, sin embargo, todos los cuatro R^{21} no son átomos de hidrógeno a la vez.

- 35 R^{21} es preferentemente un grupo alquilo de cadena larga C_{6-22} , un grupo alquenilo de cadena larga C_{6-22} un grupo fluoroalquilo C_{1-9} .

Cuando R^{21} es un grupo alquilo a parte de un grupo alquilo de cadena larga, el R^{21} es preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo.

Cuando R^{21} es una cadena POA que tiene un grupo hidroxilo en el terminal, la cadena POA es preferentemente una cadena POE.

- 40 X' es un contraión.

X' es preferentemente un ion cloruro, un ion etilsulfato o un ion acetato.

El compuesto (s^{71}) 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.

- 45 Tensioactivo s^8 :

Cuando el tensioactivo contiene un tensioactivo zwitteriónico, el tensioactivo s^8 es preferido como tal tensioactivo.

El tensioactivo s^8 es alanina, betaína de imidazolinio, amidabetaína o acetato de betaína.

El grupo hidrófobo es preferentemente un grupo alquilo de cadena larga C₆₋₂₂, un grupo alqueno de cadena larga C₆₋₂₂ o un grupo fluoroalquilo C₁₋₉.

El tensioactivo s⁸ puede ser, por ejemplo, dodecilm-betaína, estearil-betaína, betaína de dodecilcarboximetilhidroxietilimidazolinio, betaína de dodecidimetilaminoacetato o betaína de amidopropil dimetilaminoacetato de ácido graso.

5 Tensioactivo s⁹:

El tensioactivo s⁹ se puede usar como el tensioactivo.

El tensioactivo s⁹ es un tensioactivo polimérico compuesto por un copolímero en bloque, un copolímero aleatorio o un cuerpo hidrofóticamente modificado de un copolímero hidrófilo derivado de un monómero hidrófilo y un hidrocarburo hidrófobo y/o un monómero de flúor.

10 El tensioactivo s⁹ puede ser, por ejemplo, un copolímero en bloque o aleatorio derivado de (met)acrilato de polietilenglicol y un acrilato de alquilo de cadena larga, un copolímero en bloque o aleatorio derivado de (met)acrilato de polietilenglicol y un fluoro (met) acrilato, un copolímero en bloque o aleatorio derivado de acetato de vinilo y un alquil éter vinílico de cadena larga, un copolímero en bloque o aleatorio derivado de acetato de vinilo y un éster alquilvinílico de cadena larga, un polímero derivado de anhídrido maleico y estireno, un condensado de alcohol polivinílico y ácido esteárico, un condensado de alcohol polivinílico y estearil mercaptano, un condensado de polialilamida y ácido esteárico, un condensado de polietilenimina y alcohol estearílico, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o hidroxietilmetilcelulosa.

20 Ejemplos de un producto comercial del tensioactivo s⁹ incluyen Polymer MP (código del artículo: MP-103, MP-203) fabricado por Kurar y Co., Ltd., resinas SMA fabricadas por Elf Atochem Inc., METOLOSE fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., EP0MIN 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 s⁹ es preferentemente el tensioactivo s⁹¹ cuando el disolvente es orgánico o el contenido orgánico en el disolvente es alto;

25 Tensioactivo s⁹: un tensioactivo polimérico compuesto por un copolímero en bloque o aleatorio (o su cuerpo desnaturizado de polifluoroalquilo de los mismos) derivado de un monómero lipófilo y un fluoromonómero.

El tensioactivo s⁹¹ puede ser, por ejemplo, un copolímero derivado de un acrilato de alquilo y fluoro (met)acrilato o un copolímero derivado de un éter alquilvinílico y un éter fluoroalquilvinílico.

Ejemplos de un producto comercial de tensioactivo s⁹¹ incluyen Surfion (código del artículo: series S-383, SC-100) fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

30 Desde el punto de vista de la excelencia en repelencia al agua y la durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga, la combinación de los tensioactivos es preferentemente una combinación de tensioactivo s₁ y tensioactivo s₇; una combinación de tensioactivo s₂ y tensioactivo s₇; una combinación de tensioactivo s₁, tensioactivo s₂ y tensioactivo s₇; una combinación de tensioactivo s₁, tensioactivo s₃ y tensioactivo s₇; o una combinación de tensioactivo s₁, tensioactivo s₂, tensioactivo s₃ y tensioactivo s₇ y más preferentemente dichas combinaciones en las que el surfactante s₇ es el compuesto (s₇₁).

La proporción de la cantidad total del tensioactivo está preferentemente entre el 1 y el 6% en masa respecto al copolímero (100% en masa).

(Aditivo)

40 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 películas, un polímero soluble en agua (poliacrilamida, alcohol polivinílico), un agente termoestable (resina de melanina, resina de uretano), un agente de curado epoxi (hidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido adipico, dihidrazida de ácido sebáico, dihidrazida de ácido dodecanodioico, 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 fibras.

(Método para producir composición hidrófuga/oleófuga)

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

50 (i) un método en el que una mezcla de monómeros 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 la polimerización para obtener una solución, dispersión o emulsión de un copolímero, y a continuación, si es necesario, se añaden a ellos otros medios, otros tensioactivos y aditivos;

(ii) un método en el que una mezcla de monómeros 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 la polimerización para obtener una solución, 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.

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

10 El método en el que una mezcla de monómeros 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 la polimerización para obtener una emulsión de un copolímero, es preferido como el método para producir un compuesto hidrófugo/oleófugo.

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 de la mejora del rendimiento del copolímero.

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

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

25 Se puede usar un modificador del peso molecular en la polimerización de monómeros. El modificador del peso molecular es preferentemente un compuesto aromático, un alcohol de mercapto o un mercaptano, de forma particularmente preferente un alquilmercaptano. El modificador del peso molecular puede ser, por ejemplo, mercaptoetanol, noctilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, estearilmercaptano o dímero de a-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).

30 La proporción de monómero (a) es preferentemente del 25 al 70% en masa, más preferentemente del 25 al 60% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa) desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

La proporción de monómero (b) es preferentemente del 30 al 75% en masa, más preferentemente del 25 al 70% en masa, aún más preferentemente del 30 al 65% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa) desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

35 La proporción de monómero (c) es del 4,9 al 20% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa) desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

La proporción de monómero (d) es preferentemente del 0 al 15% en masa, más preferentemente del 0,1 al 10% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa) desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

40 La proporción de monómero (e) es preferentemente del 0 al 45% en masa, más preferentemente del 0 al 39,9% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa) desde el punto de vista de repelencia al agua/aceite y durabilidad de la composición hidrófuga/oleófuga.

La proporción de monómero (b) es preferentemente del 30 al 80% molar, más preferentemente del 30 al 75% molar, en el total (100% molar) del monómero (a) y monómero (b).

45 Cuando la proporción del monómero (b) es al menos el 30% molar del total (100% molar) de monómero (a) y monómero (b), la composición hidrófuga/oleófuga tiene mejor durabilidad a lluvia intensa. Cuando la proporción del monómero (b) es como máximo el 70% molar del total (100% molar) del monómero (a) y el monómero (b), la composición hidrófuga/oleófuga obtiene durabilidad a lluvia intensa con repelencia al aceite.

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

Con respecto a la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención, el copolímero preferentemente se dispersa en partículas en el medio. El tamaño de partícula promedio del copolímero está preferentemente entre 10 y

- 5 1.000 nm, más preferentemente entre 10 y 300 nm, de forma particularmente preferente entre 10 y 200 nm. Cuando el tamaño de partícula promedio esta dentro de dicho intervalo, no se requieren un tensioactivo, un dispersante en grandes cantidades, la repelencia al agua/aceite es buena, se pueden tratar tejidos tenidos sin apagado de color, y las partículas se dispersan de manera estable sin precipitación en el medio. El tamaño de partícula promedio se mide mediante un dispositivo de dispersión de luz dinámica, un microscopio electrónico, etc.
- La concentración de contenido sólido de la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención está preferentemente entre el 25 y el 40% en masa, de la composición hidrófuga/oleófuga (100% en masa) inmediatamente después de su producción.
- 10 La concentración de contenido sólido de la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención está preferentemente entre el 0,2 y el 5% en masa de la composición hidrófuga/oleófuga (100% en masa) en el momento del tratamiento de artículos.
- La concentración de contenido sólido de la composición hidrófuga/oleófuga se calcula a partir de la masa de la composición hidrófuga/oleófuga antes del calentamiento y su masa después del secado en la máquina de secado por convección a la temperatura de 120°C durante 4 horas.
- 15 La anterior composición hidrófuga/oleófuga puede dar repelencia al 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 y que tiene una elevada proporción de unidades polimerizadas derivadas del monómero (b).
- 20 Y, debido a que la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención se basa en el monómero (a), el cual tiene un grupo R^F que tiene como máximo 6 átomos de carbono, el contenido (el contenido cuando la concentración de contenido sólido de la composición hidrófuga/oleófuga es el 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 por LC-MS/MS en el método descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Nº 2007-333564.
- 25 <Artículo>
- El artículo de la presente invención es un artículo tratado con la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención.
- Ejemplos del artículo tratado con la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención incluyen fibras (fibras naturales, fibras sintéticas, fibras mezcladas, etc.), diversos productos de fibra, telas no tejidas ("nonwoven"), resinas, papel, cuero, metal, piedra, hormigón, yeso y cristal.
- 30 Un ejemplo de un método para tratar el artículo es revestir o impregnar el artículo con la composición hidrófuga/oleófuga mediante un método de revestimiento públicamente conocido y a continuación secarlo.
- Los productos de tela tratados con la composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención tienen tejido suavizado debido a la suavidad del revestimiento, y dan repelencia al agua/aceite de alta calidad. Y, tienen excelente adhesión sobre la superficie, y dan repelencia al 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 al agua y repelencia al aceite incluso cuando se seca en una condición de secado a baja temperatura.
- 35 Cuando las resinas, el cristal o la superficie de metales se tratan con la composición, se forma una capa de revestimiento hidrófuga/oleófuga la cual tiene buena adhesión a un artículo y buena propiedad de formación de películas.
- 40
- EJEMPLOS
- A continuación, la presente invención se describirá al detalle en referencia a los ejemplos. Sin embargo, se debe entender que la presente invención no se limita a estos ejemplos. Los ejemplos 1 a 4, y 11 a 15 son ejemplos activos de la presente invención, y los ejemplos 5 a 10 son ejemplos Comparativos
- 45 <Propiedad de copolímero>
- Se midió el peso molecular con respecto al copolímero recuperado de la dispersión obtenida en el ejemplo 11 mediante el método descrito a continuación.
- (Método de recuperación de copolímero)
- 50 Se concentraron 6 g de la emulsión para obtener un líquido concentrado en el que el contenido sólido era del orden del 40% en masa. Se añadieron gota a gota aproximadamente 10 g de tetrahidrofurano (en lo sucesivo denominado THF) al líquido concentrado y se disolvió el sólido en el líquido para obtener una solución de THF. Si el sólido

ES 2 564 980 T3

apenas se disolvía, el líquido se exponía a ultrasonido. Se vertió gota a gota la solución de THF en 60 g de metanol, y se agitó para depositar el precipitado sólido. El sólido obtenido se recogió por filtración a presión reducida. Y, se secó al vacío a una temperatura de 35°C durante toda la noche para obtener un copolímero.

(Peso molecular)

- 5 El copolímero recogido se disolvió para obtener una solución de THF al 0,5% en masa y la solución 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:

Dispositivo: HLC-8220GPC, fabricado por TOSH0 Corp.,

- 10 Columnas: 4 columnas de TSK gel superHz4000, superHz3000, super Hz2500 y superHz2000 conectadas en serie,

Temperatura de medición: 40°C,

Volumen de inyección: 40 μl ,

Índice de descarga: 0, 35 ml/min,

- 15 Eluyente: THF,

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

(Durabilidad al lavado)

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

TABLA 1

Nivel de repelencia al 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

25

La repelencia al aceite se midió mediante el siguiente procedimiento.

- 30 Se lavó repetidamente el objeto durante 5 veces mediante el método de lavado con agua descrito en la tabla del anexo 103 en la norma JIS L0217. Después, se secó en una habitación a temperatura ambiente de 25°C a una humedad del 60% durante toda la noche. A continuación, se midió su repelencia al aceite mediante el método de ensayo de la norma AATCCTM118-1966. La repelencia al aceite se midió en grados enumerados en la tabla 2. + (-) al lado del grado significa que la propiedad es ligeramente mejor (peor).

Se trató la solución 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 introdujeron 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 vinilo (en lo sucesivo denominado VCM, del Inglés "Vinyl chloride") como monómero (c) y 4,1 g de una solución acuosa al 10% en masa de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano] (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., VA061) (en lo sucesivo denominado VA061A) como iniciador de la 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 del 31,5% en masa. Las proporciones de las unidades polimerizadas a partir de los respectivos monómeros se muestran en la tabla 3.

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., en lo sucesivo denominado M-3) y Sumitex Resin Accelerator ACX (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., en lo sucesivo denominado ACX) de manera que cada concentración fuera del 0,3% en masa para de este modo obtener una composición hidrófuga/oleófuga.

Se puso en remojo un trapo de nylon teñido con la composición hidrófuga/oleófuga y el trapo se escurrió hasta una recogida de humedad del 40% en masa. 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 al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo de ensayo. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLOS 2 a 6

De la 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 3-1. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la tabla 3-2.

De la misma manera que en el ejemplo 1, se obtuvo una composición hidrófuga/oleófuga excepto que usa dicha emulsión.

De la misma manera que en el ejemplo 1, se obtuvo un trapo de ensayo excepto que usa dicha composición hidrófuga/oleófuga. Se midieron la durabilidad al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 7

Los siguientes materiales se introdujeron 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 solución mezclada: 76,6 g de C6FMA como monómero (a), 13,4 g de acrilato de estearilo (en lo sucesivo denominado STA, del Inglés "Stearyl acrylate"), 4,1 g de D-BI como monómero (d), 25,9 g de una solución acuosa al 10% en masa de PEO-20 como tensioactivo s¹, 5,2 g de una solución acuosa al 10% en masa de STMC como tensioactivo s⁷ (compuesto (s71)), 5,2 g de una solución acuosa al 10% en masa de P-204 como tensioactivo s³, 123 g de agua ionizada, 31 g de DPG y 1 g de nDOSH.

La solución 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 introdujeron 230 g de la emulsión en un recipiente de reacción de acero inoxidable y se enfrió a 40°C o menos. Se añadieron a la emulsión 4,1 g de una solución acuosa al 10% en masa de VA061A como iniciador de la polimerización. Después, se reemplazó la fase gaseosa por nitrógeno, y se introdujeron 9,3 g de VCM 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 del 33,0% en masa. Las proporciones de las unidades polimerizadas derivadas de los respectivos monómeros se muestran en la tabla 3.

Una composición hidrófuga/oleófuga se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usa dicha emulsión.

El trapo de ensayo se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usa dicha composición hidrófuga/oleófuga. La durabilidad al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo se midieron. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 8

Una emulsión de copolímero se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que las cantidades de los monómeros cargados respectivos se cambiaron tal como se muestra en la tabla 3-1. Las proporciones de unidades polimerizadas derivadas de los monómeros respectivos se muestran en la tabla 3-2.

Una composición hidrófuga/oleófuga se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha emulsión.

El trapo de ensayo se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha composición hidrófuga/oleófuga. La durabilidad al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo se midieron. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 9

5 Los siguientes materiales se introdujeron en un vaso de precipitados de vidrio, se calentaron a 60°C durante 30 minutos, y a continuación se mezclaron mediante a homo mezclador (fabricado por NIHONSEIKI KAISHA Ltd., BIO MIXER) para obtener una solución mezclada: 76,6 g de C6FMA como monómero (a), 13,4 g de STA, 4,1 g de D-BI como monómero (d), 25,9 g de una solución acuosa al 10% en masa de PEO-20 como tensioactivo s¹, 5,2 g de una solución acuosa al 10% en masa de STMC como tensioactivo s⁷ (compuesto (s⁷)), 5,2 g de una solución acuosa al 10% en masa de P-204 como tensioactivo s³, 123 g de agua desionizada, 31 g de DPG, y 1 g de nDOSH.

10 Se trató la solución 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 introdujeron 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 vinilideno (en lo sucesivo denominado VdCl, del Inglés "Vinylidene chloride") como monómero (c) y 4, 1 g de una solución acuosa al 10% en masa de VA061A como iniciador de la 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 del 32,0% en masa. Las proporciones de las unidades polimerizadas a partir de los respectivos monómeros se muestran en la tabla 3.

15 Una composición hidrófuga/oleófuga se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha emulsión.

20 El trapo de ensayo se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha composición hidrófuga/oleófuga. La durabilidad al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo se midieron. Los resultados se muestran en la tabla 4.

EJEMPLO 10

25 Una emulsión de copolímero se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que las cantidades de los monómeros cargados respectivos se cambiaron tal como se muestra en la tabla 3-1. Las proporciones de unidades polimerizadas derivadas de los monómeros respectivos se muestran en la tabla 3-2.

Una composición hidrófuga/oleófuga se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha emulsión.

30 EJEMPLOS 11 a 13

Una emulsión de copolímero se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que las cantidades de los monómeros cargados respectivos se cambiaron tal como se muestra en la tabla 3-1. Las proporciones de unidades polimerizadas derivadas de los monómeros respectivos se muestran en la tabla 3-2. En la tabla, HEMA es metacrilato de 2-hidroxietilo, C6FA es C₆F₁₃C₂H₄OCOCH=CH₂, DOM es maleato de dioctilo, NMAM es N-metilol acrilamida, y 4HBA es acrilato de 4-hidroxibutilo.

35 Una composición hidrófuga/oleófuga se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usa dicha emulsión.

Los pesos moleculares del copolímero obtenido en el ejemplo 11 eran Mn: 20345 y Mw: 101076.

40 El trapo de ensayo se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usa dicha composición hidrófuga/oleófuga. La durabilidad al lavado y la durabilidad a lluvia intensa del trapo se midieron. Los resultados se muestran en la tabla 4.

ES 2 564 980 T3

TABLA 3-1

Ejemplo	Cantidad cargada (g)										
	(a)	(a)	(e)	(b)	(c)	(e)	(d)	(e)	(d)	(d)	(d)
	C6FMA	C6FA	STA	BeA	VCM	VdCl	D-BI	DOM	NMAM	HEMA	4HBA
1	58,5			31,5	9,3		4,1				
2	54,8			32,0	9,3		4,1				
3	49,5			40,5	9,3		4,1				
4	36,0			54,0	9,3		4,1				
5	56,9			39,4			4,1				
6	90,0				9,3		4,1				
7	76,6		13,4		9,3		4,1				
8	54,8		32,0		9,3		4,1				
9	76,6		13,4			9,3	4,1				
10	67,5			22,5	9,3		4,1				
11	39			20	40						1
12	39,5			39,5	20					1	
13		35		35	21			6,3	2,7		

TABLA 3-2

Ejemplos	Proporción de unidades polimerizadas (parte en masa)											Unidad polimerizada (b)/{(a)+(b)}	Contenido sólido (% en masa)	
	(a)	(e)	(b)	(c)	(e)	(d)	(e)	(d)	(d)	(d)	(d)			
	C6FMA	C6FA	STA	BeA	VCM	VdCI	D- BI	DOM	NMAM	HEMA	(% molar)			
1	56,6			30,5	9,0		4,0						37,9	31,5
2	52,2			34,8	9,0		4,0						43,0	30,3
3	47,9			39,2	9,0		4,0						48,1	30,9
4	34,8			52,2	9,0		4,0						62,9	30,0
5	56,7			39,3			4,0						44,0	29,5
6	87,0				9,0		4,0						-	29,8
7	74,0		13,0		9,0		4,0						-	31,8
8	52,2		34,8		9,0		4,0						-	29,8
9	74,0		13,0				4,0	9,0					-	32,0
10	65,3			21,8	9,0		4,0						27,4	32,1
11	40,3			20,7	41,4						1		36,7	32,8
12	40,9			40,9	20,7						1		53,1	32
13		33,1		60,4	9,9						1		67,4	32,1
14		36,2		36,2	21,7				6,5	2,8	1		53,1	32,8
15		16,8		61,9	21,6					2,8	1		80,6	32,5

TABLA 4

Trapo base	Nylon					
			Ensayo de Bundesmann			
Medida	Nivel de repelencia al agua	N.º de repelencia al aceite	Inicial	Post-lavado (propiedad de secado al aire)	Post-lavado (propiedad post-calentado)	
Frecuencia de lavado	50	5	-	5	5	20
Tiempo de ensayo bajo la lluvia (min.)	-	-	10	10	10	10
Ejemplo 1	100	6-	4	3-	4	3
Ejemplo 2	100	6-	5-	3	4	4-
Ejemplo 3	100	5	4+	3-	4+	3-4
Ejemplo 4	100	5	5	3-	4	4-
Ejemplo 5	100	4-	5-	3	4	3+
Ejemplo 6	100	5	3+	1+	4-	-
Ejemplo 7	80++	5	4+	2	4-	3-
Ejemplo 8	100	5-	4-	2-	3-	3-
Ejemplo 9	80+	6-	4+	2	4+	2+
Ejemplo 10	100	4-	4	2	4-	3-
Ejemplo 11	90+	4-	4	3	-	4
Ejemplo 12	100	5	3+	4-	-	4-5
Ejemplo 13	100	6-	4	3	-	4
Ejemplo 14	90+	4-	3	3	-	4
Ejemplo 15	90+	3-	4-	4.5	-	5

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 La composición hidrófuga/oleófuga de la presente invención es útil como agente hidrófuga/oleófuga 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 de hormigón. 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 al agua/aceite en la que se mezcla con polipropileno, nylon y a continuación se moldea y se conforma en fibras.

10 La divulgación completa de la solicitud de patente japonesa N.º 2007-120229 presentada el 27 de abril de 2007 incluyendo la memoria descriptiva, las reivindicaciones y el resumen, se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición hidrófuga/oleófuga que comprende un copolímero que tiene unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (a) y unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (b), en la que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b) es del 30 al 80% molar en el total (100% molar) de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (a) y las unidades polimerizadas derivadas del monómero (b), y en la que el copolímero tiene adicionalmente unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (c), en la que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es del 4,9 al 20% en masa en el copolímero (100% en masa):

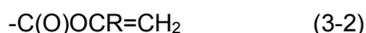
10 monómero (a): un compuesto de la siguiente fórmula (1):



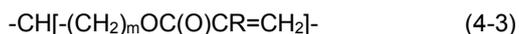
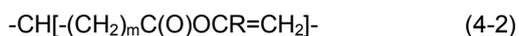
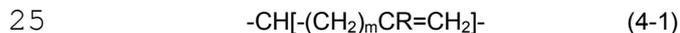
en la que Z es un grupo perfluoroalquilo C₁₋₆ o un grupo de la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno de los grupos de las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno de los grupos de las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2;



en la que i es un número entero de 1 a 6, j es un número entero de 0 a 10, y cada uno de X¹ y X² es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



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



30 en las que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y m es un número entero de 0 a 4;

monómero (b): un (met)acrilato que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo C₂₀₋₃₀; y

monómero (c): cloruro de vinilo.

35 2. La composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene adicionalmente unidades polimerizadas derivadas del siguiente monómero (d): monómero (d): un monómero que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable.

3. La composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contiene al menos un medio seleccionado entre el grupo constituido por agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol.

40 4. La composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene un tensioactivo en una cantidad del 1 al 6 % en masa basándose en el copolímero (100% en masa).

5. La composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico o un tensioactivo catiónico.

5 6. Un artículo tratado con la composición hidrófuga/oleófuga tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Un método para producir una composición hidrófuga/oleófuga, que comprende polimerizar una mezcla de monómeros que comprende los siguientes monómeros (a) y (b) en un medio en presencia de un tensioactivo y un iniciador de la polimerización, en el que la proporción del monómero (b) es del 30 al 80% molar en el total (100% molar) del monómero (a) y el monómero (b), y en el que la mezcla de monómeros contiene adicionalmente el siguiente monómero (c), en el que la proporción de las unidades polimerizadas derivadas del monómero (c) es del 4,9 al 20% en masa en el copolímero (100% en masa):

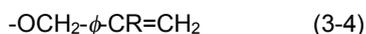
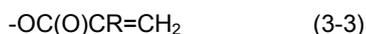
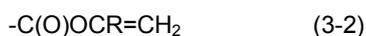
monómero (a): un compuesto de la siguiente fórmula (1):



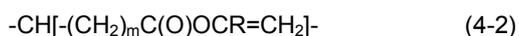
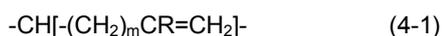
15 en la que Z es a grupo perfluoroalquilo C_{1-6} o un grupo de la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno de los grupos de las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno de los grupos de las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2;



20 en la que i es un número entero de 1 a 6, j es un número entero de 0 a 10, y cada uno de X^1 y X^2 es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo;



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



en las que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y m es un número entero de 0 a 4;

monómero (b): un (met)acrilato que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo C_{20-30} ; y

35 monómero (c): cloruro de vinilo.

8. El método para producir una composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la mezcla de monómeros contiene adicionalmente el siguiente monómero (d):

40 monómero (d): un monómero que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable.

9. El método para producir una composición hidrófuga/oleófuga de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que los monómeros se polimerizan por emulsión en un medio acuoso para obtener una emulsión de un copolímero.