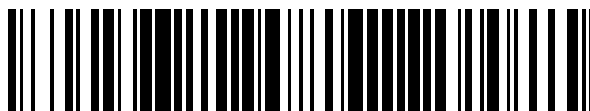


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 047**

51 Int. Cl.:
C08F 220/22 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)
C08J 3/07 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08843932 .8**
96 Fecha de presentación: **30.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2206735**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Copolímero fluorado, composición de agente impermeabilizante frente a agua y aceite y sus métodos de producción**

30 Prioridad:
01.11.2007 JP 2007285128

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2012

73 Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405 , JP

72 Inventor/es:
SUGIMOTO, Shuichiro;
HIRONO, Takao y
MORIMOTO, Eiji

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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).

ES 2 383 047 T3

DESCRIPCIÓN

Copolímero fluorado, composición de agente impermeabilizante frente a agua y aceite y sus métodos de producción

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un fluorocopolímero que es capaz de impartir impermeabilidad al agua y al aceite a varios productos, y a una composición impermeabilizante frente a agua y aceite que contiene dicho fluorocopolímero y a un proceso para su producción, así como también a un producto procesado tratada con dicha composición impermeabilizante frente a agua y aceite.

Técnica anterior

Se han propuesto una agente de impermeabilización frente a agua y aceite que contiene un fluorocopolímero (polímero cristizable) preparado usando un monómero que contiene un grupo R^f que forma un homopolímero que presenta el punto de fusión de los cristalitas que se puede atribuir a grupos polifluoroalquilo (en lo sucesivo denominados grupos R^f).

Como tal fluorocopolímero, por ejemplo, el Documento de Patente 1 propone un fluorocopolímero cuaternario que comprende unidades polimerizadas basadas en un acrilato que contiene un grupo perfluoroalquilo (en lo sucesivo denominado grupo R^f), unidades polimerizadas basadas en (met)acrilato de estearilo, unidades polimerizadas basadas en éter de 2-cloroetil y vinilo y unidades polimerizadas basadas en N-metilol(met)acrilamida.

Además, el siguiente Documento de Patente 2 propone un fluorocopolímero cuaternario que comprende unidades polimerizadas basadas en un acrilato que contiene un grupo R^f , unidades polimerizadas basadas en (met)acrilato que contienen un grupo alquilo o similar, unidades polimerizadas basadas en un acrilato que contiene un grupo polioxialquilen y unidades polimerizadas basadas en un acrilato que contiene un grupo dialquilamino.

Además, el siguiente Documento de Patente 3 propone un copolímero que contiene básicamente unidades polimerizadas basadas en un acrilato que contiene un grupo RF , unidades polimerizadas de un monómero insaturado α,β -etilénico que presenta un grupo carboxilo y unidades polimerizadas de otro monómero insaturado α,β -etilénico.

En el presente documento, la mayoría de los grupos perfluoroalquilo usados en los agentes convencionales de impermeabilización frente a agua fluorada y aceite presentan al menos 8 átomos de carbono. En los últimos años, desde el punto de vista de la influencia del entorno, se recomienda que los compuestos que presentan grupos perfluoroalquilo tengan menos que 8 átomos de carbono en sus grupos perfluoroalquilo.

A este respecto, el siguiente Documento de Patente 4 describe un fluoropolímero obtenido por medio de polimerización de un monómero de (met)acrilato que contiene un grupo R^f que presenta de 1 a 6 átomos de carbono, con un monómero que contiene nitrógeno.

Documento de Patente 1: JP-A-10-237133

Documento de Patente 2: JP-A-5-271351

Documento de Patente 3: JP-A-5-17538

Documento de Patente 4: WO 2005/100421

Descripción de la invención**50 Problema a resolver por la invención**

A medida que el número de átomos de carbono del grupo perfluoroalquilo se hace más pequeño, la resistencia al agua y a aceites tiende a disminuir, y el fluoropolímero descrito en el Documento de Patente 4 no necesariamente resulta satisfactorio en cuanto a rendimiento como agente de impermeabilización de agua y aceite.

La presente invención se ha llevado a cabo bajo estas circunstancias, y es un objetivo de la presente invención proporcionar un fluorocopolímero que sea capaz de exhibir excelente resistencia frente al agua y al aceite incluso cuando su grupo perfluoroalquilo es de cadena corta, y a un proceso para su producción, una composición de impermeabilización de agua en aceite que contiene dicho fluorocopolímero y a un producto para su producción, así como también a un producto procesado tratada con dicha composición de impermeabilización frente a agua y aceite.

Medios para resolver el problema

Con el fin de resolver el problema anteriormente mencionado, el fluorocopolímero a usar en la presente invención comprende de 40 a 98 % en masa de unidades polimerizadas (a') basadas en el siguiente monómero (a), de 1 a 50 % en masa de unidades polimerizadas (b') basadas en el siguiente monómero (b) y de 1 a 10 % en masa de

unidades polimerizadas (c') basadas en el siguiente monómero (c):

Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, en el que Z es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK$ - (en el que m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 1 a 4, y cada uno de W y K que son independientes unos de otros, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un enlace sencillo o un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor, n es 1 ó 2, con la condición de que 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 $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH(CH_2)_pOCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, p es un número entero de 0 a 4 y cuando n es 2, dos (Z-Y) presentes en una molécula pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

Monómero (b): un compuesto representado por medio de $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$, en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta algunos o todos sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, q es un número entero de 1 a 10, G es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_t-NHCOO-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4), y R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo o un grupo alilo;

Monómero (c): un compuesto representado por $CH_2=C(COOH)-Q-COOH$, en la que Q es un grupo alquileo C_{1-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta parte o la totalidad de sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, y en el monómero (c), algunos o todos los grupos carboxilos pueden formar al menos una sal escogida entre una sal de amonio y una sal de amina inorgánica.

Preferentemente, el fluorocopolímero anterior además contiene de 0,1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (d') del siguiente monómero (d):

Monómero (d): un monómero que se copolimeriza con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y que no está incluido en ninguno de los monómeros (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional que se escoge entre el grupo que consiste en grupo carboxilo, grupo isocianato, grupo isocianato en forma de bloques, grupo uretano, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo N-metilol y grupo N-alcoximetilo y que no contiene grupo polifluoroalquilo.

En la fórmula anterior $(Z-Y)_nX$ es preferible que Z sea un grupo perfluoroalquilo, Y sea un grupo orgánico bivalente que no contiene átomo de flúor, n sea 1 y X sea $-OCOCR-CH_2$, o n sea 2 y X sea $-OCOCH=CHCOO-$ (en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno).

Preferentemente, el monómero (a) es un compuesto representado por medio de $F(CF_2)_sY^1OCOCR=CH_2$ (en la que s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, e Y^1 es un grupo alquileo C_{1-10}).

En $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$ del monómero (b), es preferible que G sea $-COO(CH_2)_r-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4), R^2 sea un grupo alquileo C_{2-4} , q sea un número entero de 1 a 10, y R^3 sea un átomo de hidrógeno.

Más preferentemente, las unidades polimerizadas anteriores (b') son unidades polimerizadas basadas en metacrilato de 2-hidroxietilo.

Preferentemente, las unidades polimerizadas anteriores (c') son unidades polimerizadas basadas en ácido itacónico (parte o todos los grupos carboxilo puede formar al menos una sal que se escoge entre el grupo que consiste en sal de amonio y una sal de amina orgánica)

Preferentemente, el fluorocopolímero anterior presenta un peso molecular medio expresado en masa de 5.000 a 100.000.

La presente invención proporciona una composición impermeabilizante frente a agua y aceite que comprende el fluorocopolímero anterior y un medio acuoso.

La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención comprende el fluorocopolímero anterior y un medio acuoso, y es preferible que el contenido de disolvente orgánico volátil del medio acuoso no sea mayor que 1 % en masa, y en las unidades polimerizadas (c'), partes o la totalidad de los grupos carboxilo forman al menos una sal que se escoge entre el grupo que consiste en una sal de metal alcalino, una sal de amonio y una sal de amina orgánica.

Es más preferible que parte o la totalidad de los grupos carboxilo de las unidades polimerizadas (c') forme sales con al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en amoníaco, dietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano y 2-amino-2-metil-1-propanol.

Además, la presente invención proporciona un producto procesado tratado con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención.

La presente invención proporciona un proceso para producir un fluorocopolímero, que comprende una etapa de polimerizar una mezcla de monómero que comprende de 60 a 84 % en masa del monómero (a) anteriormente mencionado, de 51 a 34 % en masa del monómero (b) anteriormente mencionado y de 1 a 10 % en masa del monómero (c) anteriormente mencionado.

Preferentemente, la mezcla de monómeros anteriormente mencionada además contiene de 0,1 a 10 % en masa del monómero (d) anteriormente mencionado.

La presente invención además proporciona un proceso para producir una composición impermeabilizante frente a agua y aceite, que comprende una etapa de formación de sal de hacer reaccionar el fluorocopolímero obtenido por medio del proceso de la presente invención con al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en amoníaco, dietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano y 2-amino-2-metil-1-propanol con el fin de convertir parte o la totalidad de los grupos hidroxilo del fluorocopolímero en una sal o sales, y una etapa de dispersar el fluorocopolímero tras la etapa de formación de sal en un medio acuoso.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un fluorocopolímero que es capaz de exhibir una excelente resistencia frente a agua y aceite incluso cuando su grupo perfluoroalquilo es de cadena corta, y es posible obtener un producto procesado que presenta excelente resistencia frente a agua y aceite, por medio del tratamiento con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención que contiene dicho fluorocopolímero.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En la presente memoria descriptiva, de manera general el acrilato y el metacrilato están representados por un (met)acrilato. El mismo se aplica a un grupo (met)acrililo.

Fluorocopolímero

El fluorocopolímero a usar en la presente invención (en lo sucesivo referido como fluorocopolímero (A)), comprende unidades polimerizadas (a') basadas en el monómero (a), unidades polimerizadas (b') basadas en el monómero (s) y unidades polimerizadas (c') basadas en el monómero (c), como unidades polimerizadas esenciales.

Monómero (a), unidades polimerizadas (a')

El monómero (a) es un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$. Las unidades polimerizadas (a') son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión del doble enlace del grupo insaturado polimerizable del monómero (a).

En $(Z-Y)_nX$, Z es un grupo RF que presenta de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo monovalente representado por medio de $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK$ - (en el que m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 1 a 4, y cada uno de W y K que son independientes uno de otro, es un átomo de flúor o $-CF_3$). Preferentemente, Z es un grupo RF que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente $F(CF_2)_2$ -, $F(CF_2)_3$ -, $F(CF_2)_4$ -, $F(CF_2)_5$ -, $F(CF_2)_6$ - ó $(CF_3)_2CF(CF_2)_2$ -. Además, más preferentemente, Z es un grupo RF que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, más preferentemente $F(CF_2)_4$ -, $F(CF_2)_5$ - ó $F(CF_2)_6$ -.

Y es un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor, o un enlace sencillo. Preferentemente, Y es un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor. Más preferentemente, Y es un grupo bivalente representado por medio de $-R^M-T-R^N$. En la presente fórmula, cada uno de R^M y R^N , que son independientes uno de otro, es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo saturado o insaturado C_{1-22} , que puede contener al menos un átomo de oxígeno etérico. T es un enlace doble, $-OCONH$ -, $-CONH$ -, $-SO_2NH$ -, SO_2NR' - (en el que R' es un grupo alquilo C_{1-6}) o $-NHCONH$.

La fórmula anterior $-RM-T-RN$ para Y es preferentemente un grupo alquileo C_{1-11} , $-CH=CH_2$ -, $-(CH_2CHR''O)_jCH_2CH_2$ - (en la que j es un número entero de 1 a 1, y R2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), $-C_2H_4OCONHCSH_4$ -, $C_2H_4OCOOC_2H_4$ - ó $-COOC_2H_4$ -, más preferentemente un grupo alquileo C_{1-11} , aún más preferentemente $-CH_2$ -, $-CH_2CH_2$ -, $-(CH_2)_{11}$ ó $CH_2CH_2CH(CH_3)$ -, n es 1 ó 2.

X es un grupo insaturado polimerizable, y cuando n es 1, 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, es $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$ -, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$ -, $-CH[-(CH_2)_pOCOCR=CH_2]-$ ó $-OCOCH=CHCOO-$ (en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno y p es un número entero de 0 a 4). Cuando n es 2, dos (Z-Y) presenten en una molécula pueden ser iguales o diferentes uno del otro.

Preferentemente, X es $-OCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$. Se prefiere más $-OCOCR=CH_2$ desde el punto de vista de que la solubilidad en un disolvente resulta excelente, o la polimerización de emulsión se puede llevar a cabo de forma sencilla. Preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (un átomo de flúor, un átomo

de cloro) o un grupo metilo, a la vista de la excelente aptitud de polimerización.

Preferentemente, el monómero (a) es un en el que el Z anterior es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} , más preferentemente C_{3-6} , el Y anterior es un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor y n es 1 y X es -OCOCR=CH₂ o n es 2 y X es -OCOCH=CHCOO-. Preferentemente, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno.

Se prefiere de forma particular un compuesto representado por medio de $F(CF_2)Y^1OCOCR=CH_2$ (en el que s es un número entero de 1 a 6, más preferentemente un número entero de 3 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, e Y1 es un grupo alquileo C_{1-10}).

Ejemplos específicos preferidos del monómero (a) incluyen metacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo, acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo y metacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexilo.

Como monómero (a), se puede usar un tipo solo, o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

Monómero (b), unidades polimerizadas (b')

El monómero (b) está representado por $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$. Las unidades polimerizadas (b') son unidades polimerizadas formadas mediante escisión de un doble enlace etilénico del monómero (b).

R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R² es un grupo alquileo C_{2-4} o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta parte o todos sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, y R³ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo (met)acrililo o un grupo alilo.

Una molécula puede contener dos o más grupos alquilenos diferentes en cuanto al número de átomos de carbono.

En el monómero (b), cuando están presentes dos o más grupos alquileo diferentes en cuanto al número de átomos de carbono en forma de $-(R^2O)_q$, la configuración de dichas unidades de repetición puede ser un forma de bloque o en forma aleatoria. q es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 9, más preferentemente de 1 a 4.

G es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_t-NHCOO-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4).

Como comonómero (b), se puede usar un tipo solo o dos o más tipos en combinación.

Preferentemente, R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo (met)acrililo, más preferentemente un átomo de hidrógeno. Preferentemente, R² es un grupo alquileo C_{2-4} , y G es preferentemente $-COO(CH_2)_r-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4). Cuando R³ es un grupo (met)acrililo, el fluorocopolímero tiende a adoptar una estructura de red tridimensional, y el fluorocopolímero se adhiere de manera firme al sustrato para proporcionar una excelente durabilidad. Como monómero (b), se puede usar un compuesto en el que R³ es un grupo (met)acrililo y un compuesto en el que R³ es un átomo de hidrógeno.

Se prefiere que el monómero (b) sea, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de polioxietilen glicol, mono(met)acrilato de polioxipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolioxietilen glicol, di(met)acrilato de trioxietilen glicol, di(met)acrilato de tetraoxietilen glicol, di(met)acrilato de polioxietilen glicol, metacrilato de acrililoiloxipolioxietilen glicol, (met)acrilato de 2-hidrox-3-acrililoiloxipropilo, di(met)acrilato de poli(oxipropilen-oxibutilen) glicol, di(met)acrilato de poli(oxietilen-oxipropilen) glicol o di(met)acrilato de poli(oxietilen-oxibutilen)glicol.

Entre ellos, se prefiere de forma particular metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Cuando se usa una pluralidad de ellos en combinación, desde el punto de vista de la polimerización y de la estabilidad de polimerización, se prefiere de forma particular el uso de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEDMA) en combinación.

Monómero (c), unidades polimerizadas (c')

El monómero (c) es un compuesto representado por $CH_2=C(COOH)-Q-COOH$. Las unidades polimerizadas (c') son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión de un doble enlace etilénico del monómero (c).

En la fórmula, Q es un grupo alquileo C_{1-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta algunos o todos sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo.

Preferentemente, el monómero (c) es $CH_2=C(COOH)-CH_2-COOH$ (ácido itacónico) o $CH_2=C(COOH)-CH_2CH_2-COOH$, más preferentemente ácido itacónico.

Se puede usar un tipo de monómero (c) solo o dos de sus tipos en combinación.

En las unidades polimerizadas (c'), parte o la totalidad de los grupos carboxilo pueden formar al menos una sal que se escoge entre el grupo que consiste en una sal de amonio y una sal de amina orgánica. Es preferible que por medio de la formación de dicha sal, se mejore la dispersabilidad del fluorocopolímero (A) en el medio acuoso. Con el fin de obtener dicho efecto, es preferible que al menos 80 % de los grupos carboxilo de las unidades polimerizadas (c') se encuentren en forma de sal, y más preferentemente que todas ellas se encuentren en forma de sal. Dicha sal se puede formar haciendo reaccionar los grupos carboxilo con una base.

Como base a usar para la formación de una sal de amonio, se prefiere amoníaco.

La base a usar (amina orgánica) para la formación de la sal de amina orgánica, por ejemplo, puede ser una monoalquilamina, dialquilamina o trialquilamina que presenta un grupo alquilo C1-4; una monoalcanolamina, dialcanolamina o trialcanolamina que presenta un grupo alcohol C1-4 que presenta hidrógeno en el grupo alquilo sustituido por un grupo hidroxilo; o un amino ácido. De manera específica, desde el punto de vista de seguridad y disponibilidad, por ejemplo, uno puede ser trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, bis(hidroximetil)metilaminometano, tris(hidroximetil)aminometano, lisina o arginina. Entre ellos, se prefiere más dietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol o tris(hidroximetil)aminometano.

Se prefiere de forma particular que parte o la totalidad de los grupos de las unidades polimerizables (c') formen una sal con al menos un miembro escogido entre el grupo que consiste en amoníaco, dietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano y 2-amino-2-metil-1-propanol.

Dicha sal se puede formar en el momento de dispersar el fluorocopolímero (A) en el medio acuoso, y el tiempo para la formación de la sal no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, como monómero (c), se puede usar uno en el que parte o la totalidad de los grupos carboxilo forman una sal, de manera que la sal se mantiene incluso después de la polimerización, o la sal se puede formar tras la copolimerización del monómero (c). En caso contrario, se pueden usar ambos métodos. Desde el punto de vista de la eficacia de producción, es preferible formar una sal tras la copolimerización del monómero (c).

Monómero (d), unidades polimerizadas (d')

Preferentemente, el fluorocopolímero (A) además contiene unidades polimerizadas (d') basadas en el siguiente monómero (d).

El monómero (d) es un monómero copolimerizable con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y es un monómero que presenta un grupo funcional que se escoge entre el grupo que consiste en grupo carboxilo, grupo isocianato, grupo isocianato en forma de bloques, un enlace de uretano, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo N-metilol y grupo N-alcoximetilo y que no contiene grupo polifluoroalquilo.

El monómero incluido en el monómero (a), (b) ó (c) no se encuentra incluido en el monómero (d).

Las unidades polimerizadas (d') son unidades polimerizadas formadas por medio de escisión de un doble enlace polimerizable del monómero (d).

Como monómero (d), se pueden mencionar los siguientes compuestos como preferidos.

Un compuesto que presenta un grupo carboxilo:

ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico.

Un compuesto que presenta un grupo isocianato:

(met)acrilato de 2-isocianato etilo, (met)acrilato de 3-isocianato propilo o (met)acrilato de 4-isocianato butilo.

Un compuesto que presenta un grupo isocianato en forma de bloques:

un aducto de oxima de 2-butanona de (met)acrilato de 2-isocianato etilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 2-isocianato etilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianato etilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianato etilo, un aducto de ε-caprolactama de (met)acrilato de 2-isocianato etilo, un aducto de oxima de 2-butanona de (met)acrilato de 3-isocianato propilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 3-isocianato propilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianato propilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianato propilo, un aducto de ε-caprolactama de (met)acrilato de 3-isocianato propilo, un aducto de oxima de 2-butanona de (met)acrilato de 4-isocianato de butilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 4-isocianato de butilo, un aducto de 3,5-

dimetilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianato de butilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 4-isocianato de butilo o un aducto de ϵ -caprolactama de (met)acrilato de 4-isocianato de butilo.

Un compuesto que presenta un enlace de uretano:

5 Isocianurato de trialilo, un aducto de diisocianato de tolueno de acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxipropio, un aducto de diisocianato de hexametileno de acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxipropilo o un aducto de diisocianato de hexametileno de triacrilato de pentaeritritol.

10 Un compuesto de alcoxisililo:

Un compuesto representado por $\text{CH}_2=\text{CR}_5\text{D-E-SiRaRbRc}$ (en el que D es $-\text{OCO}-$, $-\text{COO}-$ o un enlace doble, E es un grupo alquileo C1-4, cada uno de Ra, Rb y Rc que son independientes unos de otros, es un grupo alquilo C1-6 o un grupo alcoxi C1-6, y R5 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo). De manera específica, se pueden mencionar, por ejemplo, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildietoxisilano o viniltrimetoxisilano.

Un compuesto que presenta un grupo epoxi:

20 (Met)acrilato de glucidilo o un (met)acrilato de éter de monoglucidilo de polioialquilen glicol.

Un compuesto que presenta un grupo N-metilol o un grupo N-alcoximetilo:

25 (Met)acrilamida de N-metilol, (met)acrilamida de N-metoximetilo, (met)acrilamida de N-etoximetilo o (met)acrilamida N-butoximetilo.

Como monómero (d), se pueden usar dos tipos diferentes en combinación. Cuando el fluorocopolímero (A) contiene unidades polimerizadas (d') basadas en el monómero (d), es excelente en cuanto a durabilidad frente al lavado o la abrasión y excelente en cuanto a la repelencia de agua. De manera particular, con vistas a satisfacer tanto la resistencia frente a agua y aceite como la estabilidad de látex, es preferible usar un compuesto que presente un grupo carboxilo como monómero (d), siendo el ácido acrílico o el ácido metacrílico particularmente preferidos.

Otro monómero

35 En la presente invención, el fluorocopolímero (A) además contiene unidades polimerizadas basadas en un monómero (que puede ser denominado también como otro monómero) diferente de los monómeros (a), (b), (c) y (d) anteriores, que es apto para copolimerización con los monómeros (a), (b) y (c), desde el punto de vista de la adhesión del fluorocopolímero (A) al sustrato o del coste.

40 Como el mencionado otro monómero, se prefiere, por ejemplo, etileno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutanoato de vinilo, isodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, éter de cetilo y vinilo, éter de dodecilo y vinilo, éter de isobutilo y vinilo, éter de etilo y vinilo, éter de 2-cloroetilo y vinilo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida modificada con metilol, alquil vinil cetona, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de bencilo, un (met)acrilato que tenga un polisiloxano, acetato de alilo, N-vinil carbazol, maleimida o N-metilmaleimida.

50 Como otro monómero, se prefiere más cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno o butadieno, y se espera que la composición impermeabilizante frente a agua y aceite aumente la propiedad de barrera por medio de la mejora de la propiedad de formación de película.

Preferentemente, el fluorocopolímero (A) es un fluorocopolímero (A) polimerizado usando al menos un miembro que se escoge entre metacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo y metacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexilo, como monómero (a), al menos un miembro que se escoge entre mono(met)acrilato de dioxietilenglicol, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, di(met)acrilato de trietilenglicol y di(met)acrilato de tetraetilenglicol, como monómero (b) y al menos un miembro que se escoge entre ácido itacónico (que puede formar la sal anteriormente mencionada) como monómero (c).

60 El fluorocopolímero (A) comprende de 60 a 84 % en masa de unidades polimerizadas (a') basadas en el monómero (a), de 5 a 34 % en masa de unidades polimerizadas (b') basadas en el monómero (b) y de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c') basadas en el monómero (c).

Más preferentemente, el intervalo del contenido de las unidades polimerizadas (c') es de 2 a 6 % en masa.

65

La proporción de unidades polimerizadas basadas en el otro monómero del fluorocopolímero (A) es preferentemente de como máximo 30 % en masa, más preferentemente de como máximo 15 % en masa.

5 Dentro de los intervalos anteriores, un producto procesado tal como papel, un material no tejido, una alfombra, un cuero sintético/artificial o un producto de cuero natural, o una fibra, tratado con el fluorocopolímero (A) resulta excelente en cuanto a resistencia al aceite, resistencia al agua y resistencia frente a alcoholes.

10 En el caso de que el fluoropolímero (A) contenga unidades polimerizadas (d') basadas en el monómero (d), el contenido de las unidades polimerizadas (d') se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en masa.

Si el contenido de las unidades polimerizadas (d') es menor que 0,1 % en masa, no se obtiene el efecto adecuado de la adición, y si se supera 10 % en masa, resulta indeseable desde el punto de vista de la resistencia a aceite.

15 En dicho casos, intervalos preferidos de los respectivos contenidos de unidades polimerizadas (a') con respecto a (c') son de 40 a 97.9 % en masa de unidades polimerizadas (a'), de 1 a 50 % en masa de unidades polimerizadas (b') y de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c'). Intervalos más preferidos son de 70 a 90 % en masa de unidades polimerizadas (a'), de 2 a 20 % en masa de unidades polimerizadas (b'), de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c') y de 0,2 a 5 % en masa de unidades polimerizadas (d').

20 En la presente invención, los contenidos de las respectivas unidades polimerizadas son valores obtenidos a partir de las cantidades introducidas de los respectivos monómeros, en una base tal que la masa de unidades polimerizadas procedentes del iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena del fluorocopolímero (A) sean referidos como 0 (cero).

25 Preferentemente, el fluorocopolímero (A) presenta un peso molecular medio expresado en masa (Mw) de 5.000 a 100.000, más preferentemente de 20.000 a 90.000. Cuando el peso molecular medio expresado en masa es al menos el límite inferior dentro del intervalo anterior, la resistencia frente a agua y aceite resulta excelente, y cuando se encuentra en el límite más superior, la propiedad de formación de película y la estabilidad de líquido resultan excelentes.

30 En la presente memoria descriptiva, el peso molecular medio expresado en masa del fluorocopolímero (A) es un peso molecular calculado como metacrilato de polimetilo obtenido por medio de la medición, mediante cromatografía de permeabilidad de gel, usando una curva de calibración preparada mediante el uso de una muestra de metacrilato de polimetilo.

35

Proceso para la producción de fluorocopolímero

Se puede obtener el fluorocopolímero (A) llevado a cabo una reacción de polimerización en un disolvente mediante el uso de un método conocido. De manera específica, el fluorocopolímero (A) se obtiene por medio de una etapa de polimerización en un disolvente de una mezcla de monómeros que comprende los monómeros (a), (b), (c) anteriores y, si resulta necesario, el monómero (d) y otro monómero. La polimerización puede ser polimerización en disolución o polimerización en emulsión. No obstante, se prefiere polimerización en disolución desde el punto de vista de la estabilidad de polimerización.

45 El disolvente no se encuentra particularmente limitado, y por ejemplo, se pueden emplear los siguientes disolventes. De forma preferida, se pueden emplear, por ejemplo, una cetona (tal como acetona, etil metil cetona o isobutil metil cetona), un alcohol (tal como alcohol isopropílico), un alcohol de dicetona, un éster (tal como acetato de etilo o acetato de butilo), un éter (tal como éter diisopropílico), un compuesto de hidrocarburo alifático o un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo halogenado (tal como percloroetileno, tricloro-1,1,1-etano, triclorotrifluoroetano o dicloropentafluoropropano), dimetilformamida, N-metilpirrolidona-2, butiroacetona, dimetilsulfóxido (DMSO), éter de glicol y su derivado.

50 Con el fin de obtener una composición impermeabilizante frente a agua y aceite (denominada también como dispersión acuosa) que presenta el fluorocopolímero (A) dispersado en un medio acuoso, es preferible emplear un disolvente orgánico que presente un punto de fusión relativamente bajo o un disolvente orgánico capaz de formar una composición azeotrópica con agua, en la etapa de polimerización, en consideración de la eficacia de operación en la etapa después de la reacción de polimerización.

55 Preferentemente, el disolvente orgánico que presenta un punto de fusión relativamente bajo es uno que tenga un punto de ebullición a 1×10^5 Pa (en lo sucesivo referido simplemente como "punto de ebullición") de como máximo 80 °C, y, por ejemplo, puede ser de manera específica acetona o metanol.

60 Preferentemente, el disolvente orgánico anteriormente mencionado capaz de formar una composición azeotrópica con agua es alcohol 2-propílico, isobutil metil cetona, etil metil cetona o disolventes mixtos.

65 En la reacción de polimerización para obtener el fluorocopolímero, la proporción (concentración) de la cantidad total de monómeros es preferentemente de 5 a 60 % en masa, más preferentemente de 10 a 40 % en masa, basado en

100 % en masa de todos los materiales introducidos (incluyendo el disolvente de polimerización).

En la reacción de polimerización para obtener el fluoropolímero, es preferible emplear un iniciador de polimerización. Como iniciador de polimerización, preferentemente, por ejemplo, se pueden emplear persulfato de amonio, persulfato de potasio; un peróxido tal como peróxido de bencilo, peróxido de laurilo, peróxido de succinilo o perpivalato de terc-butilo; o un compuesto azo. Preferentemente, la concentración del iniciador de polimerización en el disolvente es de 0,1 a 1,5 partes en masa, por cada 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros.

Un ejemplo de iniciador de polimerización preferido puede ser persulfato de amonio, persulfato de potasio, dimetil-2,2'-azobis(2-metil propionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobisisobutironitrilo, 1,1-azobis(2-ciclohexano-1-carbonitrilo) ó 2,2'-azobis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietyl]propionamida] y, por ejemplo, se prefiere más persulfato de amonio, dimetil-2,2'-azobis(2-metil-propionato) o 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico).

Con el fin de ajustar el grado de polimerización (peso molecular) del fluorocopolímero (A), es preferible emplear un agente de transferencia de cadena en la reacción de polimerización. Como dicho agente de transferencia de cadena, se pueden emplear, por ejemplo, un alquil mercaptano (tal como un terc-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano o estearil mercaptano), aminoetanodiol, mercaptoetanol, ácido triglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico o 2,4-difenil-4-metil-1-penteno. Preferentemente, la cantidad del agente de transferencia de cadena es de 0,05 a 1 parte en masa por cada 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros de la reacción de polimerización.

Preferentemente, la temperatura de la reacción de polimerización está dentro del intervalo de temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, y con vistas a la utilización eficaz del iniciador de polimerización, es preferentemente al menos la temperatura para la vida media del iniciador de polimerización, más preferentemente de 30 a 90 °C.

Tras obtener el copolímero por medio de la reacción de polimerización, es preferible llevar a cabo la etapa de formación de sal mediante la adición de una base para formar una sal con grupos de ácido carboxílico en el copolímero. Como tal base, es posible emplear la misma que la base que se ha usado anteriormente para formar la sal con los grupos carboxílicos de las unidades polimerizadas (c'). Cuando los grupos carboxilo del copolímero se encuentran en forma de sal, se puede mejorar la estabilidad de los grupos carboxilo y se mejora la dispersabilidad del fluorocopolímero (A) en el medio acuoso.

Composición impermeabilizante frente a agua y aceite

El fluorocopolímero (A) a usar en la presente invención es útil como agente impermeabilizante frente a agua y aceite para conferir resistencia frente al agua y aceite a un sustrato. En el momento de aplicar el fluorocopolímero (A) al sustrato, se usa preferentemente en forma de composición impermeabilizante frente a agua y aceite que comprende el fluorocopolímero (A) y un medio acuoso.

Concretamente, la composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención comprende el fluorocopolímero (A) y un medio acuoso. Puede además contener otros aditivos.

La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención se encuentra en forma de dispersión acuosa que comprende el fluorocopolímero (A) y un medio acuoso que presenta un contenido de disolvente orgánico volátil de como máximo 1 % en masa.

En la presente invención, el disolvente orgánico volátil significa un disolvente orgánico que se volatiliza cuando se almacena a temperatura ambiente, y de manera específica, es un disolvente orgánico que presenta un punto de ebullición de como máximo 100 °C. En el presente documento, un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con el agua no se encuentra incluido en dicho disolvente orgánico volátil.

El medio acuoso puede ser un líquido que contiene agua y que presenta un contenido de disolvente orgánico volátil que es como máximo de 1 % en masa, de manera específica, es preferentemente agua o una mezcla azeotrópica que contiene agua.

Desde el punto de vista de eficacia de manipulación, y condiciones de seguridad y higiene, preferentemente el medio acuoso es agua, o una mezcla de agua con al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en propilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y alcohol de diacetona.

La composición impermeabilizante frente a agua y aceite en forma de dispersión acuosa se puede producir mediante adición de un medio acuoso tras la reacción de polimerización descrita anteriormente para dispersar el fluorocopolímero, y si es necesario, llevando a cabo el tratamiento del disolvente orgánico usado para la polimerización.

Preferentemente, la reacción de polimerización se lleva a cabo por medio de un método de polimerización de la mezcla de monómeros anteriormente mencionada en el disolvente orgánico anteriormente mencionado que presenta un punto de ebullición de como máximo 80 °C o en un disolvente orgánico que forma una composición azeotrópica con agua.

En el caso de que la composición impermeabilizante frente a agua y aceite contenga el medio acuoso, es preferible que parte o la totalidad de los grupos carboxilo de las unidades polimerizadas (c') formen la sal anteriormente mencionada. Por consiguiente, tras la polimerización, se añade la base anteriormente mencionada según requiera el caso, y se hace reaccionar la base con los grupos carboxilo en el fluorocopolímero para llevar a cabo la etapa de formación de sal o la formación de sal. Posteriormente, el copolímero que presenta grupos carboxilo convertidos en sal por medio de la etapa de formación de sal, se dispersa en el medio acuoso.

El medio acuoso y la base para convertir los grupos carboxilo en sal se pueden añadir de forma simultánea para dispersar el fluorocopolímero en el medio acuoso mientras se permite que transcurra la reacción de formación de sal (la etapa de formación de sal).

Posteriormente, se retira el disolvente orgánico, según se requiera en cada caso. La retirada del disolvente orgánico se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante tratamiento de separación (volatilización).

En la composición impermeabilizante frente a agua y aceite en forma de dispersión acuosa, el contenido de disolvente orgánico volátil es como máximo de 1 % en masa y del modo más preferido de cero.

Si la composición impermeabilizante frente a agua y aceite se encuentra en forma de dispersión acuosa, preferentemente el tamaño medio de partícula de las partículas principales del fluorocopolímero dispersado en agua (A) es de como máximo 100 nm, más preferentemente de como máximo 50 nm. Cuando el tamaño de partícula es de como máximo 50 nm, cuando se aplica la composición impermeabilizante frente a agua y aceite sobre varios sustratos, se puede suministrar una gran cantidad de fluorocopolímero (A) de manera uniforme al interior del sustrato, mejorando de este modo el rendimiento de la resistencia frente a agua y aceite, y obteniéndose un efecto de mejora de la durabilidad. Por ejemplo, resulta eficaz en el caso de que el tratamiento impermeabilizante frente a agua y aceite de papel se lleve a cabo por medio de un método de apresto interno (método de mezcla de la composición impermeabilizante frente a agua y aceite en la etapa de pasta de papel como material de partida para el papel) o en el caso de llevar a cabo el procesado por impregnación de cuero.

Preferentemente, la concentración del contenido de sólidos del fluorocopolímero (A) en la composición impermeabilizante frente a agua y aceite es de 1 a 50 % en masa, más preferentemente de 10 a 30 % en masa.

Además, se puede elegir de forma apropiada la concentración del contenido de sólidos en el momento de aplicar actualmente la composición impermeabilizante frente a agua y aceite sobre el sustrato, dependiendo del sustrato y del método de tratamiento. Por ejemplo, la concentración del contenido de sólidos es preferentemente de 0,005 a 10 % en masa, más preferentemente de 0,01 a 5 % en masa.

La composición impermeabilizante frente a agua y aceite puede contener un aglutinante, una resina, un agente de reticulación o un catalizador con el fin de mejorar la adhesión sobre el sustrato.

Por ejemplo, la pasta puede ser almidón hidroxietilado, almidón catiónico, almidón anfótero, almidón oxidado, almidón fosforilado o almidón modificados con enzimas.

Por ejemplo, la resina, puede ser un poli(alcohol vinílico), un látex de poli(cloruro de vinilo), un poli(alcohol vinílico), una resina de poliamidoamina modificada con epíclorhidrina o un copolímero de N-vinilformaldehído-vinilamina.

Como agente de reticulación, se prefiere, por ejemplo, un condensado o pre-condensado de urea o melamina-formaldehído, metilol-dihidroxietilen-urea o su derivado, una resina de poliamidoamina modificada con epíclorhidrina, urona, metilol-etileno-urea, metilol-propileno-urea, metilol-triazona, un condensado de dicianidamida-formaldehído, metilol-carbamato, metilol-(met)acrilamida o uno de sus polímeros.

Como catalizador, se prefiere, por ejemplo, cloruro de amonio, una sal de alcanolamina o una sal de acetato de circonio.

Además, la composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención puede contener varios aditivos. Como dichos aditivos, se prefiere por ejemplo una sustancia de relleno orgánica o inorgánica tal como talco, caolín, carbonato de calcio o dióxido de titanio; un agente de soporte tal como dextrina; un agente de retención; un floculante; un agente tampón; un bactericida; un biocida; un agente de sellado de iones metálicos; un agente que confiere naturaleza hidrófoba tal como ASA (anhídrido alquénil succínico) o AKD (dímero de alquil ceteno).

Producto procesado

El producto procesado de la presente invención es uno obtenido por medio de tratamiento de un sustrato con la

composición impermeabilizante frente a agua y aceite.

El sustrato no se encuentra particularmente limitado y, por ejemplo, puede ser papel, cartón, material textil no tejido, una alfombra, cuero artificial o natural o cuero natural.

Además, se puede tratar un polvo orgánico o inorgánico tal como sílice, alúmina, talco, sericina o polvo de resina con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite, y mediante el uso de dicho polvo como medio de vehículo, se puede conferir resistencia frente a agua y aceite a otro sustrato.

El método de tratamiento del sustrato con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite no se encuentra particularmente limitado con tal de que sea un método capaz de unir la composición impermeabilizante frente a agua y aceite al sustrato. Por ejemplo, se prefiere un método para revestir o impregnar el sustrato por medio de pulverización, cepillado, relleno, revestimiento con prensado de tamaño, revestimiento con prensado de tamaño dosificado, revestimiento con prensado de película, revestimiento por gravedad, revestimiento flexo, revestimiento con rodillos, humedecimiento con rotor o formación de espuma. Después de dicho revestimiento o impregnación, se lleva a cabo el secado a temperatura ambiente o a una temperatura más elevada que temperatura ambiente, y si es necesario, se puede aplicar un tratamiento térmico. Llevando a cabo dicho secado, y tratamiento térmico, es posible proporcionar una resistencia superior frente a agua y aceite.

En particular, en el caso que se use la composición impermeabilizante frente a agua y aceite para el tratamiento de por ejemplo papel, cartón o material textil no tejido, se puede emplear un método de apresto interno en el que se aplica composición impermeabilizante frente a agua y aceite directamente sobre la pasta de papel o fibra, seguido de conformación para dar lugar a una hoja, o el tratamiento de procesado se puede llevar a cabo por medio de un método denominado método de procesado en húmedo o con final húmedo.

Además, es posible usar apresto interno en el moldeo de la pasta de papel en el que se moldea un recipiente fabricado de papel directamente a partir del material de fibra tal como suspensión de pasta papelera.

Cuando se usa la composición impermeabilizante frente a agua y aceite para el apresto interno o para el acabado en húmedo de papel o cartón, es preferible usar una resina catiónica o almidón catiónico como agente de fijación o un agente de mejora del rendimiento.

Como resina catiónica, es posible usar al menos un miembro que se escoge entre poli(cloruro de dialildimetilamonio), polialilamina, polivinilamina, polietilenimina, poliamidopoliamina y su producto modificado con epiclorhidrina, un copolímero de acrilamida-alilamina, un copolímero de (met)acrilato de acrilamida-dimetilaminoetilo, un copolímero de (met)acrilato de acrilamida-dietilaminoetilo, un copolímero de (met)acrilato de acrilamida-dimetilaminoetilo cuaternario, un copolímero de (met)acrilato de acrilamida-dietilaminoetilo cuaternario y un copolímero de N-vinilformaldehído-vinilamina.

El fluorocopolímero (A) a usar en la presente invención es un copolímero sintetizado por medio de combinación de un monómero (a) que presenta un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} , el monómero (b) anteriormente mencionado y el monómero (c) anteriormente mencionado representado por medio de $CH_2-C(COOH)-Q-COOH$, y como se muestra en los Ejemplos que se proporcionan a continuación, mediante el tratamiento de un sustrato con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite de la presente invención que contiene dicho copolímero, es posible conferir buena resistencia frente a agua y aceite al sustrato incluso cuando el grupo perfluoroalquilo del monómero (a) es de cadena más corta que lo normal.

Especialmente, en comparación con el caso en el que no se emplea monómero (c) (Ejemplo de Preparación 14 y Ejemplo de Producción 14 proporcionados a continuación), se mejora la resistencia frente al agua y aceite, y de este modo, resulta evidente que el monómero (c) contribuye al desarrollo de la resistencia frente a agua y aceite del fluorocopolímero (A). La razón no se comprende de forma clara, pero se considera que un factor es que dicho monómero (c) presenta estructuras de ácido carboxílico y uno de ellos es un grupo carboxilo primario altamente reactivo, que es adsorbido de manera eficaz sobre un sustrato que presenta grupos funcionales polares.

55 Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención con más detalla haciendo referencia a los Ejemplos. No obstante, debe entenderse que la presente invención no se encuentra restringida a dichos Ejemplos. En lo siguiente, "%" significa "% en masa", a menos que se especifique lo contrario.

Se llevaron a cabo las evaluaciones por medio de los siguiente métodos.

Resistencia a aceite: ensayo de estuche

Se llevó a cabo un ensayo de estuche siguiendo el método de acuerdo con el método de TAPPI T559 cm-02. En el ensayo, se usó una disolución de estuche preparada mezclando aceite de ricino, tolueno y n-heptano con la proporción en peso que se muestra en la Tabla 1. El resultado vino representado por un número de estuche, y cuando mayor fue el número, mayor fue la resistencia frente a aceite.

Por medio de dicho ensayo de estuche, se puede reflejar la tendencia de resistencia frente a aceite de un papel de ensayo en un corto período de tiempo (en 15 segundos) y se usa ampliamente para la evaluación de la resistencia frente a aceite. El presente resultado de evaluación tiene importancia como índice para la tensión superficial de la superficie de papel.

En primer lugar, se coloca el papel sobre una superficie coloreada de negro, lisa y limpia, y se dejan caer una gota de disolución mixta (disolución del estuche) del número de estuche 12 sobre el papel de ensayo desde una altura de 13 mm. Quince segundos más tarde (tiempo de contacto: 15 segundos), se seca la disolución mixta incorporada por goteo con un papel secante limpio, después de lo cual se observó visualmente la superficie del papel que estuvo en contacto con la disolución mixta. Si el color de la superficie se vuelve oscuro, se lleva a cabo la misma operación con una disolución mixta de número de estuche 11, y se repite de forma secuencial la misma operación reduciendo el número de estuche, hasta que el color de la superficie no se vuelva oscuro. Se evalúa la resistencia frente a aceite por medio del primer número de estuche (el más grande) que no provoca que la superficie se vuelva de un color oscuro.

Tabla 1

Número de estuche	Proporción de mezcla (% en vol)		
	Aceite de ricino	Tolueno	n-Heptano
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

Ensayo de aceite comestible

Con el fin de llevar a cabo la evaluación en condiciones prácticas más reales, se evaluó la resistencia frente a varios aceites comestibles disponibles comercialmente.

Se dobló un papel de ensayo de 3 cm x 3 cm a lo largo de la línea diagonal para formar un pliegue y posteriormente se dobla a lo largo de la otra línea diagonal con el fin de hacer otro pliegue. Se deja caer aproximadamente 0,5 ml de aceite comestible sobre la intersección de los pliegues, y se coloca el papel de ensayo en un dispositivo de ensayo ambiental y se mantiene durante una hora bajo dos tipos de condiciones, es decir a 40 °C con una humedad relativa de 10 % y a 40 °C con una humedad relativa de 80 %. Una vez que se extrajo el papel de ensayo del dispositivo de ensayo ambiental, se secó el aceite comestible del papel, y se observó visualmente la penetración del aceite comestible en el interior del papel de ensayo.

La evaluación se llevó a cabo conforme a una escala de tres grados en la que O indica que no se observa traza alguna de penetración, Δ indica que existen trazas dispersas de penetración y X indica que tiene lugar una penetración más grande que la zona de contacto con el aceite comestible.

Como aceite comestible, se usaron aceite de soja (reactivo, primera calidad, fabricado por JUNSEI CHEMICAL CO., LTD), Resetta (nombre comercial, fabricado por The Nissin Oil Co. Ltd.) y Econa (nombre comercial, fabricado por Kao Corporation).

Resistencia al agua: ensayo de resistencia al etanol y agua

Con el fin de llevar a cabo la evaluación de la resistencia frente a agua en condiciones más reales, se llevó a cabo un ensayo de resistencia frente a etanol y agua por medio del siguiente método.

De acuerdo con el ensayo repelente de alcohol de WSP-80,8 (05), se llevó a cabo la evaluación usando una disolución mixta (disolución de ensayo) preparada mezclando etanol y agua con una proporción de mezcla (% en masa) como se identifica en la Tabla 2. No obstante, tras dejar caer la gota, el tiempo de espera (tiempo de contacto) hasta la evaluación fue de 15 segundos de la misma manera que con el ensayo de estuche.

En primer lugar, se colocó el papel sobre una superficie de vidrio transparente y limpia, y se colocó una disolución de ensayo con número de calificación 0 sobre el papel de ensayo con un tamaño que tenía un diámetro de aproximadamente 5 mm por medio de una pipeta. Quince segundos más tarde, se confirmó la presencia o ausencia de penetración, y en caso de no observar penetración, se colocó una gota de disolución de ensayo con número de calificación mayor sobre el papel de ensayo de la misma forma. Se repitió esta operación, y se tomó como resultado del ensayo el número de calificación más elevado que no provocó penetración alguna.

De acuerdo con el presente ensayo, se puede evaluar la resistencia al agua (número de calificación 0) y a una disolución acuosa de etanol (números de calificación de 1 a 10). El etanol penetra de manera más rápida en el papel que el agua. De este modo, cuanto mayor sea el número de calificación del resultado de evaluación, mejora es la resistencia frente a agua. Además, cuanto mayor sea el número de calificación del resultado de evaluación, mejor es la resistencia frente a alimentos que contienen etanoles o a disoluciones antisépticas de tipo etanol.

Tabla 2

Calificación	Proporción de mezcla etanol/agua	
	Etanol	Agua (% en masa)
0	0	100
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10
10	100	0

Evaluación de la estabilidad de dispersión

Se confirmó la estabilidad de la dispersión en agua (dispersión acuosa) del fluorocopolímero. En primer lugar, se colocó una dispersión acuosa preparada de forma que tuviera una concentración de contenido de sólidos de 20 % en masa en una botella de muestra de 110 ml preparada de vidrio transparente y se dejó reposar a temperatura ambiente durante tres días, momento en el que se evaluó visualmente la presencia o ausencia de sedimentación o aglomeración. La evaluación se llevó a cabo sobre la base de que cuando no se observó sedimentación o aglomeración, se identificó como ++, en caso de observarse ligeramente sedimentación o aglomeración se identificó como + y en caso de observar sedimentación o aglomeración importantes se identificó como -.

Preparación de los fluorocopolímeros

En los siguientes Ejemplos de Preparación 1 y 2, se prepararon fluorocopolímeros que tuvieran las composiciones de mezcla que se identifican en la Tabla 3. La unidad para las cantidades mezcla que se muestra en la Tabla 3 es la proporción (partes en masa) por cada 100 partes en masa de la masa de la cantidad total de monómeros.

Ejemplo de Preparación 1

Se introdujeron en un recipiente de ampolla de vidrio con una capacidad de aproximadamente 120 ml, metacrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo (en lo sucesivo denominado C6FMA) (pureza: 99,6 %) como monómero (A), metacrilato de 2-hidroxietilo (en lo sucesivo denominado HEMA) como monómero (b) y ácido itacónico (en lo sucesivo denominado como IA) como monómero (c) en la proporción de mezcla que se identifica en la Tabla (cantidad total de monómeros: 17,5 g), y al mismo tiempo, 52,5 g de acetona como disolvente y 1,8 g de dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato) (en lo sucesivo denominado AZMP) diluido con acetona hasta 10 % como iniciador de polimerización. Se repitió la sustitución con nitrógeno tres veces y se selló el recipiente con un tapón de caucho. Se dejó sedimentar el recipiente en un baño de agitación a temperatura constante caliente hasta una temperatura de agua de 65 °, y se llevó a cabo la polimerización durante 24 horas estableciendo el número de agitaciones en 110 veces por minuto, con el fin de obtener una disolución ligeramente amarilla que tenía una concentración de contenido de sólidos de 25 % (una disolución de acetona del copolímero). Se examinó el peso molecular del fluorocopolímero obtenido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, a través de la cual se determinó que el peso molecular medio expresado en masa (MW) fue de aproximadamente 48.000.

Ejemplo de Preparación 2

Se preparó un fluorocopolímero de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1 exceptuando que en el Ejemplo de Preparación 1, se modificó la proporción de mezcla de los monómeros como se identifica en la Tabla 3.

En la Tabla 3, se usó ácido metacrílico (en lo sucesivo denominado MMA) como monómero (d). La cantidad total de monómeros usada fue de 17,5 g. El peso molecular (MW) del fluorocopolímero obtenido fue de aproximadamente 50.000.

Tabla 3

	Ejemplo de Preparación 1	Ejemplo de Preparación 2
C6FMA (monómero a)	77	77
HEMA (monómero b)	13	13
IA (monómero c)	10	2,5
MAA (monómero d)		7,5
AZMP (iniciador de polimerización)	0,8	0,8
Disolvente para polimerización	Acetona	Acetona
MW del copolímero	48.000	50.000

Preparación de una dispersión acuosa que contiene fluorocopolímero

En los siguientes Ejemplos de Preparación 11 a 14, se prepararon fluorocopolímeros en las proporciones de mezcla que se muestran en la Tabla 4, y al mismo tiempo a medida que se producía la reacción con la base, se añade un medio acuoso para preparar una dispersión en agua (dispersión acuosa) del fluorocopolímero. La unidad de las cantidades de mezcla que se muestran en la Tabla 4 es una proporción (partes en masa) por cada 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros.

Ejemplo de Preparación 11

De la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 2, se polimerizó un fluorocopolímero y se añadieron 50 g de la disolución ligeramente amarilla obtenida, 1,3 g de 2-amino-2-metil-propanol (en lo sucesivo denominada AMP) como base y 45 de agua desionizada, se emulsionó y se dispersión, y posteriormente, se calentó por medio de un evaporador para destilar la acetona a presión reducida, obteniéndose de este modo una dispersión acuosa transparentes ligeramente naranja de un fluorocopolímero (contenido de disolvente orgánico volátil; como máximo 1 % en masa). Sobre esta disolución acuosa, se añadió más agua desionizada para obtener una dispersión acuosa (1) en la que la concentración del contenido de sólidos fue de 20 % en masa.

Se evaluó la estabilidad de dispersión de la dispersión acuosa obtenida del fluorocopolímero por medio del método anterior. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo de Preparación 12

Se obtuvo una dispersión acuosa (2) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 20 % en masa de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 11 exceptuando que en el Ejemplo de Preparación 11, se modificó la base por 1,3 g de dietanolamina (en lo sucesivo denominada DEA).

Se evaluó la estabilidad de dispersión de la dispersión acuosa obtenida del fluorocopolímero por medio del método anteriormente mencionado. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo de Preparación 13

Se obtuvo una dispersión acuosa (3) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 20 % en masa de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 11 exceptuando que en el Ejemplo de Preparación 11, se modificó como se muestra en la Tabla 4.

En este Ejemplo, como monómero (b), se usaron HEMA y dimetacrilato de trietilenglicol (TEDMA) en combinación. Se evaluó la estabilidad de dispersión de la dispersión acuosa obtenida del fluorocopolímero por medio del método anteriormente mencionado. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo de Preparación 14 (Ejemplo Comparativo)

Se obtuvo una dispersión acuosa (4) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 20 % en masa de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 11 exceptuando que en el Ejemplo de Preparación 11, se modificó la composición de monómeros como se muestra en la Tabla 4. En este ejemplo, no se empleó monómero (c). El peso molecular (MW) del fluorocopolímero fue de aproximadamente 56.000.

Se evaluó la estabilidad de dispersión de la dispersión acuosa obtenida del fluorocopolímero por medio del método anteriormente mencionado. La Tabla 4 muestra los resultados.

Tabla 4

	Dispersión acuosa del Ejemplo de Preparación 11 (1)	Dispersión acuosa del Ejemplo de Preparación 12 (2)	Dispersión acuosa del Ejemplo de Preparación 13 (3)	Dispersión acuosa del Ejemplo de Preparación 14 (4)
C6FMA (monómero a)	77	77	77	77
HEMA (monómero b)	13	13	12	13
TEDMA (monómero b)			1	
IA (monómero c)	2,5	2,5	2,5	
MAA (monómero d)	7,5	7,5	7,5	10
AZMP (iniciador de polimerización)	0,8	0,8	0,8	0,8
Disolvente para polimerización	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona
Base	AMP	DEA	AMP	AMP
Estabilidad de dispersión	++	+	++	++

Ejemplos de Producción 1 y 2: Proceso de impregnación de papel

Usando el fluorocopolímero obtenido en cada uno de los Ejemplos de Preparación 1 y 2 como agente impermeabilizante frente a agua y aceite, se produjo un papel impermeable frente a agua y aceite (papel procesado) mediante procesado por impregnación.

Concretamente, se diluyó la disolución de acetona del fluorocopolímero obtenido en cada uno de los Ejemplos 1 y 2 con ASAHIKLIN AK-225G (nombre comercial, fabricado por Asahi Glass Company, Limited) que es un disolvente para el polímero fluorado, de manera que la concentración de contenido de sólidos sería de 0,5 % en masa, para preparar una composición impermeabilizante frente a agua y aceite.

Como substratos, se prepararon papel sin apresto de gramaje 40 g/m² (en lo sucesivo referido como papel A) y papel sin apresto de gramaje 75 g/m² (en lo sucesivo referido como papel B), cada uno fabricado a partir de pasta de papel blanqueado kraft de madera dura en una proporción de mezcla de 7:3 en forma de papel A4 de filtro y seco fabricado por ADVANTEC (gramaje de 95 g/m², en lo sucesivo denominado como papel C). Se impregnó cada papel (substrato) con una composición impermeabilizante frente a agua y aceite durante 5 segundos y posteriormente se colgó al aire a temperatura ambiente durante 6 horas para evaporar el disolvente, seguido de secado a 100 °C durante 60 segundos por medio de un dispositivo de secado cilíndrico, para obtener un papel de base para los ensayos.

Mediante el uso del papel de base como papel de ensayo, se llevó a cabo el ensayo del estuche anteriormente mencionado y el ensayo de resistencia frente a etanol y agua. La Tabla 5 muestra los resultados de la evaluación.

Tabla 5

	Ejemplo de Producción 1			Ejemplo de Producción 2		
Agente impermeabilizante de agua y aceite	Ejemplo de Producción 1			Ejemplo de Producción 2		
Papel	A	B	C	A	B	C
Ensayo de estuche	9	10	10	8	9	9
Ensayo de resistencia de etanol y agua	7	8	5	6	7	5

Ejemplos de producción 11 a 13: apresto interno del papel

Mediante el uso de la dispersión acuosa del fluorocopolímero obtenido en cada uno de los Ejemplos de Preparación 11 a 13 como composición impermeabilizante frente a agua y aceite, se produjo un papel impermeable a agua y aceite (papel procesado) por medio de apresto interno.

Como pasta de papel de materia prima, se usó una obtenida batiendo una pasta papelera mixta de pasta de papel kraft blanqueada obtenida a partir de madera blanda y pasta de papel kraft blanqueada obtenida a partir de madera dura (presentando una proporción en masa de 7:3 en seco) por medio de un dispositivo de batido de ensayo niagara estándar TAPPI de JIS P 8221-1 hasta un refinado de 450 por medio de un refinado estándar de Canadá de JIS P 8121.

Se desintegró dicha pasta de papel por medio de un desintegrador de pasta de papel estándar TAPPI como se describe en JIS P 8220 a una concentración de pasta de papel de 1,2 % en masa y posteriormente, se añadió a la suspensión de pasta de papel obtenida, un copolímero de N-vinilformamida-vinilamina (nombre comercial: Catiofast VMP, fabricado por BASF Japan Ltd, en lo sucesivo denominado como VMP) como agente de fijación y posteriormente se añadió la dispersión acuosa del fluorocopolímero.

La Tabla 6 muestra la cantidad de agente de fijación (VMP) y la cantidad de dispersión acuosa. La cantidad de la Tabla 6 es la proporción (unidad: % en masa) de aditivo (contenido de sólidos) basado en 100 % en masa de la masa seca, de toda la pasta de papel de la suspensión de pasta de papel.

En el presente documento, se conoce el copolímero de N-vinilformamida-vinilamina como agente de fijación para fijar un compuesto aniónico a la pasta de papel (por ejemplo, JP-A-2005-42271).

Mediante el uso de la suspensión de pasta de papel obtenida de este modo, se fabricó a mano papel de gramaje 40 g/m² ó 60 g/m² por medio de un máquina de producción de hojas estándar descrita en JIS P 8222 y posteriormente se secó a 100 °C durante 60 segundos por medio de un dispositivo de secado cilíndrico con el fin de obtener papel de base para los ensayos.

Mediante el uso del papel de base obtenido en forma de papel de base, se llevó a cabo el ensayo de estuche anteriormente mencionado, el ensayo de resistencia de etanol y agua y el ensayo de aceite comestible. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos de la evaluación.

Ejemplo de producción 14: apresto interno del papel

Se produjo papel impermeable a agua y aceite y se evaluó de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 11 exceptuando que se usó la dispersión acuosa (4) del fluorocopolímero obtenida en el Ejemplo de Preparación 14 como composición impermeabilizante frente a agua y aceite. La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación.

Ejemplo de producción 15: apresto interno del papel

Se produjo y se evaluó el papel impermeable frente a agua y aceite y se evaluó de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 11 exceptuando que en el Ejemplo de Producción 11, se usó un agente impermeabilizante frente a aceite, fluorado disponible comercialmente que presentaba una cadena larga para el grupo fluoroalquilo en lugar de la dispersión acuosa del fluorocopolímero obtenido en el Ejemplo de Preparación 11. La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación. Como agente impermeabilizante de aceite fluorado, se usó ASAHI GUARD AG-530 (nombre comercial, sal de dietanolamina de éster de perfluoroalquiletilo de ácido fosfórico, siendo la longitud de cadena del grupo de perfluoroalquilo de al menos 8, y siendo la longitud media de cadena de aproximadamente 9, fabricado por Asahi Glass Company, Limited, contenido sólido del producto: 15 %).

Ejemplo de producción 16: apresto interno del papel

En lugar del fluorocopolímero, se usó un éster de ácido fosfórico que presenta un grupo perfluoroalquilo C₆ y que forma una sal de dietanolamina.

Concretamente, se preparó una dispersión acuosa (en lo sucesivo denominada C6P) de un compuesto que es una sal de dietanolamina de un éster de perfluoroalquiletilo de ácido fosfórico representado por medio de (C₆F₁₃CH₂CH₂O)_kP(=O)(ON(C₂H₅OH)₂)_{3-k} (en la que k =1,6) y que tiene una longitud de cadena del grupo perfluoroalquilo de 6 y se sometió a evaluación.

Se produjo papel impermeable al agua y aceite y se evaluó de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 11 exceptuando que en el Ejemplo de Producción 11, se usó C6P, preparado como se ha descrito anteriormente, en lugar de la dispersión acuosa del fluorocopolímero obtenido en el Ejemplo de Preparación 11. La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación.

Ejemplo de producción 17: apresto interno del papel

Se produjo y se evaluó el papel impermeable frente a agua y aceite de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 11 exceptuando que en el Ejemplo de Producción 11, se usó un agente impermeabilizante frente a aceite, fluorado y disponible comercialmente que no contenía grupo perfluoroalquilo de cadena larga en lugar de la dispersión acuosa del fluorocopolímero obtenida en el Ejemplo de Preparación 11. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 7.

Como agente impermeabilizante frente a aceite fluorado se usó Solvera PT5060 (nombre comercial, un producto que es un agente impermeabilizante frente a aceite, fluorado fabricado a partir de un producto de reacción de un diol de perfluoropoliéter con diisocianato de isoforona y que no contiene grupo perfluoroalquilo de cadena larga; fabricado por Solvay Solexis, contenido de sólidos en el producto: 25 %).

Tabla 6

	Ejemplo de Producción 11		Ejemplo de Producción 12		Ejemplo de Producción 13	
VMP	0,1 %		0,1 %		0,1 %	
Dispersión acuosa (1)	0,5 %					
Dispersión acuosa (2)			0,5 %			
					0,5 %	
Gramaje del papel	40 g/m ²	60 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²
Ensayo de estuche	4	7	4	4	7	7
Ensayo de resistencia de etanol y agua	4	8	4	4	8	8
Ensayo con aceite comestible 40 °C, RH de 10 %, 1 h						
Aceite de soja	O	O	O	O	O	O
Resetta	Δ	O	Δ	O	Δ	O
Econa	O	O	Δ	O	O	O
Ensayo con aceite comestible 40 °C, RH de 80 %, 1 h						
Aceite de soja	O	O	O	O	O	O
Resetta	Δ	O	Δ	O	Δ	O
Econa	O	O	Δ	O	O	O

5

Tabla 7

	Ejemplo de Producción 14		Ejemplo de Producción 15		Ejemplo de Producción 16		Ejemplo de Producción 17	
VMP	0,1 %		0,1 %		0,1 %		0,1 %	
Dispersión acuosa (4)	0,5 %							
AG-530			0,5 %					
C6P					0,5 %			
PT5060							0,50 %	
Gramaje del papel	40 g/m ²	60 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²	40 g/m ²	60 g/m ²
Ensayo de estuche	3	5	10	12	7	10	4	6
Ensayo de resistencia de etanol y agua	1	5	3	7	0	0	0	0
Ensayo con aceite comestible 40 °C, RH de 10 %, 1 h								
Aceite de soja	O	O	O	O	O	O	O	O
Resetta	Δ	Δ	Δ	O	X	O	Δ	O
Econa	Δ	O	Δ	O	X	X	O	O
Ensayo con aceite comestible 40 °C, RH de 80 %, 1 h								
Aceite de soja	O	O	O	O	Δ	O	X	Δ
Resetta	Δ	O	Δ	O	X	X	X	X
Econa	X	Δ	Δ	O	X	X	X	X

Los resultados de la Tabla 5 muestran que las hojas de papel procesadas (Ejemplos de Producción 1 y 2) tratadas con los fluorocopolímeros obtenidos en los Ejemplos de Preparación 1 y 2 son excelentes en cuanto a resistencia al agua, resistencia a etanol y resistencia a aceite.

10

Los resultados de la Tabla 6 muestran que las hojas de papel procesadas (Ejemplos de Producción 11 a 13) tratadas con las dispersiones acuosas de los fluorocopolímeros obtenidos en los Ejemplos de Preparación 11 a 13 presentan buena resistencia al agua, resistencia al etanol y resistencia al aceite. Además, en comparación con el Ejemplo de Producción 15 de la Tabla 7 que emplea un agente convencional impermeabilizante frente a aceite y fluorado que presenta un grupo perfluoroalquilo de cadena larga, en los Ejemplos de Producción 11 a 13, se obtuvieron resultados sustancialmente iguales en el ensayo de resistencia frente a etanol y agua y en el ensayo de aceite comestible aunque los resultaron pobres en el ensayo de estuche.

15

Además, como se muestra en la Tabla 4, las dispersiones acuosas de los fluorocopolímeros obtenidos en los Ejemplos de Preparación 11 a 13 fueron buenas en cuanto a estabilidad de la dispersión.

20

Por otra parte, como se muestra en los resultados de la Tabla 7, en el Ejemplo de Producción 14 en el que el fluorocopolímero no tiene monómero (c), la resistencia al agua y aceite resulta pobre. Además, en los Ejemplos de Producción 16 y 17, la evaluación de la resistencia frente a agua y etanol es 0, y la evaluación en el ensayo de aceite comestible, X es mucho, lo que indica una pobre resistencia frente a agua y aceite.

25

Aplicación industrial

5 El fluorocopolímero a usar en la presente invención es capaz de conferir excelente resistencia frente a agua y aceite a un sustrato. El sustrato tratado con el fluorocopolímero de la presente invención resulta excelente en cuanto a una propiedad de barrera tal como resistencia frente a agua y aceite.

10 Se puede usar papel y material textil no tejido con el fluorocopolímero de la presente invención para varios materiales de envasado, materiales de recubrimiento, materiales de absorción de sonido, filtros y materiales filtrantes. Además, el fluorocopolímero de la presente invención es capaz de conferir excelente resistencia frente a agua y aceite por ejemplo a fibras, materiales textiles, cuero y pieles.

15 Además, el fluorocopolímero a usar en la presente invención es capaz de conferir excelente resistencia frente a agua y aceite para polvos inorgánicos y orgánicos tales como sílice, alúmina, talco, sericina y polvos de resina, y dichos polvos resultan útiles para aplicaciones cosméticas. Además, dichos polvos se pueden usar como medio de soporte para conferir resistencia frente a agua o resistencia frente a aceite a otros sustratos. De este modo, resulta muy útil desde el punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

1. Una composición impermeabilizante frente a agua y aceite que comprende un fluorocopolímero y un medio acuoso, comprendiendo el fluorocopolímero de 60 a 84 % en masa de unidades polimerizadas (a') basadas en el siguiente monómero (a), de 5 a 34 % en masa de unidades polimerizadas (b') basadas en el siguiente monómero (b) y de 1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (c') basadas en el siguiente monómero (c), en la que el contenido del disolvente orgánico volátil en el medio acuoso no es mayor que 1 % en masa, y en las unidades polimerizadas (c'), parte o la totalidad de los grupos carboxilo forman al menos una sal que se escoge entre el grupo que consiste en una sal de metal alcalino, una sal de amonio y una sal de amina orgánica:
 - Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, en el que Z es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK$ - (en el que m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 1 a 4, y cada uno de W y K que son independientes unos de otros, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un enlace sencillo o un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor, n es 1 ó 2, con la condición de que 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 $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH(CH_2)_pOCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, p es un número entero de 0 a 4 y cuando n es 2, dos (Z-Y) presentes en una molécula pueden ser iguales o diferentes uno de otro;
 - Monómero (b): un compuesto representado por medio de $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$, en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta algunos o todos sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, q es un número entero de 1 a 10, G es $-COO(CH_2)_r-$ o $-COO(CH_2)_r-NHCOO-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4), y R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo o un grupo alilo;
 - Monómero (c): un compuesto representado por $CH_2=C(COOH)-Q-COOH$, en la que Q es un grupo alquileo C_{1-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta parte o la totalidad de sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo.
2. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con la reivindicación 1, que además contiene de 0,1 a 10 % en masa de unidades polimerizadas (d') del siguiente monómero (d):
 - Monómero (d): un monómero que es copolimerizable con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y que no está incluido en ninguno de los monómeros (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional que se escoge entre el grupo que consiste en grupo carboxilo, grupo isocianato, grupo isocianato en forma de bloques, grupo uretano, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo N-metilol y grupo N-alcoximetilo y que no contiene grupo polifluoroalquilo.
3. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que en la fórmula $(Z-Y)_nX$ anterior, Z es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} , Y es un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor, n es 1 y X es $-OCOCR=CH_2$ o n es 2 y X es $-OCOCH=CHCOO-$ (en la que R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno)
4. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el monómero (a) es un compuesto representado por medio de $F(CF_2)_sY^1OCOCR=CH_2$ (en la que s es un número entero de 1 a 6, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno e Y^1 es un grupo alquileo C_{1-10}).
5. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4, en la que en $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$ del monómero (b), G es $-COO(CH_2)_r-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4), R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} , q es un número entero de 1 a 10, y R^3 es un átomo de hidrógeno.
6. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con la reivindicación 5, en la que las unidades polimerizadas (b') son unidades polimerizadas basadas en metacrilato de 2-hidroxietilo.
7. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las unidades polimerizadas (c') son unidades polimerizadas basadas en ácido itacónico (parte o la totalidad de los grupos carboxilo pueden formar al menos una sal que se escoge entre el grupo que consiste en sal de amonio y una sal de amina orgánica).
8. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta un peso molecular medio expresado en masa de 5.000 a 100.000.
9. La composición impermeabilizante frente a agua y aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que parte o la totalidad de los grupos carboxilo de las unidades polimerizadas (c') forma sales con al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en amoníaco, dietanolamina,

tris(hidroximetil)aminometano y 2-amino-2-metil-1-propanol.

10. Un producto procesado tratado con la composición impermeabilizante frente a agua y aceite que se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

5

11. Un proceso para producir un flurocopolímero, que comprende la etapa de polimerizar una mezcla de monómeros que comprende de 60 a 84 % en masa del siguiente monómero (a), de 5 a 34 % en masa del siguiente monómero (b) y de 1 a 10 % en masa del siguiente monómero (c):

- 10 Monómero (a): un compuesto representado por $(Z-Y)_nX$, en el que Z es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} o un grupo monovalente representado por $C_mF_{2m+1}O(CFWCF_2O)_dCFK$ - (en el que m es un número entero de 1 a 6, d es un número entero de 1 a 4, y cada uno de W y K que son independientes unos de otros, es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo), Y es un enlace sencillo o un grupo orgánico bivalente que no contiene átomos de flúor, n es 1 ó 2, con la condición de que 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 $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$, $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$, $-CH(CH_2)_pOCOCR=CH_2$ ó $-OCOCH=CHCOO-$, R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, ϕ es un grupo fenileno, p es un número entero de 0 a 4 y cuando n es 2, dos (Z-Y) presentes en una molécula pueden ser iguales o diferentes uno de otro;
- 15 Monómero (b): un compuesto representado por medio de $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$, en la que R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta algunos o todos sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, q es un número entero de 1 a 10, G es $-COO(CH_2)_r$ o $-COO(CH_2)_t-NHCOO-$ (en la que r es un número entero de 0 a 4, y t es un número entero de 1 a 4), y R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo o un grupo alilo;
- 20 Monómero (c): $CH_2=C(COOH)-Q-COOH$, en la que Q es un grupo alquileo C_{1-4} , o un grupo alquileo C_{2-3} que presenta parte o la totalidad de sus átomos de hidrógeno sustituidos por grupos hidroxilo, y en el monómero (c), parte o la totalidad de los grupos hidroxilo pueden formar al menos una sal que se escoge entre una sal de amonio y un sal de amina orgánica.
- 25

- 30 12. El proceso para producir el fluorocopolímero de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la mezcla de monómeros además contiene de 0,1 a 10 % en masa del siguiente monómero (d):

- 35 Monómero (d): un monómero que es copolimerizable con los monómeros anteriores (a), (b) y (c) y que no está incluido en ninguno de los monómeros (a), (b) y (c) y que presenta al menos un grupo funcional que se escoge entre el grupo que consiste en grupo isocianato, grupo isocianato en forma de bloques, grupo uretano, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo N-metilol y grupo N-alcoximetilo y que no contiene grupo polifluoroalquilo.

- 40 13. Un proceso para producir una composición impermeabilizante frente a agua y aceite, que comprende una etapa de formación de sal de hacer reaccionar el fluorocopolímero obtenido por medio del proceso que se ha definido en la reivindicación 11 ó 12 con al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en amoníaco, dietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano y 2-amino-2-metil-1-propanol para convertir parte o la totalidad de los grupos carboxilo del fluorocopolímero en una sal o en sales, y una etapa de dispersar el fluorocopolímero después de la etapa de formación de sal en un medio acuoso.