

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 725**

51 Int. Cl.:

C08F 220/24 (2006.01)
C07C 67/47 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
D06M 15/248 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01)
C07C 67/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2013 PCT/JP2013/072202**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14030648**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2013 E 13831061 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2889316**

54 Título: **Copolímero fluorado y proceso para su producción, composición repelente al agua y artículo**

30 Prioridad:

21.08.2012 JP 2012182282

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

28.10.2019

73 Titular/es:

**AGC INC. (100.0%)
 5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
 Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**KANEKO, KYOICHI;
 SUGIYAMA, KAZUNORI;
 SHIMADA, MINAKO;
 HIRONO, TAKAO y
 FUKUDA, REIKA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 725 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

Copolímero fluorado y proceso para su producción, composición repelente al agua y artículo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un copolímero fluorado y a un proceso para su producción, a una composición repelente al agua y a un artículo.

Antecedentes

10 Como método para impartirle repelencia al agua a la superficie de un artículo (como por ejemplo, a un paño o a un producto de tela), se puede mencionar, por ejemplo, un método que comprende sumergir el artículo en una composición repelente al agua, elaborada a partir de una emulsión preparada dispersando un copolímero fluorado que tenga unidades derivadas de un monómero que tenga un grupo fluoroalquilo (en lo sucesivo denominado "grupo R^F"), en un medio acuoso, seguido de secado del artículo.

15 En los últimos años, la EPA (*Environmental Protection Agency*, Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU.) señaló que es probable que un compuesto que tenga un grupo perfluoroalquilo (en adelante denominado "grupo R^F") con 7 átomos de carbono o más se descomponga en el medio ambiente o *in vivo*, acumulando productos descompuestos y, por lo tanto, tienden a presentar una alta carga ambiental. Por ende, se ha exigido una composición repelente al agua, que utilice un copolímero fluorado que tenga unidades derivadas de un monómero que tenga un grupo R^F con 6 átomos de carbono a lo sumo y que no tenga unidades derivadas de un grupo R^F con 7 o más átomos de carbono.

Como tal copolímero fluorado, se ha conocido el siguiente copolímero fluorado.

20 Un copolímero fluorado que comprende unidades derivadas de F(CF₂)₆ CH₂ CH₂ OC(O)C(CH₃)=CH₂ (en lo sucesivo, "C6FMA"), unidades derivadas de F(CF₂)₄ CH₂ CH₂ OC(O)C(CH₃)=CH₂, unidades derivadas de un (met)acrilato que contiene un grupo alquilo C₁₋₂₂, unidades derivadas de cloruro de vinilo o unidades derivadas de cloruro de vinilideno —al menos una de ellas— y unidades derivadas de un monómero que tiene un grupo funcional reticulable (documento de patente 1).

25 Descripción de la invención**Problema técnico**

Sin embargo, en el caso del copolímero fluorado del documento de patente 1, en el que el número de carbonos del grupo R^F es a lo sumo 6, es particularmente probable que se dificulte la obtención de una repelencia adecuada al agua.

30 La presente invención consiste en proporcionar un copolímero fluorado que presente poca carga para el medio ambiente y que sea capaz de impartirle una excelente repelencia al agua a la superficie de un artículo, así como también, un proceso para su producción, una composición repelente al agua que utilice tal copolímero fluorado y un artículo que tenga una superficie tratada con dicha composición repelente al agua.

Solución al problema

35 El copolímero fluorado de la presente invención se caracteriza por comprender: del 40 al 90 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (a), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (b), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (c), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (d) y del 0,1 al 10 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (e), en donde la relación de las unidades derivadas del siguiente monómero (f) a las unidades derivadas del monómero (a) es de 40 10 ppm en masa como máximo:

Monómero (a): F(CF₂)₆ CH₂ OC(O)C(CH₃)=CH₂,

Monómero (b): cloruro de vinilo,

Monómero (c): cloruro de vinilideno,

Monómero (d): un (met)acrilato de alquilo, que tiene un grupo alquilo C₁₂₋₃₀,

45 Monómero (e): un monómero que no tiene un grupo fluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable,

Monómero (f): F(CF₂)_nCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂, en donde n es un número entero de 1 a 5.

En el copolímero fluorado anterior, la relación de masa de las unidades derivadas del monómero (b) a las unidades derivadas del monómero (c) (es decir, las unidades derivadas del monómero (b)/las unidades derivadas del monómero (c)) es, preferiblemente, de 10/90 a 90/10.

El monómero (d) es, con preferencia, un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C_{22-30} .

El monómero (e) es, con preferencia, un (met)acrilato que tiene un grupo funcional reticulable, una acrilamida que tiene un grupo funcional reticulable, un vinil-éter que tiene un grupo funcional reticulable o un vinil-éster que tiene un grupo funcional reticulable.

- 5 El grupo funcional reticulable del monómero (e) es, con preferencia, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato bloqueado, un grupo N-hidroximetilamido o un grupo amino.

El monómero (e) es, con preferencia, un (met)acrilato que tiene un grupo isocianato bloqueado, un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo o una N-metilolacrilamida.

- 10 Preferiblemente, el copolímero fluorado contiene, además, unidades derivadas de un monómero (g) distinto de los monómeros (a) a (f).

El monómero (g) es, con preferencia, un (met)acrilato de cicloalquilo.

El proceso para producir un copolímero fluorado de la presente invención es un proceso que comprende las siguientes etapas (I) y (II):

- 15 (I) una etapa de agregar etileno a $CF_3(CF_2)_5I$, obtenido por una reacción de telomerización de tetrafluoroetileno con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en: CF_3CF_2I y $CF_3(CF_2)_3I$ y hacer reaccionar, además, un compuesto de ácido metacrílico con el mismo, para obtener una solución de reacción que contenga el siguiente monómero (a), seguido por destilación, para llevar la relación del monómero anterior (f) al monómero anterior (a) en la solución de reacción para que sea como máximo de 10 ppm en masa,

- 20 (II) una etapa de polimerizar una mezcla de monómeros que comprende del 40 al 90 % en masa del monómero anterior (a), obtenida en la etapa anterior (I), del 2 al 20 % en masa del monómero anterior (b), del 2 al 20 % en masa del monómero anterior (c), del 2 al 20 % en masa del monómero anterior (d) y del 0,1 al 10 % en masa del monómero anterior (e), en un medio acuoso, en presencia de un iniciador de polimerización, para obtener un copolímero fluorado.

- 25 La composición repelente al agua de la presente invención se caracteriza por comprender el copolímero fluorado de la presente invención y un medio líquido.

Preferiblemente, la composición repelente al agua contiene el copolímero fluorado emulsionado en medio acuoso.

El artículo de la presente invención es uno que tiene una superficie tratada con la composición repelente al agua de la presente invención.

Efectos ventajosos de la invención

- 30 Al utilizar el copolímero fluorado de la presente invención, es posible obtener una composición repelente al agua que presente poca carga sobre el medio ambiente y que sea capaz de impartirle una excelente repelencia al agua a la superficie de un artículo.

- 35 De acuerdo con el proceso para producir un copolímero fluorado de la presente invención, es posible producir un copolímero fluorado que proporcione una composición repelente al agua, que presente poca carga sobre el medio ambiente y que sea capaz de impartirle una excelente repelencia al agua a la superficie de un artículo.

La composición repelente al agua de la presente invención presenta poca carga sobre el medio ambiente y es capaz de impartirle una excelente repelencia al agua a la superficie de un artículo.

El artículo de la presente invención presenta poca carga para el medio ambiente y su superficie es excelente para repeler el agua.

40 Descripción de las realizaciones

- En esta especificación, un (met)acrilato significa un acrilato o un metacrilato, y lo mismo se aplica a una (met)acrilamida, etc. Además, un monómero significa un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable. Además, un grupo R^f es un grupo que, en un grupo alquilo, tiene algunos átomos de hidrógeno —o todos— sustituidos por átomos de flúor. Además, un grupo R^f es un grupo que, en un grupo alquilo, tiene todos los átomos de hidrógeno sustituidos por átomos de flúor.

- 45 En esta memoria descriptiva, una parte derivada de un monómero, que constituye un polímero, se denominará "unidad derivada de un monómero" o "unidad monomérica".

Copolímero fluorado

El copolímero fluorado de la presente invención es un copolímero fluorado que comprende, en proporciones

- específicas, unidades derivadas del monómero (a) mencionado más adelante (en lo sucesivo, “unidades (A)”, y otras unidades se mencionarán de forma similar), unidades (B), que son unidades derivadas del monómero (b), unidades (C), que son unidades derivadas del monómero (c), unidades (D), que son unidades derivadas del monómero (d) y unidades (E), que son unidades derivadas del monómero (e), en donde las unidades (F), que son unidades derivadas del monómero (f), se encuentran a lo sumo en una relación específica respecto de las unidades (A).
- 5 El copolímero fluorado de la presente invención puede contener, además, unidades (G), que son unidades derivadas del monómero (g) mencionado más adelante.
- Monómero (a)
- El monómero (a) es $F(CF_2)_6 CH_2 CH_2 OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (C6FMA).
- 10 El copolímero fluorado de la presente invención tiene unidades (A), por lo que es capaz de impartirle repelencia al agua a un artículo.
- Monómero (b)
- El monómero (b) es cloruro de vinilo.
- 15 El copolímero fluorado de la presente invención tiene unidades (B), por lo que es capaz de impartirle excelente repelencia al agua a un artículo. Por lo tanto, con un artículo tratado en su superficie utilizando el copolímero fluorado de la presente invención, el agua apenas penetra desde la superficie tratada, y el agua depositada en la superficie se repele y se desplaza de manera eficiente.
- Monómero (c)
- El monómero (c) es cloruro de vinilideno.
- 20 El copolímero fluorado de la presente invención tiene unidades (C), por lo que se mejoran las propiedades de formación de la película y la afinidad del copolímero fluorado con un artículo (tal como una tela). Por lo tanto, incluso en un caso en el que un artículo se seque al aire después de ser sumergido en la composición repelente al agua, el copolímero fluorado tiende a penetrar completamente aun en aquellas porciones en las que probablemente sería muy difícil que se forme una película de recubrimiento por acción del copolímero fluorado —como por ejemplo, en
- 25 los espacios que quedan entre las fibras de un tejido— y, por lo tanto, se puede formar una película de recubrimiento uniforme e ideal mediante el copolímero fluorado. Como resultado, es posible impartirle una excelente repelencia al agua a la superficie de un artículo y obtener un artículo que tenga una superficie a través de la cual el agua apenas penetre y sobre la cual el agua depositada puede repelerse y desplazarse manera eficiente. Además, como tiene unidades (C), es capaz de formar una excelente película de recubrimiento en cuanto a la durabilidad del lavado.
- 30 Monómero (d)
- El monómero (d) es un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C_{12-30} .
- El copolímero fluorado de la presente invención tiene unidades (D), por lo que es posible mejorar la repelencia al agua y, al mismo tiempo, impartirle repelencia dinámica al agua a la superficie de un artículo.
- 35 El número de átomos de carbono en el grupo alquilo en el monómero (d) es, con preferencia, de 18 a 30, con mayor preferencia de 22 a 30, desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua.
- El monómero (d) puede ser, por ejemplo, metacrilato de cetilo, acrilato de cetilo, metacrilato de estearilo, acrilato de estearilo, metacrilato de behenilo o acrilato de behenilo. Entre ellos, se prefiere el metacrilato de behenilo o el acrilato de behenilo, desde el punto de vista de la repelencia al agua y la repelencia dinámica al agua.
- Monómero (e)
- 40 El monómero (e) es un monómero que no tiene grupo R^f y que tiene un grupo funcional reticulable.
- El copolímero fluorado de la presente invención tiene unidades (E), por lo que es posible mejorar la repelencia al agua y, al mismo tiempo, impartirle repelencia dinámica al agua a la superficie de un artículo.
- 45 El grupo funcional reticulable es, con preferencia, un grupo funcional capaz de formar al menos un enlace seleccionado del grupo que consiste en un enlace covalente, un enlace iónico y un enlace de hidrógeno, o un grupo funcional capaz de formar una estructura de reticulación, mediante una interacción de tales enlaces. Además, puede ser un grupo que tenga un grupo o elemento orgánico activo, tal como hidrógeno o halógeno, en su molécula.
- Como grupo funcional reticulable, se prefieren un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo amino, un grupo N-hidroximetilamido, un grupo N-alcoximetilamido, un grupo silanol, un grupo amonio, un grupo amido, un grupo epoxi, un grupo oxazolona, un grupo carboxi, un grupo alqueno y un
- 50 grupo sulfo, y en particular resultan preferidos un grupo hidroxilo, un grupo isocianato bloqueado, un grupo N-

hidroximetilamido y un grupo amino.

El monómero (e) es, con preferencia, un(met)acrilato, una (met)acrilamida, un vinil-éter o un vinil-éster.

El monómero (e) puede incluir, por ejemplo, los siguientes compuestos.

5 Un (met)acrilato que tenga un grupo hidroxilo, tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo o un mono-(met)acrilato de polioxialquilenglicol.

Un (met)acrilato que tenga un grupo isocianato, tal como (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo o (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

10 Un (met)acrilato que tenga un grupo isocianato bloqueado, como 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 3-5-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, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, 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 3-metilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo o un aducto de ϵ -caprolactama de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo.

Un (met)acrilato que tenga un grupo alcoxisililo, tal como trimetoxi-silano de 3-metacrililoiloxipropilo.

20 Un (met)acrilato que tenga un grupo amino, tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo o (met)acrilato de dimetilaminopropilo.

Un (met)acrilato que tenga un grupo amonio, tal como cloruro de (met)acrililoiloxietiltrimetil-amonio o cloruro de (met)acrililoiloxipropiltrimetil-amonio.

Un (met)acrilato que tenga un grupo epoxi, tal como (met)acrilato de glicidilo.

25 Un (met)acrilato que tenga un grupo carboxi, tal como ácido 2-(met)acrililoiloxietilsuccínico o ácido 2-(met)acrililoiloxihexahidroftálico.

Un (met)acrilato que tenga un grupo alqueno, tal como (met)acrilato de alilo.

Una (met)acrilamida que tenga un grupo amido, tal como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, diacetona-(met)acrilamida o (met)acrililoilmorfolina.

30 Una acrilamida que tenga un grupo N-alcoximetilamido, tal como N-metoximetil-(met)acrilamida, N-etoximetil-(met)acrilamida o N-butoximetil-(met)acrilamida.

Una acrilamida que tenga un grupo amonio, tal como cloruro de (met)acrilamidoetiltrimetil-amonio o cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetil-amonio.

Una acrilamida que tenga un grupo sulfo, como ácido t-butil (met)acrilamida sulfónico.

35 Una acrilamida que tenga un grupo N-hidroximetilamido, tal como N-metilol-(met)acrilamida.

Un vinil-éter que tenga un grupo hidroxilo, tal como 2-hidroxietil-vinil-éter, 3-hidroxipropil-vinil-éter, 2-hidroxipropil-vinil-éter, 2-hidroxisopropil-vinil-éter, 4-hidroxibutil-vinil-éter, 4-hidroxiciclohexil-vinil-éter, hexametilenglicol monovinil-éter, 1,4-ciclohexan-dimetanol-monovinil-éter, dietilenglicol-monovinil-éter, trietilenilglicinil-vinil-éter o dipropilenglicol monovinil-éter.

40 Un vinil-éter que tenga un grupo epoxi, tal como glicidil-vinil-éter.

Un vinil-éter que tenga un grupo amino, tal como 2-aminoetil-vinil-éter, 3-aminopropil-vinil-éter o 2-aminobutil-vinil-éter.

45 Un vinil-éter que tenga un grupo alqueno, como alil-vinil-éter, 1,4-butan-diol divinil-éter, nonan-diol divinil-éter, ciclohexan-diol divinil-éter, ciclohexan-dimetanol divinil-éter, trietilenilglicol-divinil-éter, trimetilolpropan-trivinil-éter o pentaeritritol-tetravinil-éter.

Un vinil-éster que tenga un grupo alqueno, tal como un éster alquílico del ácido crotónico.

Un vinil-éster que tenga un grupo carboxi, tal como un éster alquílico de ácido maleico, un éster alquílico de ácido fumárico, un éster alquílico de ácido citracónico o un éster alquílico de ácido mesacónico.

- 5 Tri(met)il-alil-isocianurato (TAIC, TMAIC, fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd), trialil-cianurato (TAC, fabricado por Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), prepolímero de fenilglicidil éter acrilato-tolueno diisocianato uretano (nombre comercial "AT-600", fabricado por Kyoei Kagaku Kogyo), 3-(metil etilcetoxima) isocianato, metil-3,5,5-trimetilciclohexil (2-hidroxietil-metacrilato) cianato (nombre comercial "Tech Coat HE-6P", fabricado por Kyoken Kasei), ésteres de policaprolactona de hidroxietil-(met)acrilato (series FA y FM del nombre comercial "PLC", fabricado por Daicel Corporation).
- Ácido (met)acrílico, 2-cloroetil-vinil-éter, trimetoxi-vinil-silano, trimetoxisilano vinílico, 2-vinil-2-oxazolona, 4-metil-2-vinil-2-oxazolona, fosfato de ácido 2 (met)acrililoixietilo, etc.
- 10 Desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua, el monómero (e) es, con mayor preferencia, un (met)acrilato que tiene un grupo isocianato bloqueado, un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo o una acrilamida que tiene un grupo N-hidroximetilamido, lo más preferiblemente, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de 2-(met)acrilato de isocianatoetilo, un aducto de 2-butanona-oxima de 5 (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, 2-hidroxietil (met)acrilato, N-metilol (met)acrilamida o metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo.
- Monómero (f)
- 15 El monómero (f) es $F(CF_2)_n CH_2 CH_2 OC(O)C(CH_3)=CH_2$, en donde n es un número entero de 1 a 5.
- Monómero (g)
- El monómero (g) es un monómero distinto de los monómeros (a), (b), (c), (d), (e) y (f).
- El monómero (g) puede ser, por ejemplo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, estireno, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de dicitropentanilo, acrilato de dicitropentanilo o metacrilato de dicitropenteniloixietilo. El monómero (g) es, con preferencia, un (met)acrilato de cicloalquilo, tal como (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo o (met)acrilato de dicitropentanilo.
- 20 Desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua, la proporción de las unidades (A) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es del 40 al 90 % en masa, preferiblemente, del 60 al 80 % en masa, con mayor preferencia, del 65 al 75 % en masa.
- Desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua, la proporción de unidades (B) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es del 2 al 20 % en masa, preferiblemente, del 5 al 15 % en masa, con mayor preferencia, de 8 al 13 % en masa.
- 30 Desde el punto de vista de la repelencia al agua y la repelencia dinámica al agua, la proporción de unidades (C) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es del 2 al 20 % en masa, preferiblemente, del 5 al 15 % en masa, con mayor preferencia, del 8 al 13 % en masa.
- Desde el punto de vista de la repelencia al agua y la repelencia dinámica al agua, la proporción de unidades (D) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es del 2 al 20 % en masa, preferiblemente, del 5 al 15 % en masa, con mayor preferencia, del 5 al 10 % en masa.
- 35 Desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua, la proporción de unidades (E) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es del 0,1 al 10 % en masa, preferiblemente, del 0,5 al 5 % en masa, con mayor preferencia del 1 al 3 % en masa.
- La proporción de unidades (F) a las unidades (A) es, a lo sumo, 10 ppm en masa, preferiblemente, 6 ppm en masa como máximo, con mayor preferencia, a lo sumo 2 ppm en masa, ya que de este modo se puede obtener una excelente repelencia al agua.
- 40 La proporción de unidades (G) a todas las unidades monoméricas (100 % en masa) es, con preferencia, del 0 al 20 % en masa, con mayor preferencia, del 0 al 10 % en masa, en particular, preferiblemente del 0 al 5 % en masa.
- La relación en masa (B)/(C) de unidades (B) a unidades (C) es, con preferencia, de 10/90 a 90/10, con mayor preferencia, de 30/70 a 70/30, en particular, preferiblemente de 40/60 a 60/40, ya que se puede obtener una excelente repelencia al agua.
- 45 Las proporciones de unidades monoméricas en el copolímero fluorado se obtienen a partir de los análisis de RMN y de los análisis elementales. En caso de que no puedan obtenerse a partir de los análisis de RMN y de los análisis elementales, pueden calcularse basándose en las cantidades cargadas de monómeros en el momento de producir el copolímero fluorado.
- 50 Desde el punto de vista de la repelencia al agua y de la repelencia dinámica al agua, el peso molecular promedio en masa (M_w , por sus siglas en inglés) del copolímero fluorado de la presente invención es, con preferencia, de al menos 20.000, en particular, preferiblemente, de al menos 30.000. Además, desde el punto de vista de las

propiedades de formación de película y la estabilidad de almacenamiento, el peso molecular promedio en masa (Mw) del copolímero fluorado de la presente invención es preferiblemente de 80.000 como máximo, en particular, preferiblemente, de a lo sumo 60.000.

5 El peso molecular promedio en número (Mn, por sus siglas en inglés) del copolímero fluorado de la presente invención es de al menos 3000, en particular, preferiblemente, de al menos 5000. Además, el peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero fluorado de la presente invención es de 10.000 como máximo, en particular, preferiblemente, de 8000 como máximo.

10 El peso molecular promedio en masa (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero fluorado son pesos moleculares calculados como poliestireno, medido por cromatografía de permeación de gel (GPC) y se medirán específicamente por el siguiente método.

15 El copolímero fluorado se disuelve en tetrahidrofurano (de aquí en adelante denominado "THF"), para obtener una solución al 0,5 % en masa, que se filtra a través de un filtro de 0,2 μm o 0,45 μm para obtener una muestra analítica. Con respecto a dicha muestra analítica, el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en masa (Mw) se miden en las siguientes condiciones. En caso de que se indiquen dos tipos de condiciones en los siguientes ámbitos, la condición indicada en primer lugar es la condición para la medición de la muestra pasada a través del filtro de 0,2 μm , y la condición indicada en segundo lugar es la condición para la medición de la muestra pasada a través del filtro de 0,45 μm .

Temperatura de medición: 23 ° C, 40 ° C

Cantidad inyectada: 0,2 μl , 40 μl

20 Velocidad de salida: 1 ml/min, 0,35 ml/min.

Eluyente: THF

25 El copolímero fluorado de la presente invención comprende las unidades (A) a (E) en relaciones específicas, en donde el contenido de unidades (F) está en una proporción específica, por lo que se puede obtener una excelente repelencia al agua, y en un artículo tratado en la superficie, las gotas de agua tienden a ser repelidas y fácilmente desplazables.

30 Como un factor por el cual se pueden obtener los efectos anteriores, se considera particularmente importante que la relación de contenido de las unidades (F) sea baja. El monómero (a) generalmente se produce mediante un método que comprende agregar etileno a $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ obtenido por una reacción de telomerización de tetrafluoroetileno (en lo sucesivo, "TFE") con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ y haciendo reaccionar adicionalmente un compuesto de ácido metacrílico allí. Además, en la reacción de telomerización anterior, se producirá $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ como un subproducto junto con el $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ deseado. Además, los $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ sin reaccionar pueden permanecer). Por lo tanto, en la solución de reacción finalmente obtenible, un monómero (f) estará contenido como un subproducto, junto con el monómero (a). Se considera que en la presente invención, el monómero (f) se elimina lo suficiente del monómero producido (a), y que se reduce la cantidad de unidades (F) contenidas en el copolímero fluorado, por lo que los efectos de los grupos R^{F} de las unidades (A) estarán bien expuestos, y es posible obtener una excelente repelencia al agua.

40 Además, aunque no necesariamente se entiende con claridad, se considera que el monómero (b) y el monómero (c), cuando se convierten en homopolímeros, son sustancialmente diferentes en la temperatura de transición vítrea (T_g) y que, al ser diferentes entre sí sus velocidades de polimerización, es probable que sean factores que permitan obtener una excelente repelencia al agua. Es decir, los monómeros (a) y (c) tienen mayores velocidades de polimerización que el monómero (b), y sitios que exhiben una excelente repelencia al agua derivada del monómero (a) y excelentes propiedades de formación de película debido al monómero (c) con baja T_g , y que los sitios que exhiben adhesividad y tenacidad derivados del monómero (b), con una baja velocidad de polimerización, se distribuyen en el copolímero, por lo que se considera que se puede obtener una excelente repelencia al agua.

45 Además, el copolímero fluorado de la presente invención no contiene unidades derivadas de un monómero que tenga un grupo R^{F} con 7 átomos de carbono o más, por lo cual puede lograrse que los contenidos (contenidos cuando la concentración del contenido sólidos es de 20 % en masa) de ácido perfluorooctanoico (PFOA), ácido perfluorooctansulfónico (PFOS) y sus precursores o análogos —de los cuales se han señalado efectos adversos para el medio ambiente— no superen el límite de detección como valor analítico de LC-MS/MS (cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem, por sus siglas en inglés) por el método descrito en el documento de patente con el número WO2009/081822, y las cargas ambientales son escasas.

50 Además, cuando el copolímero fluorado de la presente invención se almacena como una emulsión, es posible evitar una baja del pH y reducción de la coloración.

Proceso para producir el copolímero fluorado

El proceso para producir un copolímero fluorado de la presente invención comprende las siguientes etapas (I) y (II):

5 (I) una etapa de agregar etileno al $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$ obtenido por una reacción de telomerización de TFE con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$, y haciendo reaccionar adicionalmente un compuesto de ácido metacrílico, para obtener una solución de reacción que contiene el monómero (a), seguido de destilación para lograr que la relación del monómero (f) al monómero (a) en la solución de reacción sea como máximo de 10 ppm en masa,

10 (II) una etapa de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende del 40 al 90 % en masa del monómero (a) obtenido por la etapa (I) anterior, del 2 al 20 % en masa del monómero (b), del 2 al 20 % en masa del monómero (c), del 2 al 20 % en masa del monómero (d) y del 0,1 al 10 % en masa del monómero (e) en un medio acuoso, en presencia de un iniciador de polimerización, para obtener un copolímero fluorado.

Etapa (I)

15 Por ejemplo, mediante el método descrito en la patente japonesa número 4.802.544, se lleva a cabo la reacción de telomerización de TFE con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$. Por tal método, es posible controlar de un modo significativo la longitud de la cadena del telómero para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$.

20 Específicamente, se suministra una mezcla líquida uniforme, en donde la relación molar de al menos un yoduro de perfluoroalquilo —seleccionado del grupo que consiste en $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ — al TFE es de 20/1 a 200/1, a un reactor tubular desde su parte inferior y se la hace subir, durante un tiempo de retención de al menos 5 minutos mientras se mantiene el estado líquido en una condición tal que el sistema de reacción no se someta a una separación de gas/líquido, en presencia de un iniciador de radicales, y después de dejar que el TFE se consuma por la reacción de telomerización en el reactor tubular, se obtiene $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$ de la parte superior del reactor.

La relación molar del yoduro de perfluoroalquilo a TFE es, con preferencia, de 10/1 a 200/1.

La temperatura de reacción es, con preferencia, de 0 a 100 °C, con mayor preferencia, de 30 a 80 °C.

25 El iniciador de radicales puede ser uno capaz de llevar a cabo la reacción de telomerización en la fase líquida, y dependiendo de la temperatura de reacción, se puede usar un peróxido orgánico común, un compuesto azo o similar.

30 Luego, el etileno se hace reaccionar por reacción de adición al $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$ obtenido para obtener $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$. Las condiciones para la reacción de adición de etileno no tienen límites particulares y pueden emplearse las condiciones conocidas.

Con preferencia, la temperatura de reacción varía de 30 a 250 °C, con mayor preferencia, de 50 a 220 °C.

Con preferencia, la presión de reacción es, a lo sumo, de 1 MPa, con mayor preferencia, de 0,2 a 0,4 MPa.

35 La reacción de adición de etileno se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador que genere radicales. Como catalizador generador de radicales, se puede mencionar un compuesto azo, un peróxido orgánico, un catalizador metálico, un catalizador de sales metálicas o similares.

Luego, el $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ obtenido y un compuesto de ácido metacrílico se someten a una reacción de esterificación para obtener el monómero (a). Las condiciones para la reacción de esterificación no tienen límites particulares, y se pueden emplear condiciones conocidas.

40 El compuesto de ácido metacrílico puede ser, por ejemplo, una sal metálica de ácido metacrílico. La sal metálica del ácido metacrílico puede ser, por ejemplo, una sal de un metal alcalino, tal como potasio o sodio, o una sal de un metal alcalinotérreo.

Con preferencia, la temperatura de reacción varía de 160 a 220 °C, con mayor preferencia, de 70 a 190 °C.

El disolvente para la reacción puede ser, por ejemplo, alcohol terc-butílico.

La reacción de esterificación se lleva a cabo, preferiblemente, en presencia de un inhibidor de polimerización.

45 El inhibidor de la polimerización puede ser, por ejemplo, hidroquinona, p-metoxifenol, fenotiazina, cresol, terc-butilcatecol, difenilamina, una p-fenilendilamina o un compuesto N-oxilo.

50 En la reacción de telomerización, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ y otros se forman como subproductos, además del $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$ deseado, por lo cual en la solución de reacción, después de la reacción de esterificación, habrá impurezas tales como el monómero (f) y otros, además del monómero (a). Por lo tanto, la purificación se lleva a cabo mediante destilación después de la reacción de esterificación, para que la relación del monómero (f) al monómero (a) sea como máximo

de 10 ppm en masa.

5 Específicamente, se prefiere realizar una destilación mediante purificación por destilación en dos etapas, que comprende los siguientes pasos: (i-1) Un paso de eliminar un yoduro metálico por separación sólido-líquido de la solución de reacción, para obtener una solución en bruto que contiene el monómero (a) y el monómero (f). (i-2) Un paso de destilación de la solución en bruto, para separarla en un grupo de compuestos (L), con un punto de ebullición inferior al del monómero (a) y un grupo de compuestos (H) que contiene el monómero (a) y compuestos con un punto de ebullición superior al del monómero (a). (i-3) Un paso de destilación del grupo de compuestos (H), para separar el monómero (a) de los compuestos con un punto de ebullición mayor que el monómero (a).

10 El monómero (f) se separa como grupo de compuestos (L) del grupo de compuestos (H) que contiene el monómero (a) en el paso (i-2).

Como método para la separación sólido-líquido en el paso (i-1), se prefiere un método de filtración o un método de separación centrífuga. La temperatura en el momento de la separación es, con preferencia, de 20 a 60 °C, con mayor preferencia de 30 a 40 °C.

15 En el paso (i-2), la solución en bruto se introduce en una columna de destilación para separar el grupo de compuestos (L) como el producto de fondo y el grupo de compuestos (H) como el destilado. Se prefiere realizar la destilación a una temperatura que sea tan baja como sea posible, para evitar que tenga lugar una reacción de polimerización.

La destilación en el paso (i-2) se lleva a cabo, preferiblemente, a presión reducida. Con preferencia, el grado de vacío en el paso (i-2) varía de $6,67 \times 10^3$ a $66,7 \times 10^3$ Pa, con mayor preferencia, de $26,7 \times 10^3$ a $40,0 \times 10^3$ Pa.

20 Además, para evitar que se produzca una reacción de polimerización durante la destilación, se prefiere llevar a cabo la destilación mientras se suministra un gas que contiene oxígeno, el cual contiene gas oxígeno [SIC].

25 Además, la destilación se puede llevar a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización. El inhibidor de la polimerización puede ser, por ejemplo, el mismo que el mencionado para la reacción de esterificación. La cantidad del inhibidor de polimerización que se va a usar varía, con preferencia, de 0,001 a 0,05 mol, con mayor preferencia, de 0,01 a 0,03 mol, a 1 mol del monómero (a).

En el paso (i-3), el grupo de compuestos (H) se introduce en una columna de destilación, y el monómero (a) se extrae como un destilado. Con el fin de evitar que tenga lugar una reacción de polimerización, es preferible llevar a cabo la destilación a una temperatura que sea lo más baja posible.

Con preferencia, la destilación en el paso (i-3) se lleva a cabo a presión reducida.

30 Con preferencia, el grado de vacío en el paso (i-3) varía de $0,13 \times 10^3$ a $3,33 \times 10^3$ Pa, con mayor preferencia, de $0,13 \times 10^3$ a $1,33 \times 10^3$ Pa.

Además, para evitar que se produzca una reacción de polimerización durante la destilación, se prefiere llevar a cabo la destilación mientras se suministra un gas que contenga oxígeno, que contenga gas oxígeno [SIC].

35 Además, la destilación se puede llevar a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización. El inhibidor de la polimerización puede ser, por ejemplo, el mismo que el mencionado para la reacción de esterificación. Con preferencia, la cantidad del inhibidor de polimerización que se va a usar fluctúa de 0,001 a 0,05 mol, con mayor preferencia de 0,01 a 0,03 mol, a 1 mol del monómero (a).

Etapa (II)

40 Mediante el uso del destilado que contiene el monómero (a), después de la purificación en la etapa (I), en presencia de un iniciador de polimerización, en un medio acuoso que contenga agua y, según el caso, en otro medio líquido, se polimeriza una mezcla de monómeros que comprende los monómeros (a), (b), (c), (d) y (e) y, según el caso, el monómero (g), para formar un copolímero fluorado. En el destilado que contiene el monómero (a) después de la purificación en la etapa (I), el contenido del monómero (f) es, a lo sumo, de 10 ppm en masa con respecto al monómero (a) y, en consecuencia, la relación de unidades (F) a las unidades (A) en el copolímero fluorado obtenible serán a lo sumo de 10 ppm en masa.

45 Las concentraciones del monómero (a) y del monómero (f) en el destilado se miden mediante análisis cromatográfico de gases.

50 El método de polimerización puede ser, por ejemplo, una polimerización en dispersión, una polimerización en emulsión o una polimerización en suspensión, y se prefiere una polimerización en emulsión. Además, el método de polimerización puede ser polimerización de una sola vez o polimerización de múltiples etapas.

Con vistas a mejorar el rendimiento del copolímero fluorado, se prefiere emulsionar preliminarmente la mezcla que comprende los monómeros y el medio acuoso antes de la polimerización en emulsión. Por ejemplo, la mezcla que

comprende los monómeros y el medio acuoso, puede mezclarse y dispersarse mediante un aparato de agitación ultrasónica, un homomezclador o un emulsionante a alta presión.

5 El iniciador de polimerización puede ser, por ejemplo, un iniciador de polimerización térmica, un iniciador de fotopolimerización, un iniciador de polimerización por radiación, un iniciador de polimerización por radicales o un iniciador de polimerización iónico, y se prefiere un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua o soluble en aceite. Como iniciador de la polimerización por radicales, es posible utilizar un iniciador común, tal como un iniciador de la polimerización de tipo azo, un iniciador de la polimerización de tipo peróxido o un iniciador de la polimerización de tipo Redox, dependiendo de la temperatura de polimerización. Como iniciador de la polimerización por radicales, se prefiere un compuesto de tipo azo y, en caso de que la polimerización se lleve a cabo en un medio acuoso, se prefiere más una sal de un compuesto de tipo azo.

10 Como el compuesto de tipo azo y la sal de un compuesto de tipo azo, pueden mencionarse 2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo), dimetil-2,2'-azobis (2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), dihidroclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), dihidroclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]disulfuro, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]acetato, 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)2-metilpropionamida]hidrato, dihidroclorhidrato de 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidin-2-metilpropano), etc.

La cantidad de iniciador de polimerización que se añade es, con preferencia, de 0,1 a 5 partes en masa, con mayor preferencia de 0,1 a 3 partes en masa, por cada 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

Con preferencia, la temperatura de polimerización varía de 40 a 70 °C.

20 En el momento de polimerizar la mezcla de monómeros, puede usarse un modificador del peso molecular. Como modificador del peso molecular, se prefiere un compuesto aromático, un mercapto alcohol o un mercaptano, y se prefiere particularmente un alquilmercaptano.

25 El modificador del peso molecular puede ser, por ejemplo, un compuesto mercapto polifuncional, tal como mercapto etanol, n-octil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano, t-dodecilmercaptano, estearil-mercaptano, tioglicerol, dímero de α -metilestireno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, en la que Ph es un grupo fenilo), dietilenglicol bis-(3-mercaptobutirato), pentaeritritol tetrakis(3-mercaptobutirato), 2,4,6-trimercaptotriazina o 1,3,5-tris(3-mercaptobutiloxietil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H, 3H, 5H)-triona.

Con preferencia, la cantidad del modificador de peso molecular que se agrega es de 0 a 5 partes en masa, con mayor preferencia, de 0 a 2 partes en masa, por cada 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

30 Como los monómeros son polimerizables sustancialmente al 100 %, las proporciones de los monómeros (a) a (e) en la mezcla de monómeros son las mismas que las proporciones de las unidades anteriores (A) a (E), y lo mismo se aplica a las realizaciones preferidas.

Además, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un tensioactivo.

35 Con preferencia, la concentración del contenido de sólidos en la emulsión inmediatamente después de la polimerización en emulsión varía de 20 a 40 % en masa en la emulsión (100 % en masa). Aquí, la concentración de contenido de sólidos es una concentración que incluye el tensioactivo, además del copolímero fluorado. La proporción del copolímero fluorado en la emulsión (100 % en masa) inmediatamente después de la polimerización en emulsión varía, preferiblemente, del 18 al 40 % en masa.

40 La concentración del contenido de sólidos en la emulsión se calcula a partir de la masa de la emulsión, antes de calentarla, y de la masa después de secarla durante 4 horas con un horno de secado por convección a 120 ° C.

Composición repelente al agua

La composición repelente al agua de la presente invención es una composición que comprende el copolímero fluorado de la presente invención descrito anteriormente y un medio líquido como componentes esenciales y puede contener un tensioactivo y aditivos, según lo requiera el caso.

45 Con preferencia, la composición repelente al agua de la presente invención es una composición en estado líquido, tal como una solución, una emulsión o una dispersión. Con mayor preferencia, se trata de una emulsión obtenida por polimerización en emulsión o una emulsión obtenida por dilución de la misma con un medio líquido. En el caso de diluir una emulsión obtenida por polimerización en emulsión con un medio líquido, el medio líquido para dilución puede ser del mismo tipo que el medio líquido en la emulsión obtenida por polimerización en emulsión, o puede ser de un tipo diferente.

50 El copolímero fluorado de la presente invención que se usará para la composición repelente al agua de la presente invención puede ser de un tipo, o de dos tipos o más.

Medio líquido

Como medio líquido, se puede mencionar un medio acuoso o un disolvente orgánico, y se prefiere un medio acuoso. Por medio acuoso debe entenderse un medio líquido compuesto únicamente por agua, o un medio líquido que contenga como máximo 80 partes en masa de un disolvente orgánico, por cada 100 partes en masa de agua.

- 5 Como disolvente orgánico, se puede mencionar un disolvente orgánico fluorado o un disolvente orgánico no fluorado. Entre ellos, se prefiere un disolvente orgánico fluorado porque no es inflamable y porque con él se puede formar una película de recubrimiento uniforme, con una baja tensión superficial y poca irregularidad en el espesor.

10 El disolvente orgánico fluorado puede ser, por ejemplo, sea dicloropentafluoropropano (nombre comercial: AK-225, fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.) o hexafluoruro de metaxileno (mxHF, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.).

El disolvente orgánico no fluorado puede ser, por ejemplo, acetona, tolueno, tetrahidrofurano o clorobenceno.

Como disolvente orgánico, puede usarse un tipo solo, o dos tipos o más en combinación.

Tensioactivo

- 15 El tensioactivo puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de tipo hidrocarburo y un tensioactivo fluorado, y cada uno puede ser, por ejemplo, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico o un tensioactivo anfótero.

Como tensioactivo, desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, se prefiere el uso combinado de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico, o un tensioactivo anfótero, o el uso individual de un tensioactivo aniónico; se prefiere más el uso combinado de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico.

- 20 Con preferencia, el contenido de tensioactivo en la composición repelente al agua (100 % en masa) de la presente invención varía de 0 a 20 % en masa, con mayor preferencia, de 0 a 15 % en masa.

Aditivos

- 25 Los aditivos pueden ser, por ejemplo, un agente penetrante, un agente antiespumante, un absorbente de agua, un agente anti-estática, un polímero anti-estática, un agente de protección contra arrugas, un agente de texturización, un agente para facilitar la formación de una película, un polímero soluble en agua (tal como poliácridamida o alcohol polivinílico), un agente termofraguante (como una resina de melamina, una resina de uretano, un compuesto que contiene un anillo de triazina o un compuesto de isocianato), un agente de curado epoxi (como dihidracida de ácido isoftálico, dihidracida de ácido adípico, dihidrazida del ácido sebácico, hidrazida dodecan-diácida, 1,6-hexametilen bis(N,N-dimetilsemicarbazida), 1,1,1'-tetrametil-4,4'-(metilen-di-p-fenileno)disemicarbazida o espiroglicol), un catalizador termofraguante, un catalizador de reticulación (como un ácido orgánico o cloruro de amonio), una resina sintética, un estabilizador de fibra, partículas inorgánicas finas, etc.
- 30

- Además, la composición repelente al agua de la presente invención puede contener, según lo requiera el caso, un polímero capaz de proporcionar repelencia al agua o repelencia al aceite —una de ellas o ambas— (por ejemplo, un repelente al agua comercial, un repelente al aceite comercial, un repelente al agua y al aceite comercial, un agente SR [*stain release*, para remover la suciedad] comercial, etc.), un compuesto repelente al agua que no tenga un átomo de flúor, o similar.
- 35

El compuesto repelente al agua que no tiene un átomo de flúor puede ser, por ejemplo, un compuesto de parafina, un compuesto de amida alifática, un compuesto de alquiletilenurea o un compuesto de silicona.

- 40 La concentración de contenido de sólidos en la composición repelente al agua de la presente invención en el momento en que se va a usar para el tratamiento repelente al agua, es, con preferencia, de 0,2 a 5 % en masa, con mayor preferencia, de 0,6 a 2 % en masa. Cuando la concentración del contenido de sólidos alcanza al menos el valor límite inferior anterior, se puede obtener una excelente repelencia al agua. Cuando la concentración del contenido de sólidos alcanza a lo sumo el valor límite superior anterior, se puede obtener una excelente repelencia al agua y una repelencia dinámica al agua. La concentración del contenido de sólidos en la composición repelente al agua de la presente invención durante el período posterior a la polimerización de la emulsión hasta el tratamiento repelente al agua, puede ser la concentración del contenido de sólidos en la emulsión obtenida mediante la polimerización en emulsión anterior y, en tal caso, puede diluirse con un medio líquido y luego usarse para el tratamiento repelente al agua.
- 45

- La concentración del contenido de sólidos en la composición repelente al agua se calcula a partir de la masa de la composición repelente al agua antes del calentamiento y de la masa después de secarla durante 4 horas, con un horno de secado por convección de 120 °C.
- 50

La composición repelente al agua de la presente invención, tal como se la ha descrito anteriormente, contiene el copolímero fluorado de la presente invención, que comprende las unidades (A) a (E) en relaciones específicas, y en

donde el contenido de las unidades (F) es a lo sumo una relación específico, por lo que es posible impartir una excelente repelencia al agua a un artículo. Además, en la composición repelente al agua de la presente invención, el copolímero fluorado de la presente invención no contiene unidades derivadas de un monómero que tenga un grupo R^F con 7 átomos de carbono o más, por lo que la carga para el medio ambiente es escasa.

5 Artículo

El artículo de la presente invención es uno que tiene una superficie tratada con la composición repelente al agua de la presente invención.

10 El artículo que se va a tratar puede ser, por ejemplo, una tela, fibras (como fibras naturales, fibras sintéticas o fibras mezcladas), diversos productos de fibra (como ropa), una tela no tejida, una película de resina, papel, cuero, productos metálicos, materiales de piedra, productos de cemento, productos de yeso o productos de vidrio. Con preferencia, el artículo es un artículo en forma de lámina porosa, tal como una tela, una tela no tejida, una película de resina porosa, papel o cuero, y se prefiere particularmente una tela.

15 El método de tratamiento puede ser, por ejemplo, un método para aplicar la composición repelente al agua a un artículo mediante un método de recubrimiento conocido, seguido por secado, o un método de inmersión de un artículo en la composición repelente al agua, seguido por secado.

Después del tratamiento con la composición repelente al agua de la presente invención, el artículo de la presente invención puede someterse, además, a un acabado anti-estática, un acabado suavizante, un acabado antibacteriano, un acabado desodorante, un acabado impermeable, etc.

20 El acabado impermeable puede ser un procesamiento para impartir una película impermeable al agua. La película impermeable al agua puede ser, por ejemplo, una película porosa, que puede obtenerse a partir de una resina de uretano o de una resina acrílica, una película no porosa, que puede obtenerse a partir de una resina de uretano o de una resina acrílica, una película de politetrafluoroetileno o una película impermeable al agua pero permeable a la humedad, hecha de una combinación de los mismos.

Ejemplos

25 Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se restringe por la siguiente descripción. Los ejemplos 1 a 12 son ejemplos de producción; los ejemplos 13 a 16 son ejemplos de trabajo de la presente invención y el ejemplo 17 a 25 son ejemplos comparativos.

Métodos de evaluación

Repelencia al agua (humedecimiento)

30 Con respecto a los paños de prueba P y a los paños de prueba Q, en los ejemplos 13 a 24, la repelencia al agua (humedecimiento) se evaluó de acuerdo con la prueba de pulverización de la norma JIS L1092-1992. La repelencia al agua (humedecimiento) estuvo representada por cinco grados: 1 a 5. Cuanto más alto es el grado, mejor es la repelencia al agua (humedecimiento).

35 Una calificación con el símbolo + (-) representa que, en comparación con la característica estándar de esa calificación, la característica es ligeramente superior (inferior). Además, por ejemplo, "4-5" representa que la característica es intermedia entre "4" y "5", y otras características intermedias se representan de manera similar. Lo mismo se aplica a la evaluación de la repelencia al agua (repelente).

Repelencia al agua (condición de repelente)

40 Con respecto a los paños de prueba P y a los paños de prueba Q en los ejemplos 13 a 24, la rodadura o el flujo de gotitas de agua se evaluó como repelencia al agua (condición de repelente), según el mismo método que la prueba de pulverización de la norma JIS L1092-1992. La repelencia al agua (condición de repelente) estuvo representada por cinco grados: 1 a 5. Cuanto mayor es el grado, mejor es la repelencia al agua (condición de repelente).

Medida del ángulo de avance y del ángulo de flecha.

45 En un paño de prueba Q4 en los ejemplos 13, 16, 18, 19, 21 o 22, se dejaron caer 0,5 µl de agua, y el paño de prueba Q4 se inclinó a un ángulo de inclinación de 45°, por lo que se midieron el ángulo de avance de la gotita de agua (el ángulo de contacto en la parte inferior de la gotita de agua) y el ángulo de flecha (el ángulo de contacto en la parte superior, de la gotita de agua). El ángulo de avance y el ángulo de flecha son valores promedio de los ángulos respectivos medidos con respecto a cinco paños de prueba Q4. La temperatura para la medición era de 20 a 25 °C.

50 Medición del pH

A una temperatura de 20 °C, se midió el pH de la emulsión del copolímero fluorado en los ejemplos 4, 9, 10 o 25,

utilizando un medidor de pH HORIBA D-54, y luego, la emulsión se mantuvo en un horno a 45 °C, y luego de transcurridos 15 días y 30 días, se volvió a medir el pH, a una temperatura de 20 °C.

Medición de los valores de color

- 5 Se midieron los valores de color ($L^*/a^*/b^*$) de la emulsión del copolímero fluorado en los ejemplos 4, 9, 10 o 25, y luego, la emulsión se mantuvo en un horno a 45 °C, y luego de transcurridos 15 días y 30 días, los valores de color ($L^*/a^*/b^*$) se volvieron a medir. Los valores de color ($L^*/a^*/b^*$) se midieron de acuerdo con la norma JIS Z8759, usando un medidor de cromaticidad (MINOLTA CR-300), fabricado por Konica Minolta Inc.).

Abreviaturas

Monómero (a)

- 10 C6FMA: $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$

Monómero (b)

VCl: cloruro de vinilo

Monómero (c)

VdCl: cloruro de vinilideno

- 15 Monómero (d)

VA: acrilato de behenilo

StA: acrilato de estearilo

Monómero (e)

MOI-BP: Karenz MOI-BP (marca registrada) (monómero de isocianato bloqueado, fabricado por Showa Denko KK)

- 20 N-MAM: N-metilol acrilamida

Monómero (f)

CnFMA: $F(CF_2)_nCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ (en donde n es un número entero de 1 a 5)

Monómero (g)

IB-X: metacrilato de isobornilo

- 25 Ejemplo 1

- 30 En un recipiente de vidrio, se colocaron: 184,2 g de C6FMA, como monómero (a); 15,4 g de StA, como monómero (d); 5,1 g de MOI-BP como monómero (e); 5,12 g de Emulgen 430 como tensioactivo; 2,56 g de Surfynol 465, como tensioactivo; 2,56 g de Pronon-204, como tensioactivo; 2,56 g de Arquad 18, como tensioactivo; 1,28 g de Arquad C como tensioactivo y un líquido en mezcla, que contenía 378,9 g de agua y 76,8 g de dipropilenglicol, como medio acuoso. Todo esto se calentó a 65 °C, durante 40 minutos y luego se mezcló usando un mezclador (HIGH-10 FLEX DISPENSER HG-92, fabricado por SMT Co., LTD), para obtener una emulsión preliminar. Mientras se mantenía a 50 °C, la emulsión preliminar obtenida se trató a una presión emulsionante de 40 MPa durante 1 pasada, por medio de un emulsionante de alta presión (LAB60, fabricado por Gorlin), para obtener una emulsión. El C6FMA se obtuvo mediante purificación por destilación en dos etapas, en donde C6FMA se separó como producto de fondo y luego se extrajo como un destilado. La relación de CnFMA a C6FMA en la emulsión era de 6 ppm en masa.

- 40 La emulsión obtenida se colocó en un reactor de acero inoxidable y se enfrió a 10 °C; se añadieron 25,6 g de VdCl como monómero (c); se incorporaron 1,28 g de acetato de VA-061, como iniciador de la polimerización, seguido de la sustitución de la fase gaseosa por nitrógeno; el VCl se inyectó como monómero (b), y se llevó a cabo una reacción de polimerización a 60 °C durante 10 horas, para obtener una emulsión de copolímero fluorado (X-1) (concentración de contenido de sólidos: 35 % en masa). El VCl se inyectó en una cantidad total de 25,6 g.

Las relaciones (% en masa) de las unidades monoméricas respectivas se muestran en la tabla 1. Las relaciones de las unidades respectivas se calcularon a partir de las cantidades cargadas durante la producción.

Ejemplos 2 a 12

- 45 Las emulsiones de los copolímeros fluorados (X-2) a (X-4) y las emulsiones de los copolímeros fluorados (Y-1) a (Y-8) se obtuvieron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que las cantidades cargadas de los monómeros

respectivos se modificaron de modo que las relaciones (% en masa) de las unidades monoméricas respectivas se convirtieran en las relaciones que se muestran en la tabla 1. Las cantidades cargadas de CnFMA en los ejemplos 11 y 12 se ajustaron utilizando $F(CF_2)_4CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$.

Tabla 1

Unidades: % en masa													
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Copolímero fluorado		X-1	X-2	X-3	X-4	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8
Unidades (A)	C6FMA	72	72	72	71	18	70	72	72	71	71	64,8	50,4
Unidades (F)	CnFMA											7,2	21,6
Unidades (B)	VCl	10	10	10	10	21	20				20	10	10
Unidades (C)	VdCl	10	10	10	10			20	20	20		10	10
Unidades (D)	StA	6	7			50,5	8	6	7			7	7
	VA			7	5	10			5	5			
Unidades (G)	IB-X				3				3	3			
Unidades (E)	MOI-BP	2					2	2					
	N-MAM		1	1	1	0,5			1	1	1	1	1

5

Ejemplo 13

La emulsión del copolímero fluorado (X-1) se diluyó con agua, para obtener una composición repelente al agua, con una concentración de contenido de sólidos de 0,6 % en masa. Un paño de prueba P, fabricado en poliéster muy fino (tereftalato de polietileno), del tipo lana, y un paño de prueba Q, fabricado en tafeta de nylon de alta densidad, se sumergieron en la composición repelente al agua obtenida, y luego se escurrieron para que la absorción de la humedad fuera del 65 % en masa y del 57 % en masa, respectivamente. Luego, se calentaron y se secaron a 170 °C durante 60 segundos, para obtener un paño de prueba P1 y un paño de prueba Q1.

10

Además, en el mismo método que se describió con anterioridad, se obtuvieron un paño de prueba P2 y un paño de prueba Q2, ajustando la concentración del contenido de sólidos de la composición repelente al agua, para que fuera del 1,0 % en masa, y se obtuvieron un paño de prueba P3 y un paño de prueba Q3, ajustando la concentración del contenido de sólidos para que fuera del 1,5 % en masa; asimismo, se obtuvo un paño de prueba Q4, ajustando la concentración del contenido de sólidos para que fuera del 3,0 % en masa.

15

Ejemplo 14 a 24

Se obtuvieron los paños de prueba, P1 a P3 y los paños de prueba Q1 a Q4, del mismo modo que se explicó en el ejemplo 13, excepto que el copolímero fluorado a utilizar se modificó tal como se muestra en la tabla 2.

20

Los resultados de la evaluación (calificaciones) de los ejemplos 13 a 24 se muestran en la tabla 2. Además, con respecto a los paños de prueba Q4 de los ejemplos 13, 16, 18, 19, 21 y 22, los resultados medidos del ángulo de avance y del ángulo de flecha de una gotita de agua se muestran en la tabla 3.

Tabla 2

			Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	
Copolímero fluorado			X-1	X-2	X-3	X-4	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8	
Repelencia al agua (humedecimiento)	Paño de prueba P (PE de tipo lana)	P1 (0,6 % en masa)	2+	2	2+	2+	1	1+	2	2	2-	2	1	1	
		P2 (1,0 % en masa)	3+	3	3+	3+	3-	3	3-	3-	3	3	3-	3-	
		P3 (1,5 % en masa)	4+	4+	5	4+	4-	4	4-	4+	4	4+	4	4	4-
	Paño de prueba Q (tafeta de nylon)	Q1 (0,6 % en masa)	3	3-	3-	3-	1	2+	2	3-	3-	2+	2	2	
		Q2 (1,0 % en masa)	5-	5-	5	5	2	5-	5-	5-	5-	5-	5-	5-	4-
		Q3 (1,5 % en masa)	5	5	5	5	3+	5-	5	5	5	5	5	5-	4+
Repelencia al agua (condición de repelente)	Paño de prueba P (PE de tipo lana)	P1 (0,6 % en masa)	3-4	3	3	3-4	2	2-3	3	3	3	3	2	2	
		P2 (1,0 % en masa)	5	4-5	5	5	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	3-4	
		P3 (1,5 % en masa)	5	5	5	5	4-5	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Paño de prueba Q (tafeta de nylon)	Q1 (0,6 % en masa)	3-4	2-3	3	3	1	3	2	2-3	2	1	2	2	
		Q2 (1,0 % en masa)	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	3-4	4	4	4	4	4	4	3-4
		Q3 (1,5 % en masa)	5	5	5	5	3	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4	4	4

Tabla 3

			Ej. 13	Ej. 16	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 21	Ej. 22
Copolímero fluorado			X-1	X-4	Y-2	Y-3	Y-5	Y-6
Paño de prueba Q (tafeta de nylon)	Q4 (3,0 % en masa)	Ángulo de avance [°]	150,7	151,8	147,9	147,2	146,6	146,7
		Ángulo de flecha [°]	121,7	121,6	117,9	121,4	119,8	117,5

- 5 Como se muestra en la tabla 2, mediante las composiciones repelentes al agua indicadas en los ejemplos 13 a 16 de la presente invención, se les impartió a los artículos una excelente repelencia al agua, en comparación con las composiciones repelentes al agua presentadas en los ejemplos 17 a 22 que no tienen unidades (B) ni unidades (C) y en los ejemplos 23 y 24, en donde la proporción de unidades (F) fue alta. Se confirmó que, en particular, los artículos tratados mediante las composiciones repelentes al agua presentadas en los ejemplos 13 a 16 son excelentes en la repelencia al agua (condición de repelentes), lo cual se considera un punto débil en caso en que el número de átomos de carbono en el grupo R^F sea de casi 6.

Además, con los paños de prueba Q4 tratados con las composiciones repelentes al agua de los ejemplos 13 y 16 de la presente invención, el ángulo de avance y el ángulo de flecha eran grandes, y la repelencia al agua era excelente, en comparación con los paños de prueba Q4 tratadas por las composiciones repelentes al agua presentadas en los ejemplos 18, 19, 21 y 22, que no tienen unidades (B) ni unidades (C).

Ejemplo 25

La emulsión del copolímero fluorado (Y-5) obtenida en el ejemplo 9 y la emulsión del copolímero fluorado (Y-6) obtenida en el ejemplo 10 se mezclaron en una proporción de 1:1, para obtener una emulsión que contenía el copolímero fluorado (Y-5) y el copolímero fluorado (Y-6) en cantidades equivalentes.

- 5 Con respecto a las emulsiones de los copolímeros fluorados presentados en los ejemplos 4, 9, 10 y 25, se midieron los cambios en el pH y los valores de color, y los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

		Ejemplo 4	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 25
		X-4	Y-5	Y-6	X-5/Y-6
pH (concentración de iones hidrógeno $\times 10^{-2}$ [mol/l])	Inicial	2,47 (0,339)	1,87(1,349)	3,10(0,078)	2,14 (0,724)
	Después de 15 días	2,22(0,603)	1,63 (2,344)	2,55 (0,282)	1,89 (1,288)
	Después de 30 días	2,10(0,794)	1,59(2,570)	2,35 (0,407)	1,82(1,514)
	Diferencia entre el inicio y pasados los 30 días	0,36 (0,437)	0,28 (1,221)	0,72 (0,330)	0,32(0,789)
Valores de color (L*/a*/b*)	Inicial	76,4/-0,7/1,3	67,5/5,5/19,2	75,6/0,5/-3,5	70,0/3,3/14,2
	Después de 15 días	73,1/0/6,6	62,1/8,3/19,7	75,3/0,4/-1,7	66,1/5,9/15,6
	Después de 30 días	74,9/0,8/8,8	62,1/9,0/20,6	76,9/0,4/-0,8	67,1/6,5/16,3

- 10 Como se muestra en la tabla 4, en la emulsión del copolímero fluorado (X-4) de la presente invención que se observa en el ejemplo 4, se evitó un aumento de la concentración de iones de hidrógeno, y se evitó que el color cambiara y se incrementara el tinte rojizo, en comparación con la emulsión del copolímero fluorado (Y-5) del ejemplo 9, que tenía unidades (C) sin tener unidades (B). Cuando se evita un aumento de la concentración de iones de hidrógeno, es posible impedir la corrosión de un aparato, etc. en el momento del procesamiento de un artículo, gracias a la composición repelente al agua. Además, cuando se evita que cambie el color, impidiendo que aumente el tinte rojizo —incluso en caso de que un paño de color claro que deba procesarse se trate con la composición repelente al agua— no se produce una coloración atribuible a la composición repelente al agua.

- 15 En la emulsión del copolímero fluorado (Y-6) del ejemplo 10, que tienen unidades (B) sin unidades (C), no se observa un aumento sustancial de la concentración de iones de hidrógeno y no se observa un cambio de color sustancial que intensifique el tinte rojizo. Por lo tanto, el aumento de la concentración de iones de hidrógeno y el cambio de color intensificando el tono rojizo se consideran consecuencia de un factor que hace que en las unidades (C) (unidades de cloruro de vinilideno), se separe un átomo de cloro junto con un átomo de hidrógeno adyacente como cloruro de hidrógeno, para formar un doble enlace conjugado.

- 20 Además, en el ejemplo 25 donde se mezclaron la emulsión del copolímero fluorado (Y-5) y la emulsión del copolímero fluorado (Y-6), en comparación con el ejemplo 4, no se observó ningún efecto para evitar el aumento de la concentración de iones de hidrógeno y no se observó ningún efecto para evitar el cambio de color. A partir de esto, se considera que en el copolímero fluorado de la presente invención que contiene unidades (B) y unidades (C) al mismo tiempo, las unidades (B) y las unidades (C) están dispuestas en parte de modo que sean adyacentes entre sí, de manera que en tales partes, se evite que los átomos de cloro en las unidades (C) (unidades de cloruro de vinilideno) se desprendan como cloruro de hidrógeno, por lo que se pueden obtener los efectos preventivos mencionados anteriormente.

Aplicabilidad industrial

El copolímero fluorado de la presente invención es útil como un componente repelente al agua en una composición repelente al agua destinada al tratamiento repelente del agua de telas, fibras, diversos productos de fibra (ropa), telas no tejidas, películas de resina, papel, cueros, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero fluorado que comprende del 40 al 90 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (a), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (b), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (c), del 2 al 20 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (d) y del 0,1 al 10 % en masa de unidades derivadas del siguiente monómero (e), en donde la relación de las unidades derivadas del siguiente monómero (f) a las unidades derivadas del monómero (a) es a lo sumo de 10 ppm en masa:
- Monómero (a): $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$,
- Monómero (b): cloruro de vinilo,
- Monómero (c): cloruro de vinilideno,
- 10 Monómero (d): un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C_{12-30} ,
- Monómero (e): un monómero que no tiene grupo fluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable,
- Monómero (f): $F(CF_2)_nCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, en donde n es un número entero de de 1 a 5.
- 15 2. El copolímero fluorado según la reivindicación 1, en el que la relación en masa de las unidades derivadas del monómero (b) a las unidades derivadas del monómero (c) (es decir, las unidades derivadas del monómero (b)/ las unidades derivadas del monómero (c)) son de 10/90 a 90/10.
3. El copolímero fluorado según la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero (d) es un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C_{22-30} .
4. El copolímero fluorado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero (e) es un (met)acrilato que tiene un grupo funcional reticulable, una acrilamida que tiene un grupo funcional reticulable, un vinil-éter que tiene un grupo funcional reticulable o un vinil-éster que tiene un grupo funcional reticulable.
- 20 5. El copolímero fluorado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el grupo funcional reticulable del monómero (e) es un grupo hidroxí, un grupo isocianato bloqueado, un grupo N-hidroximetilamido o un grupo amino.
- 25 6. El copolímero fluorado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero (e) es un (met)acrilato que tiene un grupo isocianato bloqueado, un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxí o una N-metilolacrilamida.
7. El copolímero fluorado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero (e) es un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo o un aducto de 2-butanona oxima de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo.
- 30 8. El copolímero fluorado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene, además, unidades derivadas de un monómero (g) distinto de los monómeros (a) a (f).
9. El copolímero fluorado según la reivindicación 8, en el que el monómero (g) es un cicloalquil(met)acrilato.
10. Un proceso para producir un copolímero fluorado que comprende las siguientes etapas (I) y (II):
- 35 (I) una etapa de agregar etileno a $CF_3(CF_2)_5I$ obtenido por una reacción de telomerización del tetrafluoroetieno con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en CF_3CF_2I y $CF_3(CF_2)_3I$, y al hacer reaccionar adicionalmente un compuesto de ácido metacrílico con el mismo, para obtener una solución de reacción que contenga el siguiente monómero (a), seguido de destilación para lograr que la proporción del siguiente monómero (f) al monómero (a) en la solución de reacción sea como máximo de 10 ppm en masa,
- 40 (II) una etapa de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende del 40 al 90 % en masa del monómero (a) obtenido por el paso anterior (I), del 2 al 20 % en masa del siguiente monómero (b), del 2 al 20 % en masa del siguiente monómero (c), del 2 al 20 % en masa del siguiente monómero (d) y del 0,1 al 10 % en masa del siguiente monómero (e), en un medio acuoso, en presencia de un iniciador de polimerización, para obtener un copolímero fluorado:
- Monómero (a): $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$,
- 45 Monómero (b): cloruro de vinilo,
- Monómero (c): cloruro de vinilideno,
- Monómero (d): un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C_{12-30} ,

Monómero (e): un monómero que no tiene grupo fluoroalquilo y que tiene un grupo funcional reticulable,

Monómero (f): $F(CF_2)_nCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, en donde n es un número entero de 1 a 5.

11. Una composición repelente al agua que comprende el copolímero fluorado, según se lo define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y un medio líquido.

5 12. La composición repelente al agua según la reivindicación 11, en la que la composición repelente al agua contiene el copolímero fluorado emulsionado en un medio acuoso.

13. Un artículo que tiene una superficie tratada con la composición repelente al agua, según se define como en la reivindicación 11 o 12.