

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 548**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C09D 133/16 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014** **PCT/JP2014/065496**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014** **WO14200029**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014** **E 14811439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020** **EP 3009488**

54 Título: **Composición de agente repelente al agua y repelente al aceite, método para producir la composición de agente repelente al agua y repelente al aceite, y artículo**

30 Prioridad:

14.06.2013 JP 2013125507

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUGIYAMA, KAZUNORI;
KANEKO, KYOICHI y
MASUDA, SHO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 835 548 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 de agente repelente al agua y repelente al aceite, método para producir la composición de agente repelente al agua y repelente al aceite, y artículo

5 La presente invención se refiere a una composición repelente al agua/aceite, un método para su producción y un artículo tratado con la composición repelente al agua/aceite.

Como método para comunicar repelencia al agua/aceite y una propiedad a prueba de manchas a la superficie de un producto de fibra, etc., se conoce un método para tratar un artículo con una composición repelente al agua/aceite compuesta de una emulsión que tiene un copolímero fluorado que tiene un grupo polifluoroalquilo (denominado en lo sucesivo grupo R^f) disperso en un medio acuoso.

10 Como método para tratar una fibra con una composición repelente al agua/aceite, se emplea generalmente el método de Inmersión-Presión. Es decir, es un método en el que una tela de forma abierta (tela cruda) se sumerge en un baño de tratamiento y luego se exprime con un rodillo, seguido de llevar a cabo una etapa de secado a temperatura ambiente o por calentamiento y una etapa de adherencia para preparar una tela tratada.

15 Como fenómeno que perjudica la productividad de un tratamiento repelente al agua/aceite en un tejido, a veces ocurre que las partículas de emulsión en un agente repelente al agua/aceite se rompen por impacto mecánico en un baño de tratamiento o por impurezas aniónicas derivadas de un tejido, y se agregan para ser partículas gruesas (denominadas en lo sucesivo "escoria"). Tales partículas gruesas son llevadas a un rodillo exprimidor por la tela que se está tratando y depositadas sobre el rodillo exprimidor (denominadas en lo sucesivo "pegotes"). Si se deposita escoria en un rodillo exprimidor, la escoria se transfiere a la tela tratada, lo que a veces puede dar como resultado manchas en la tela o un
20 tratamiento irregular en la tela tratada. Además, para limpiar la escoria depositada en el rodillo exprimidor, se interrumpe la etapa de tratamiento y, por lo tanto, se reduce la productividad.

Además, en los últimos años, la acumulación biológica de grupos R^f que tienen al menos 8 átomos de carbono, por ejemplo, ácido pentafluorooctanosulfónico, es problemática, y se ha propuesto una composición repelente al agua/aceite que tiene un grupo R^f que tiene como máximo 6 átomos de carbono (documento de patente 1). Sin embargo, en el caso de una composición repelente al agua/aceite que comprende un copolímero que tiene un grupo R^f que tiene como máximo 6 átomos de carbono, la frecuencia con la que se forma la escoria es alta, ya que la cristalinidad del grupo R^f en una cadena lateral es baja. Como resultado, pueden producirse pegotes. Además, se forma una escoria que tiene una fuerte adherencia, ya que la cristalinidad es baja. Como resultado, un rodillo exprimidor se vuelve muy pegajoso y, por lo tanto, es necesario gastar mano de obra para su limpieza.
25

30 Para superar el problema anterior, se ha propuesto un agente repelente al agua/aceite que tiene una excelente estabilidad frente a las impurezas (documento de patente 2). Sin embargo, en la práctica, el baño de tratamiento sobrante después de exprimir con un rodillo exprimidor se reutiliza y, por lo tanto, es difícil suprimir completamente la aparición de escoria. Por lo tanto, la escoria aumenta gradualmente y finalmente se producen pegotes. Los documentos de patente 3-6 describen composiciones repelentes al agua/aceite que comprenden un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, un copolímero fluorado y un medio que contiene agua.
35

Documento de patente 1: JP-A-2010-501656

Documento de patente 2: JP-A-9-118877

Documento de patente 3: WO2009/154126

Documento de patente 4: EP2439249

40 Documento de patente 5: JP2011201981

Documento de patente 6: JP200921537

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición repelente al agua/aceite que sea excelente en estabilidad como baño de tratamiento y repelencia al agua, por lo que rara vez se forme escoria que tenga una adherencia alta, y la capacidad de eliminación de los pegotes sea excelente, proporcionar su procedimiento de
45 producción y proporcionar un artículo cuya superficie se trate con la composición repelente al agua/aceite, por lo que se supriman las manchas.

Como resultado de un estudio extenso, los presentes inventores han descubierto que el objeto anterior se puede lograr mediante una composición repelente al agua/aceite que contiene un tensioactivo no iónico específico.

50 La presente invención proporciona una composición repelente al agua/aceite, su método de producción y un artículo cuya superficie se trata con la composición repelente al agua/aceite, que tienen las construcciones [1] a [10].

[1] Una composición repelente al agua/aceite que comprende un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, un copolímero fluorado y un medio que contiene agua, en donde el tensioactivo no iónico es al

menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo, aducto de polioxietileno y 40 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo, y en donde el copolímero fluorado tiene unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b):

5 monómero (a): representado por $(Z-Y)_nX$, en donde

Z: un grupo polifluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O(CF_2CF(CF_3)O)_dCF(CF_3)-$ (m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4),

Y: un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,

n: 1 o 2; y

10 X: un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCH=CH_2$, $-OCH_2-$, $\phi-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $=CH(CH_2)_qCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qOCOCH=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$

en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno y q es un número entero de 0 a 4

15 monómero (b): un acrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono o un metacrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono.

[2] La composición repelente al agua/aceite según el punto [1] anterior, en donde el contenido de tensioactivo no iónico es de 0,1 a 10% en masa, por 100% en masa del copolímero fluorado.

20 [3] La composición repelente al agua/aceite según los puntos [1] o [2] anteriores, en donde el tensioactivo no iónico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo.

[4] La composición repelente al agua/aceite según uno cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriores, que contiene además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C.

25 [5] La composición repelente al agua/aceite según uno cualquiera de los puntos [1] a [4] anteriores, en donde en el medio que contiene agua, el copolímero fluorado forma una emulsión de copolímero fluorado con al menos una parte del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, y la emulsión de copolímero fluorado tiene un tamaño medio de partícula de 5 nm a 300 nm, en donde el tamaño medio de partícula hace referencia al tamaño de partícula hidrodinámico medido mediante un método de dispersión dinámica de luz.

30 [6] Un método para producir una composición repelente al agua/aceite, que comprende una etapa (1) de adición de monómeros que contienen un monómero fluorado y un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C en un medio que contiene agua, seguido de polimerización en emulsión para obtener una emulsión de copolímero fluorado, y una etapa (2) de preparación de una composición repelente al agua/aceite utilizando la emulsión de copolímero fluorado obtenida en la etapa (1), en donde el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo, aducto de polioxietileno y 40 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo, y en donde los monómeros que contienen el monómero fluorado contienen el siguiente monómero (a) y el siguiente monómero (b):

monómero (a): representado por $(Z-Y)_nX$, en donde

Z: un grupo polifluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O(CF_2CF(CF_3)O)_dCF(CF_3)-$ (m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4),

40 Y: un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,

n: 1 o 2; y

X: un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCH=CH_2$, $-OCH_2-$, $\phi-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $=CH(CH_2)_qCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qOCOCH=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$

45 en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y ϕ es un grupo fenileno, y q es un número entero de 0 a 4

monómero (b): un acrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono o un metacrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono.

50 [7] El método para producir una composición repelente al agua/aceite según el punto [6] anterior, en donde la cantidad del tensioactivo no iónico a añadir es de 0,1 a 10% en masa por 100% en masa de los monómeros que

contienen un monómero fluorado.

[8] El método para producir una composición repelente al agua/aceite según los puntos [6] o [7] anteriores, en donde el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo.

5 [9] El método para producir una composición repelente al agua/aceite según uno cualquiera de los puntos [6] a [8] anteriores, en donde la etapa (1) contiene además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión menor que 50°C.

10 [10] Un artículo cuya superficie inferior se trata con la composición repelente al agua/aceite definida en uno cualquiera de los puntos [1] a [5] anteriores y que tiene una película de revestimiento del copolímero fluorado en la superficie.

La composición repelente al agua/aceite de la presente invención es excelente en estabilidad como baño de tratamiento y excelente en repelencia al agua, por lo que rara vez se forma escoria que tenga una adherencia alta, y la capacidad de eliminación de los pegotes es excelente.

15 Según el método para producir una composición repelente al agua/aceite de la presente invención, es posible producir una composición repelente al agua/aceite que sea excelente en estabilidad y repelencia al agua por lo que la aparición de escoria que tenga una adherencia alta en el momento de tratar un artículo es baja, y la capacidad de eliminación de los pegotes es excelente.

Además, en el caso de un artículo cuya superficie se trata con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, las manchas en el momento de tratar la superficie se suprimen.

20 <Composición repelente al agua/aceite>

La composición repelente al agua/aceite de la presente invención comprende un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, un copolímero fluorado y un medio que contiene agua.

En la presente invención, el tensioactivo no iónico es un tensioactivo que es no iónico.

25 El punto de fusión del tensioactivo no iónico es una temperatura medida como temperatura máxima de disolución, cuando el tensioactivo no iónico se analiza utilizando una calorimetría de barrido diferencial por el método de acuerdo con JIS K7121-1987.

30 En la presente invención, utilizando un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de al menos 50°C, se puede suprimir la adherencia de la escoria que se va a formar, se puede evitar que la escoria se adhiera a un rodillo, etc., y se puede mejorar la capacidad de liberación de un rodillo exprimidor, etc., por lo que se mejora la capacidad de eliminación de los pegotes. Además, utilizando un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 70°C como máximo, se puede suprimir la recristalización del tensioactivo no iónico en el momento de la polimerización en emulsión, y se puede suprimir el deterioro de la estabilidad de polimerización. Además, utilizando el tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 70°C como máximo, se hace que un copolímero fluorado exista de manera estable en un medio.

35 El punto de fusión del tensioactivo no iónico es preferiblemente de 50 a 60°C, y desde el punto de vista de la eficiencia de manipulación, el punto de fusión es más preferiblemente de 50 a 55°C.

40 El contenido del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C es preferiblemente de 0,1% en masa a 10% en masa, más preferiblemente de 0,5% en masa a 7% en masa, de manera particularmente preferible de 1% en masa a 5% en masa, por 100% en masa del copolímero fluorado a contener. Cuando el contenido es al menos 0,1% en masa, la formación de escoria que tiene una alta adherencia puede suprimirse aún más, y cuando el contenido es como máximo 10% en masa, un artículo que se va a tratar con el agente repelente al agua/aceite es excelente en repelencia al agua.

45 Como tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C, desde el punto de vista de la relación entre la longitud de una cadena de alquilo y la cristalinidad, se utiliza un tensioactivo no iónico que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 18 átomos de carbono.

50 El tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C puede ser, por ejemplo, EMAX640 (nombre comercial, fabricado por NIHON EMULSION Co., Ltd.) que es un aducto de polioxietileno y 40 moles de estearilo, EMULGEN 350 (nombre comercial, fabricado por Kao Corporation) y BLAUNON SR-750 (nombre comercial, fabricado por Aoki Oil Industrial Co., Ltd.) que son aductos de polioxietileno y 50 moles de estearilo, o NIKKOL BB30 (nombre comercial, fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd.) y EMAX BHA-30 (nombre comercial, fabricado por NIHON EMULSION Co., Ltd.) que son aductos de polioxietileno y 30 moles de behenilo.

Desde el punto de vista de la eficiencia de manipulación en el momento de la polimerización y la estabilidad de una dispersión después de la polimerización, EMULGEN 350 (nombre comercial, fabricado por Kao Corporation) que es

un aducto de polioxietileno y 50 mol de estearilo, y EMALOX BHA-30 (nombre comercial, fabricado por NIHON EMULSION Co., Ltd.) y NIKKOL BB30 (nombre comercial, fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd.) que son aductos de polioxietileno y 30 moles de behenilo, son particularmente preferidos.

En la presente invención, el copolímero fluorado es un copolímero que contiene flúor.

- 5 El copolímero fluorado tiene unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b), por lo que se puede comunicar a un artículo una excelente repelencia al agua/aceite.

[Monómero (a)]

El monómero (a) está representado por $(Z-Y)_nX$, en donde

- 10 Z: un grupo perfluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O$ ($CF_2CF(CF_3)O$) $_dCF(CF_3)-$ (m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4), preferiblemente un grupo perfluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo perfluoroalquilo C_{4-6} , lo más preferiblemente un grupo perfluoroalquilo C_6 ,

- 15 Y: un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo, preferiblemente $-(CH_2)_r-$ (r es un número entero de 1 a 4), más preferiblemente $-CH_2CH_2-$,

n: 1 o 2, preferiblemente 1; y

X: un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\phi-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $=CH(CH_2)_qCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qOCOCR=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$

- 20 en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, ϕ es un grupo fenileno y q es un número entero de 0 a 4.

X es preferiblemente $-OCOC(CH_3)=CH_2$, $-OCOCH=CH_2$, de manera particularmente preferible $-OCOC(CH_3)=CH_2$.

- 25 Desde el punto de vista de la polimerización con otro monómero, la flexibilidad de una película de revestimiento que contiene un copolímero, la adherencia de un copolímero a un artículo, la solubilidad en un medio y la facilidad de polimerización en emulsión, el monómero (a) es preferiblemente un (met)acrilato que tiene un grupo perfluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono, más preferiblemente un (met)acrilato que tiene un grupo perfluoroalquilo C_{4-6} , más preferiblemente un metacrilato que tiene un grupo perfluoroalquilo C_{4-6} .

Aquí, el (met)acrilato incluye un metacrilato y un acrilato.

- 30 Como ejemplos específicos, pueden mencionarse $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OCOCH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OCOC(Cl)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OCOC(Cl)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OCOC(Cl)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2OCOCH=CH_2$ o $CF_3(CF_2)_5CH_2OCOC(Cl)=CH_2$.

[Monómero (b)]

- 35 El monómero (b) es un acrilato que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 12 átomos de carbono o un metacrilato que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 12 átomos de carbono. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es preferiblemente de 16 a 30, más preferiblemente de 18 a 30, desde el punto de vista de la repelencia al agua.

El monómero (b) puede ser, por ejemplo, un (met)acrilato de cetilo, un (met)acrilato de estearilo o un (met)acrilato de behenilo.

- 40 El monómero (b) es preferiblemente un (met)acrilato de estearilo, un (met)acrilato de behenilo o similar, desde el punto de vista de la repelencia al agua/aceite y la textura de un artículo cuya superficie se trata con una composición repelente al agua/aceite a obtener.

El copolímero fluorado de la presente invención puede tener unidades estructurales basadas en otro monómero además de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) y las unidades estructurales basadas en el monómero (b), siempre que los efectos de la presente invención no sean perjudicados.

- 45 Tal otro monómero puede ser, por ejemplo, un haluro de vinilo o un haluro de vinilideno. El haluro de vinilo es preferiblemente un cloruro de vinilo, y el haluro de vinilideno es preferiblemente un cloruro de vinilideno. Utilizándolos, se puede mejorar aún más la adherencia de una composición repelente al agua/aceite a obtener a un artículo, y se puede mejorar aún más la repelencia al agua/aceite.

- 50 Además, como tal otro monómero, puede mencionarse un monómero que tiene un grupo funcional a reticular. El grupo funcional puede ser, por ejemplo, un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un grupo hidroxilo, un grupo

carboxi o un grupo metilol.

El monómero mencionado anteriormente es preferiblemente un monómero que tiene un grupo isocianato bloqueado, un grupo metilol o un grupo hidroxil, de manera particularmente preferible un aducto con 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, N-metilol(met)acrilamida, un (met)acrilato de hidroxietilo o similares.

- 5 En el copolímero fluorado de la presente invención, el contenido de unidades estructurales basadas en el monómero (a) es de 8 a 90% en masa, preferiblemente de 20 a 85% en masa, más preferiblemente de 40 a 80% en masa, en base a las unidades de monómero totales (100% en masa) en el copolímero fluorado.

- 10 El contenido de unidades estructurales basadas en el monómero (b) es de 0 a 80% en masa, preferiblemente de 1 a 65% en masa, más preferiblemente de 5 a 50% en masa, en base a las unidades de monómero totales (100% en masa) en el copolímero fluorado.

El contenido de unidades estructurales basadas en otro monómero es de 0 a 80% en masa, preferiblemente de 0,1 a 50% en masa, más preferiblemente de 0,5 a 30% en masa, en base a las unidades de monómero totales (100% en masa) en el copolímero fluorado.

- 15 La composición repelente al agua/aceite de la presente invención contiene un medio que contiene agua. El medio que contiene agua puede ser, por ejemplo, agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol, un compuesto halogenado, un hidrocarburo, una cetona, un éster, un éter, un compuesto de nitrógeno, un compuesto de azufre, un disolvente inorgánico o un ácido orgánico. Entre ellos, se prefiere al menos un medio seleccionado del grupo que consiste en agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol, desde el punto de vista de la solubilidad y la facilidad de manejo.

- 20 En el caso en el que esté contenido un medio diferente al agua, el contenido del medio diferente al agua es preferiblemente de 0 a 60 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, por 100 partes en masa de agua.

Se prefiere que el copolímero fluorado se disperse en un medio que contenga agua para formar una emulsión de copolímero fluorado con al menos una parte de un tensioactivo no iónico que tenga un punto de fusión de 50°C a 70°C.

- 25 El tamaño medio de partícula de la emulsión de copolímero fluorado es preferiblemente de 5 a 300 nm, más preferiblemente de 50 a 200 nm. Cuando el tamaño medio de partícula es al menos 5 nm, se puede mantener una buena estabilidad del baño de tratamiento. Cuando el tamaño medio de partícula es como máximo 300 nm, las partículas de copolímero fluorado pueden unirse uniformemente sobre la superficie de un producto de fibra. El tamaño medio de partícula de la emulsión de copolímero fluorado se obtiene mediante un método de dispersión dinámica de luz (dispositivo de medición).

- 30 La composición repelente al agua/aceite de la presente invención preferiblemente contiene además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C, además del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C. Cuando la composición repelente al agua/aceite contiene un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C, se mejora la estabilidad frente a las impurezas, y cuando se aplica a un artículo una composición repelente al agua/aceite a obtener, la formación de la escoria en sí puede ser suprimida.

Como tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C, puede utilizarse uno conocido, sin embargo, se prefiere un polímero de óxido de etileno y óxido de propileno (serie PRONON, fabricado por NOF Corporation).

- 40 Además, se prefiere el aducto de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol y óxido de etileno (serie Surfynol, fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd.). Pueden utilizarse en solitario o en combinación. Cuando se utiliza la serie Surfynol, se obtiene un efecto de mejora de la permeabilidad de la composición repelente al agua/aceite a un artículo.

Además, el tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C tiene preferiblemente un HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) inferior a 17 desde el punto de vista de la dispersabilidad de un copolímero fluorado y un efecto de prevención de la formación de pegotes.

- 45 La composición repelente al agua/aceite de la presente invención puede contener un tensioactivo distinto de los anteriores, siempre que no se perjudique el efecto de la presente invención. El tensioactivo puede ser, por ejemplo, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico o un tensioactivo anfótero. Cuando el tensioactivo está contenido, la estabilidad de la composición repelente al agua/aceite frente a las impurezas puede mejorarse más.

- 50 El tensioactivo catiónico es preferiblemente un tensioactivo catiónico de tipo sustituido con una sal de amonio. Específicamente, se prefiere un tensioactivo catiónico que tiene una estructura de $(R)_4N^+X^-$. Aquí, R es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-22} o un grupo alqueno C_{2-22} , y los cuatro R pueden ser iguales o diferentes. Entre los cuatro R, un R es preferiblemente un grupo alquilo C_{6-22} , de manera particularmente preferible un grupo alquilo C_{12-18} , y los otros tres R son preferiblemente grupos metilo. X^- es un contraión, y pueden ponerse como ejemplos un ion cloro, un ion etilsulfato o un ion acetato. X^- es de manera particularmente preferible un ion cloro. Como tensioactivo catiónico preferido, puede mencionarse un cloruro de alquiltrimetilamonio C_{12} (o una

cadena lineal que tiene un C₁₂ como componente principal) o un cloruro de esteariltrimetilamonio (o una cadena lineal que tiene un C₁₈ componente como componente principal).

En la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, como otro aditivo, puede utilizarse un penetrante, un agente desespumante, un agente absorbente de agua, un agente antiestático, un agente antiarrugas, un agente de ajuste de la textura, un asistente de formación de película, un polímero soluble en agua, un agente termoendurecible (una resina de melamina, una resina de uretano, un compuesto que contiene un anillo de triazina, un compuesto de tipo isocianato, etc.), etc.

El peso específico del copolímero fluorado en la presente invención es preferiblemente de al menos 1,10 g/ml y menos de 1,75 g/ml, más preferiblemente de 1,10 g/ml a 1,50 g/ml. Dentro de este intervalo, aunque se forme escoria, tal escoria se acumula pronto en el fondo de un baño de tratamiento, por lo que no es probable que la escoria sea llevada a un rodillo exprimidor, y puede evitarse la formación de pegotes.

Específicamente, controlando el % en moles del monómero (a) en el copolímero fluorado a al menos 8% y menos que 85%, puede controlarse el peso específico del copolímero fluorado.

<Método para producir una composición repelente al agua/aceite>

El método para producir una composición repelente al agua/aceite fluorada de la presente invención tiene las siguientes etapas (1) y (2).

Etapla (1): Se añaden monómeros que contienen un monómero fluorado y un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C a un medio que contiene agua, seguido de polimerización en emulsión para obtener una emulsión de copolímero fluorado.

Etapla (2): Se prepara una composición repelente al agua/aceite utilizando la emulsión de copolímero fluorado obtenida en la etapa (1).

(Etapla (1))

En la etapa (1), se añaden monómeros que contienen un monómero fluorado y un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C en un medio que contiene agua, seguido de polimerización en emulsión para obtener una emulsión de copolímero fluorado. Como medio que contiene agua y tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C, se utilizan el medio y el tensioactivo no iónico mencionados anteriormente.

Los monómeros que contienen un monómero fluorado pueden contener otro monómero además del monómero fluorado.

Los monómeros que contienen un monómero fluorado son monómeros que contienen el monómero (a) y el monómero (b). Utilizando los monómeros que contienen el monómero (a) y el monómero (b), se suaviza la textura de un artículo tratado con una composición repelente al agua/aceite a obtener.

En la etapa (1), además del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C, se añade preferiblemente además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C. Añadiendo además el tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C, se mejora la estabilidad frente a las impurezas aniónicas, y cuando se trata un artículo con una composición repelente al agua/aceite a obtener, puede suprimirse la formación de la escoria en sí.

La emulsión de copolímero fluorado que se obtiene después de la polimerización en emulsión es una dispersión que tiene un polímero fluorado formado polimerizando los monómeros que contienen un monómero fluorado, dispersado con un tensioactivo que contiene un tensioactivo no iónico utilizado en la polimerización en emulsión, en un medio que contiene agua.

La cantidad de tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C utilizada en la etapa (1) es de 0,1% en masa a 10% en masa, preferiblemente de 0,5% en masa a 7% en masa, más preferiblemente de 1% en masa al 5% en masa, por la masa total (100% en masa) de los monómeros que contienen un monómero fluorado, desde el punto de vista de la estabilidad de polimerización. Además, cuando la cantidad de tensioactivo no iónico es al menos 0,1% en masa, en el momento de tratar un artículo con un agente repelente al agua/aceite, puede suprimirse más la formación de espuma que tiene una adherencia alta. Cuando la cantidad de tensioactivo no iónico es inferior al 10% en masa, un artículo tratado con un agente repelente al agua/aceite tiene una excelente repelencia al agua.

(Etapla (2))

En la etapa (2), se prepara una composición repelente al agua/aceite utilizando la emulsión de copolímero fluorado obtenida en la etapa (1). Aquí, la preparación puede llevarse a cabo mediante cualquier método de preparación, siempre que la emulsión fluorada obtenida esté en un estado para utilizarse como material de partida de la composición repelente al agua/aceite. La emulsión fluorada obtenida puede utilizarse como una composición repelente al agua/aceite tal como está. Además, la preparación puede contener una etapa de retirar una parte del medio o una

parte del tensioactivo de la emulsión fluorada.

Como preparación preferida, puede ponerse como ejemplo diluir la emulsión fluorada con un medio hasta la concentración predeterminada. Mediante esta preparación, puede producirse fácilmente una composición repelente al agua/aceite.

- 5 La composición repelente al agua/aceite fluorada de la presente invención también puede producirse mediante las siguientes etapas (3) y (4).

Etapla (3): Se añaden monómeros que contienen un monómero fluorado y un tensioactivo distinto de un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C en un medio que contiene agua, seguido de polimerización en emulsión para obtener una emulsión de copolímero fluorado.

- 10 Etapla (4): Se añade un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C a la emulsión de copolímero fluorado obtenida en la etapla (3) para preparar una composición repelente al agua/aceite.

La cantidad añadida del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C utilizada en la etapla (4) es preferiblemente de 0,1% en masa a 10% en masa, por la masa del copolímero fluorado.

- 15 El iniciador de polimerización para la polimerización en emulsión 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 iónica, y se prefiere un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua o soluble en aceite.

- 20 Como iniciador de polimerización por radicales, se emplea un iniciador convencional tal como un iniciador de polimerización de tipo azo, un iniciador de polimerización de tipo peróxido o un iniciador de tipo redox, dependiendo de la temperatura de polimerización. Como iniciador de polimerización por radicales, se prefiere un iniciador de polimerización de tipo azo, desde el punto de vista de la eficacia de manipulación en el momento de la polimerización.

La cantidad de iniciador de polimerización a añadir es preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 3 partes en masa, por 100 partes en masa de los monómeros que contienen un monómero fluorado.

La temperatura de polimerización es preferiblemente de 20 a 80°C, más preferiblemente de 30 a 70°C.

- 25 En el momento de la polimerización, puede utilizarse un agente de control del peso molecular. El agente de control del peso molecular es preferiblemente un compuesto aromático, un mercaptoalcohol o un mercaptano, de manera particularmente preferida un alquilmercaptano. La cantidad de agente de control del peso molecular a añadir es preferiblemente de 0 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0 a 3 partes en masa, por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

- 30 <Artículo>

El artículo de la presente invención es un artículo cuya superficie se trata con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención.

- 35 El artículo de la presente invención tiene una superficie tratada con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, por lo que se puede evitar que la superficie del artículo se manche debido a la escoria formada en el momento de tratar la superficie, o puede suprimirse el tratamiento irregular.

Los artículos a tratar incluyen, por ejemplo, fibras (fibras naturales, fibras sintéticas, fibras mixtas, etc.), diversos productos de fibras, telas no tejidas, resinas, papel, cuero, metales, piedra, hormigón, yeso y vidrio.

- 40 El método de tratamiento puede ser, por ejemplo, un método para revestir un artículo con un líquido de revestimiento que contiene la composición repelente al agua/aceite mediante un método de revestimiento conocido, seguido de secado, o un método para sumergir un artículo en un líquido de revestimiento que contiene la composición repelente al agua/aceite, seguido de secado.

Como método para tratar una superficie de un artículo con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, puede emplearse cualquier método conocido, sin embargo, se prefiere particularmente un método convencional de inmersión y presión.

- 45 El tratamiento con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención puede llevarse a cabo en combinación con diversos acabados funcionales, tales como acabado antiestático, acabado suavizante, acabado antibacteriano, acabado desodorante, acabado impermeable o acabado antiarrugas. El método de combinación puede ser cualquier método antes del tratamiento con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, al mismo tiempo del tratamiento y después del tratamiento.

- 50 El acabado impermeable puede procesarse para proporcionar una película impermeable. La película impermeable puede ser, por ejemplo, una película porosa hecha de una resina de uretano o una resina acrílica, una película no

porosa hecha de una resina de uretano o una resina acrílica, una película de politetrafluoroetileno o una película impermeable permeable a la humedad hecha de una combinación de los mismos.

Ejemplos

- 5 Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a Ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención de ninguna manera está restringida por los mismos.

[Método para medir el peso específico del copolímero fluorado]

Se añadió 2-butanol/hexano (50/50 partes en masa) a una composición repelente al agua/aceite, y un polímero fluorado aglomerado se secó al vacío, seguido de pulverización para preparar una muestra a medir.

- 10 Se pesó preliminarmente una copa de peso específico vacía y, en condiciones de 23°C y RH 50%, se llenó la copa de peso específico con un disolvente mixto de alcohol isopropílico/HCFC225 (disolvente mixto 45/55 de HCFC225ca (3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano) y HCFC225cb (1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano)) = 80/20 (relación de masa), se midió el peso total y se calculó el peso específico del disolvente mixto de acuerdo con la siguiente fórmula (1). Como resultado, Lp fue 0,87 g/ml.

$$Lp=(C-B)/A \quad \text{Fórmula (1)}$$

- 15 (A: volumen de la copa de peso específico (ml), B: peso de la copa de peso específico (g), C: peso (g) de la copa de peso específico llena con medio mixto, Lp: peso específico del medio mixto)

A continuación, se añadieron aproximadamente 2 g de la muestra a medir en la copa de peso específico y se pesó con precisión su peso. Luego, se llenó la copa de peso específico con un medio mixto y se pesó con precisión su peso. El peso específico (Pp) de la muestra a medir se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula (2).

20
$$Pp=(D-B)/(A-((E-D)/Lp)) \quad \text{Fórmula (2)}$$

(D: peso (g) de la copa de peso específico en la que se añadió la muestra a medir, E: peso (g) de la copa de peso específico en la que se añadió la muestra a medir y que se llenó con el medio mixto, Pp: peso específico de la muestra a medir)

[Método para medir el punto de fusión del tensioactivo no iónico]

- 25 Utilizando una calorimetría de barrido diferencial, la temperatura medida como la temperatura máxima de fusión en el momento de analizar un tensioactivo no iónico por el método de acuerdo con JIS K7121-1987, se tomó como punto de fusión del tensioactivo no iónico.

[Evaluación de la repelencia al agua]

- 30 Con respecto a una tela de ensayo, la repelencia al agua se evaluó de acuerdo con el ensayo de pulverización en JIS L1092 (2009). Como se muestra en la Tabla 1, la repelencia al agua está representada por cinco grados del 1 al 5. Cuanto mayor sea el número de grado, mejor será la repelencia al agua. Cuando el grado es al menos 3, se obtiene la repelencia al agua. Además, un grado que tiene + (-) adjunto muestra que la propiedad es ligeramente mejor (peor) que ese grado.

Tabla 1

Grado de repelencia al agua, etc.	Estado
5	No se adhirieron a la superficie humedad ni gotas de agua.
4	No se adhirió a la superficie humedad, sin embargo, se adhirieron pequeñas gotas.
3	Se observó humedad en la superficie en forma de pequeñas gotas de agua individuales.
2	Se observó humedad en la mitad de la superficie y una pequeña humedad individual penetró en la tela.
1	Se observó humedad en toda la superficie.

- 35 [Evaluación de la estabilidad mecánica]

Se añadieron 3 g de una composición repelente al agua/aceite que tenía una concentración de contenido sólido de 20% en masa en un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml y se diluyó con agua dura artificial que tenía una dureza de 200 ppm preparada utilizando cloruro de calcio hasta un total de 200 ml. El diluyente se mantuvo a temperatura

constante a 35°C y se agitó a una velocidad de 2.500 rpm durante 5 minutos utilizando un homogeneizador. Después de terminar la agitación, se filtró el diluyente a través de una tela filtrante hecha de tela de poliéster teñida de negro. Se observó visualmente un residuo de la filtración para evaluar la estabilidad mecánica en base al estándar de la Tabla 2.

Tabla 2

Evaluación	Estándar
5	No hubo residuo
4	Hubo un ligero residuo
3	Estaba esparcido un residuo sobre una tela filtrante
2	Estaba esparcido completamente un residuo sobre una tela filtrante
1	Estaba esparcido un residuo grueso sobre una tela filtrante

5

[Evaluación de la propiedad de eliminación de los pegotes]

2,5 g de una composición repelente al agua/aceite preparada para tener una concentración de contenido sólido de 20% en masa y 0,025 g de Dimafix ES (agente de fijación de tinte para fibras de poliamida, fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.) como impureza aniónica se diluyeron a 100 ml, con agua dura artificial que tenía una dureza de 150 ppm que se preparó utilizando carbonato de calcio. En este momento, se tomó la escoria formada en el líquido, y se revistió con la escoria una superficie de una lámina de caucho NBR (caucho de nitrilo-butadieno) (dureza de 85, color negro) desengrasada con etanol. La lámina de caucho NBR revestida se secó a 40°C durante 4 horas, se raspó una película de revestimiento de la escoria aplicada sobre la lámina de caucho NBR con una cuchara de dispersión. Aquí, la facilidad para retirar una película de revestimiento se evaluó como sigue.

10

15

O: una película de revestimiento se despegó fácilmente de una lámina de caucho NBR.
 Δ : una película era pegajosa y no se despegó fácilmente de una lámina de caucho NBR.
 $\times$: Una película era pegajosa y no se podía despegar de una lámina de caucho NBR

[Abreviaturas]

(Monómero (a))

20

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

(Monómero (b))

StA: acrilato de estearilo
 BeA: acrilato de behenilo

(Monómero (c))

25

VdCl: cloruro de vinilideno
 VCM: cloruro de vinilo
 NMAM: N-metilolacrilamida

(Tensioactivo)

30

BB30: Aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo (BLAUNON BB30, fabricado por Aoki Oil Industrial Co., Ltd.)
 E350: Aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo (EMULGEN E350, fabricado por Kao Corporation)
 E420: Aducto de polioxietileno y 20 moles de oleílo (EMULGEN E420, fabricado por Kao Corporation)
 E147: Aducto de polioxietileno y 47 moles de laurilo (EMULGEN E147, fabricado por Kao Corporation)
 E320: Aducto de polioxietileno y 20 moles de estearilo (EMULGEN E320, fabricado por Kao Corporation)
 BB20: Aducto de polioxietileno y 20 moles de oleílo (BLAUNON BB20, fabricado por Aoki Oil Industrial Co., Ltd.)
 E430: Aducto de polioxietileno y 30 mol de oleílo (EMULGEN E430, fabricado por Kao Corporation)
 P204: polímero de óxido de etileno y óxido de propileno (PRONON 204, fabricado por NOF Corporation)
 SFN465: aducto de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol y óxido de etileno (Surfynol 465, fabricado por fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd.)
 Aq18: cloruro de esteariltrimetilamonio (ARQUAD 18-63, fabricado por Lion Corporation)

35

40

(Agente de control del peso molecular)

StSH: estearilmercaptano

(Iniciador de polimerización)

VA-061A: acetato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VA-061, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

(Agua)

5 Agua: agua desionizada

(Otro medio)

DPG: dipropilenglicol

[Ejemplo 1]

10 En un vaso de precipitados de vidrio, se añadieron 194,7 g de C6FMA, 18,9 g de StA, 2,7 g de NMAM, 5,4 g de BB30, 2,7 g de SFN 465, 2,7 g de P204, 4,1 g de Aq 18, 1,4 g de StSH, 81,3 de DPG y 430,9 g de agua, se calentaron a 65°C durante 40 minutos y se mezclaron por medio de un mezclador (HIGH-FLEX DISPERSER HG-92, fabricado por SMT Corporation) para obtener un líquido emulsionado preliminar.

15 El líquido emulsionado preliminar obtenido se trató a 40 MPa por medio de una máquina emulsionante de alta presión (LAB60, fabricada por Gaulin) mientras se mantenía la temperatura a 60°C para obtener un líquido emulsionado. El líquido emulsionado obtenido se puso en un reactor de acero inoxidable y se enfrió a una temperatura de 20°C como máximo, y se añadieron 1,28 g de VA-061A. La fase de vapor se sustituyó por nitrógeno y se introdujeron posteriormente 13,5 g de VdCl y 40,6 g de VCM. El reactor se puso en un baño caliente y se llevó a cabo una reacción de polimerización a 60°C durante 12 horas para obtener una emulsión de copolímero fluorado. La emulsión de copolímero fluorado obtenida se diluyó con agua desionizada para tener una concentración de contenido sólido de 20% en masa, y de este modo se obtuvo una composición repelente al agua/aceite.

[Ejemplos 3, 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 5]

25 Se obtuvo una emulsión de un copolímero fluorado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las cantidades cargadas de los respectivos monómeros se cambiaron para coincidir con las proporciones de las unidades estructurales basadas en los respectivos monómeros y los tensioactivos como se indica en la Tabla 3. Las cantidades cargadas de unidades estructurales basadas en los respectivos monómeros y las proporciones se muestran en la Tabla 3. La emulsión de copolímero fluorado obtenida se diluyó con el agua ionizada para tener una concentración de contenido sólido de 20% en masa y, de este modo, se obtuvo una composición repelente al agua/aceite.

[Ejemplo Comparativo 6]

30 En un vaso de precipitados de vidrio, se añadieron 48,7 g de C6FMA, 135,3 g de StA, 27,0 g de BeA, 1,4 g de NMAM, 5,4 g de E430, 2,7 g de SFN 465, 2,7 g de P204, 2,7 g de Aq 18, 2,7 g de StSH, 81,3 de DPG y 419,2 g de agua, se calentó a 65°C durante 40 minutos y se mezclaron por medio de un mezclador (HIGH-FLEX DISPERSER HG-92, fabricado por SMT Corporation) para obtener un líquido emulsionado preliminar.

35 El líquido emulsionado preliminar obtenido se trató a 40 MPa mediante una máquina emulsionante de alta presión (LAB60, fabricada por Gaulin) mientras se mantenía la temperatura a 60°C para obtener un líquido emulsionado. El líquido emulsionado obtenido se puso en un reactor de acero inoxidable y se enfrió a una temperatura de 20°C como máximo y se añadieron 1,35 g de VA-061A. La fase de vapor se sustituyó por nitrógeno, y se introdujeron 57,0 g de VCM. El reactor se puso en un baño caliente y se llevó a cabo una reacción de polimerización a 60°C durante 12 horas para obtener una emulsión de copolímero fluorado. La emulsión de copolímero fluorado obtenida se diluyó con agua desionizada para tener una concentración de contenido sólido de 20% en masa, y de este modo se obtuvo una composición repelente al agua/aceite.

Tabla 3

Agente repelente al agua/aceite obtenido	Ej. 1	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6
Monómero [relación de masa] El valor en () representa la cantidad cargada. masa [g]	C6FMA	72 (194,7)	72 (194,7)	72 (194,7)	72 (194,7)	72 (194,7)	72 (194,7)	72 (194,7)	18 (48,7)
	VCM	15 (40,6)	15 (40,6)	15 (40,6)	15 (40,6)	15 (40,6)	15 (40,6)	15 (40,6)	21 (57,0)
	VdCl	5 (13,5)	5 (13,5)	5 (13,5)	5 (13,5)	5 (13,5)	5 (13,5)	5 (13,5)	
	StA	7 (18,9)	7 (18,9)	7 (18,9)	7 (18,9)	7 (18,9)	7 (18,9)	7 (18,9)	50 (135,3)
	BeA								10 (27,0)
Tensioactivo [relación de masa] El valor en () representa la cantidad cargada, masa [g]	NMAM	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (1,4)
	BB30	3 (8,1)							
	E350		3 (8,1)	2 (5,4)					
	E420				3 (8,1)				
	E147								
					3				
					(8,1)				
	E320					3 (8,1)			
	BB20						3 (8,1)		
	E430							3 (8,1)	2 (5,4)
Masa [g] de copolímero fluorado	P204	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)
	SFN465	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)	1 (2,7)
	Aq18	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)	1,5 (4,1)
		270,4	270,4	270,4	270,4	270,4	270,4	270,4	270,4
		3%	3%	2%	0%	0%	0%	0%	0%
Masa de tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50 a 70°C/masa de copolímero fluorado × 100 [% en masa]									

[Medida del peso específico del copolímero fluorado]

Se midió el peso específico de los copolímeros fluorados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Peso específico del copolímero fluorado
Ej. 1	1,4
Ej. 3	1,4
Ej. 4	1,4
Ej. Comp. 1	1,4
Ej. Comp. 2	1,4
Ej. Comp. 3	1,4
Ej. Comp. 4	1,4
Ej. Comp. 5	1,4
Ej. Comp. 6	1,1

5

[Medida del punto de fusión del tensioactivo no iónico]

Los resultados de la medición del punto de fusión del tensioactivo no iónico utilizado en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6 se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

	Tipo de tensioactivo no iónico utilizado	Punto de fusión del tensioactivo no iónico utilizado
Ej. 1	BB30	51,5°C
Ej. 3	E350	54,1°C
Ej. 4	E350	54,1°C
Ej. Comp. 1	E420	29,3°C
Ej. Comp. 2	E147	36,5°C
Ej. Comp. 3	E320	43,7°C
Ej. Comp. 4	BB20	47,2°C
Ej. Comp. 5	E430	48,1°C
Ej. Comp. 6	E430	48,1°C

10

[Evaluación de la repelencia al agua]

Se evaluó la repelencia al agua de tejidos tratados con las composiciones repelentes al agua/aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6 mediante un método continuo para tener una concentración de tratamiento de 2,0%. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

15

Tabla 6

	Repelencia al agua
Concentración de tratamiento	2,0%
Ej. 1	5
Ej. 3	5
Ej. 4	5
Ej. Comp. 1	5
Ej. Comp. 2	5
Ej. Comp. 3	5
Ej. Comp. 4	5
Ej. Comp. 5	5
Ej. Comp. 6	5

[Evaluación de la estabilidad mecánica]

Se evaluó la estabilidad mecánica de las composiciones repelentes al agua/aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

5

Tabla 7

	Estabilidad mecánica
Ej. 1	4
Ej. 3	4
Ej. 4	4
Ej. Comp. 1	4
Ej. Comp. 2	4
Ej. Comp. 3	4
Ej. Comp. 4	4
Ej. Comp. 5	4
Ej. Comp. 6	4

[Evaluación de la propiedad para eliminar los pegotes]

Utilizando la escoria formada, se evaluó la propiedad para eliminar los pegotes. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

10

Tabla 8

	Propiedad para eliminar los pegotes
Ej. 1	○
Ej. 3	○
Ej. 4	○
Ej. Comp. 1	×
Ej. Comp. 2	×
Ej. Comp. 3	Δ - ×
Ej. Comp. 4	Δ
Ej. Comp. 5	Δ
Ej. Comp. 6	Δ - ×

En los Ejemplos 1 a 4, se eliminó fácilmente la escoria de la lámina de caucho NBR. En los Ejemplos Comparativos 1 a 6, fue difícil eliminar la escoria de la lámina de caucho NBR, ya que la escoria era muy pegajosa.

15

Es evidente a partir de los resultados anteriores que cuando un artículo se trata con la composición repelente al agua/aceite de la presente invención, se puede comunicar una buena repelencia al agua. Además, es evidente que la composición repelente al agua/aceite de la presente invención es excelente en estabilidad mecánica y propiedad para eliminar los pegotes.

20

Además, se añadieron impurezas aniónicas en las composiciones repelentes al agua/aceite obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 6, se formó escoria. En el Ejemplo Comparativo 6, la escoria formada estaba flotando en el líquido mezclado. Si se utiliza tal composición repelente al agua/aceite para tratar una tela, es probable que se acumule escoria en un rodillo exprimidor y, por lo tanto, tienden a formarse pegotes en el rodillo exprimidor. Por otra parte, en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5, la escoria formada estaba en un estado de sedimentación en el líquido mezclado. Por lo tanto, los pegotes tienden a no formarse.

25

La composición repelente al agua/aceite de la presente invención es útil como composición repelente al agua/aceite para p.ej. productos de fibra (ropa (ropa deportiva, abrigos, jerséis, ropa de trabajo, uniformes, etc.), bolsos, alfombras, cortinas, papeles pintados, interiores de vehículos, materiales industriales, etc.), telas no tejidas, productos de cuero, materiales pétreos, materiales de construcción de hormigón, etc. Además, es útil como agente de revestimiento para

material de filtración o como agente protector de superficies. Además, mezclando con p.ej. polipropileno o nailon, seguido de moldeado o conformado en fibras, es posible comunicar repelencia al agua/aceite a tal producto moldeado o producto de fibra.

REIVINDICACIONES

1. Una composición repelente al agua/aceite que comprende un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, un copolímero fluorado y un medio que contiene agua, el punto de fusión del tensioactivo no iónico es una temperatura medida como temperatura máxima de disolución, cuando el tensioactivo no iónico se analiza utilizando una calorimetría de barrido diferencial mediante el método de acuerdo con JIS K7121-1987, en donde el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo, aducto de polioxietileno y 40 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo, y en donde el copolímero fluorado tiene unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b):
- 5 monómero (a): representado por $(Z-Y)_nX$, en donde
- Z: un grupo perfluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O$ $(CF_2CF(CF_3)O)_dCF(CF_3)-$ (m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4),
- Y: un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,
- n: 1 o 2; y
- 15 X: un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\phi-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $=CH(CH_2)_qCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qOCOCR=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$
- en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno y q es un número entero de 0 a 4
- 20 monómero (b): un acrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono o un metacrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono.
2. La composición repelente al agua/aceite según la reivindicación 1, en donde el contenido del tensioactivo no iónico es de 0,1 a 10% en masa, por 100% en masa del copolímero fluorado.
- 25 3. La composición repelente al agua/aceite según la reivindicación 1 o 2, en donde el tensioactivo no iónico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo.
4. La composición repelente al agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C.
- 30 5. La composición repelente al agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en el medio que contiene agua, el copolímero fluorado forma una emulsión de copolímero fluorado con al menos una parte del tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C, y la emulsión de copolímero fluorado tiene un tamaño medio de partícula de 5 nm a 300 nm, en donde el tamaño medio de partícula hace referencia al tamaño de partícula hidrodinámico medido por un método de dispersión dinámica de luz.
- 35 6. Un método para producir una composición repelente al agua/aceite, que comprende una etapa (1) de adición de monómeros que contienen un monómero fluorado y un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión de 50°C a 70°C en un medio que contiene agua, seguido de polimerización en emulsión para obtener una emulsión de copolímero fluorado, el punto de fusión del tensioactivo no iónico es una temperatura medida como temperatura máxima de disolución, cuando el tensioactivo no iónico se analiza utilizando una calorimetría de barrido diferencial por el método de acuerdo con JIS K7121-1987, y una etapa (2) de preparación de una composición repelente al agua/aceite
- 40 utilizando la emulsión de copolímero fluorado obtenida en la etapa (1), en donde el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo, aducto de polioxietileno y 40 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo, y en donde los monómeros que contienen el monómero fluorado contienen el siguiente monómero (a) y el siguiente monómero (b):
- monómero (a): representado por $(Z-Y)_nX$, en donde
- 45 Z: un grupo polifluoroalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono o un grupo representado por $C_mF_{2m+1}O$ $(CF_2CF(CF_3)O)_dCF(CF_3)-$ (m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4),
- Y: un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,
- n: 1 o 2; y
- 50 X: un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, X es $-CR=CH_2$, $-COOCR=CH_2$, $-OCOCR=CH_2$, $-OCH_2-\phi-CR=CH_2$ o $-OCH=CH_2$, y cuando n es 2, X es $=CH(CH_2)_qCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qCOOCR=CH_2$, $=CH(CH_2)_qOCOCR=CH_2$ o $-OCOCH=CHCOO-$

en donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, y φ es un grupo fenileno, y q es un número entero de 0 a 4

monómero (b): un acrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono o un metacrilato que tiene un grupo hidrocarburo saturado que tiene al menos 12 átomos de carbono.

5 7. El método para producir una composición repelente al agua/aceite según la reivindicación 6, en donde la cantidad de tensioactivo no iónico a añadir es de 0,1 a 10% en masa por 100% en masa de los monómeros que contienen un monómero fluorado.

10 8. El método para producir una composición repelente al agua/aceite según la reivindicación 6 o 7, en donde el tensioactivo no iónico es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en aducto de polioxietileno y 50 moles de estearilo y aducto de polioxietileno y 30 moles de behenilo.

9. El método para producir una composición repelente al agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la etapa (1) contiene además un tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión inferior a 50°C.

10. Un artículo cuya superficie se trata con la composición repelente al agua/aceite como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y que tiene una película de revestimiento del copolímero fluorado en la superficie.

15