

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 533**

51 Int. Cl.:

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08L 33/16** (2006.01)

**D04H 1/42** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2005 E 05765131 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1767583**

54 Título: **Composición de resina y moldeados de la misma**

30 Prioridad:

**25.06.2004 JP 2004187850**

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

**17.01.2014**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
UMEDA CENTER BUILDING, 4-12, NAKAZAKI-  
NISHI 2-CHOME, KITA-KU  
OSAKA-SHI, OSAKA 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**MASUDA, EIJI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 438 533 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 resina y moldeados de la misma

**5 Campo técnico**

La presente invención se relaciona con una composición de resina y con un producto moldeado que la comprende. El producto moldeado se caracteriza por el hecho de que el polímero que contiene flúor se segrega sobre la superficie del producto moldeado. Se puede usar el producto moldeado como artículos domésticos, materiales de oficina, materiales de interiores, materiales sanitarios, suministros médicos y similares.

**Técnica anterior**

Hasta la fecha, se conocen tecnologías para someter una superficie de un artículo moldeado a un tratamiento con flúor para impartir la propiedad de repelencia al agua y a los aceites a la superficie. Un método para realizar el tratamiento con flúor después del moldeado, sin embargo, presenta el problema de que la durabilidad de la repelencia al agua y a los aceites es débil, de tal modo que el uso repetido hace que se deteriore la repelencia al agua y a los aceites. Con objeto de resolver este problema, se han realizado estudios en los que se añade un compuesto que contiene flúor a una resina y se amasa luego en estado fundido antes de moldear la resina, de tal forma que se segrega el componente de flúor sobre la superficie después del moldeado, para impartir la propiedad de repelencia al agua y a los aceites.

Por ejemplo, la Patente Japonesa Nº 2.631.911 describe una composición preparada amasando en estado fundido un poliéter perfluorado u óxido de polipropileno perfluorado oleoso o gomoso con una resina termoplástica que puede formar un artículo moldeado, donde el contenido en flúor es diferente entre la parte interna y la superficie del artículo moldeado, de manera que se segrega una mayor cantidad de flúor sobre la superficie.

El aditivo que contiene flúor, sin embargo, tiene una compatibilidad relativamente pobre con la resina termoplástica, de tal forma que es necesario el amasado de alto rendimiento y alta cizalladura en un extrusor. La Patente Japonesa Nº 2.505.536 describe el amasado en estado fundido de un éster de un alcohol monohídrico o dihídrico y un compuesto que tiene un grupo perfluoroalquilo y un grupo carboxilo con un plástico y el moldeado después para impartir repelencia al agua y a los aceites al artículo moldeado. La cantidad del aditivo que contiene flúor, sin embargo, es grande, de aproximadamente un 5% en peso, por lo que el coste del producto resulta desfavorable.

La Patente Japonesa Nº 1.574.020 describe un compuesto éster de polifluoroalquilo limitado a un compuesto que se funde a la temperatura de moldeado, que se amasa con un caucho y se somete a una primera vulcanización en prensa de calor a 180°C durante 10 minutos y a una segunda vulcanización en horno a 150°C durante 15 horas, y se sangra entonces el compuesto éster de polifluoroalquilo sobre la superficie para formar una superficie no pegajosa, impartiendo así la capacidad de liberación del molde y la repelencia al agua y a los aceites. La Patente Japonesa Nº 2.685.904 describe la formulación de un éster que contiene grupos perfluoroalquilo con una resina termoplástica en una cantidad del 0,1 al 5% en peso en base a la resina termoplástica, su amasado en estado fundido, su moldeado y su tratamiento luego con calor a una temperatura de 70 a 130°C, para exhibir repelencia a una solución que contiene un surfactante, tal como un agente limpiador líquido. No se puede obtener, sin embargo, la repelencia a alcoholes pretendida cuando se evalúa el artículo moldeado producido mediante este método.

La Patente EE.UU. Nº 6.380.289 describe una composición termoplástica preparada incorporando un primer polímero termoplástico semicristalino con un modificador de superficie que contiene un grupo alifático que contiene flúor y un segundo polímero termoplástico. El grupo alifático que contiene flúor en el modificador de superficie tiene 8 átomos de carbono, como se muestra en los Ejemplos de dicha patente EE.UU.

A continuación, se describen los problemas medioambientales provocados por el ácido perfluorooctanoico (PFOA). Los resultados de las últimas investigaciones [un informe de la Environmental Protection Agency (EPA), "Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)] han mostrado que el PFOA (ácido perfluorooctanoico), un compuesto de fluoroalquilo de cadena larga, demuestra representar un peligro para el medio ambiente. En esta situación, la EPA anunció el 14 de abril de 2003 que habría que llevar a cabo más detenidamente la investigación científica sobre el PFOA.

Por otra parte, el Registro Federal (FR Vol. 68, Nº 73/16 de abril de 2003 [FRL-7303-8], <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), EPA Environmental News, para publicación: lunes 14 de abril de 2003, EPA intensifies scientific investigation of a chemical processing aid (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>), y EPA OPPT Fact Sheet, 14 de abril de 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>), han publicado que los telómeros tienen posibilidad de producir PFOA cuando se descomponen o metabolizan (aquí, telómero significa un

grupo fluoroalquilo de cadena larga), y también que los telómeros han sido ampliamente utilizados en extintores de fuego de espuma, productos de cuidados, materiales de lavado, alfombras, tejidos, papel, cuero, etc. para impartirles repelencia al agua y a los aceites y resistencia a la suciedad.

## 5 Descripción de la invención

### Problemas que la invención ha de resolver

10 Con objeto de mantener la repelencia, es necesario segregar un compuesto que contiene flúor sobre la superficie de un producto moldeado por amasado en estado fundido y moldeado de un polímero y del compuesto que contiene flúor. Incluso si se producen los artículos moldeados, sin embargo, según procedimientos convencionales, se tienen que emplear condiciones limitadas debido al uso del compuesto que contiene flúor, que tiene una baja compatibilidad con la resina termoplástica, con objeto de que el compuesto que contiene flúor se segregue fácilmente. Además, incluso aunque se puedan usar las condiciones habituales para el amasado, se producen  
15 problemas no deseados en términos de coste y procedimiento, tales como el problema de que se tenga que añadir una gran cantidad del compuesto que contiene flúor.

### Medios para resolver los problemas

20 El presente inventor realizó estudios detenidos con objeto de resolver estos problemas y descubrió que un compuesto que contiene flúor se segrega de manera efectiva sobre una superficie por amasado en estado fundido y moldeado de una resina termoplástica con un polímero que contiene flúor especificado, para obtener un artículo moldeado, y completó, por lo tanto, la presente invención.

25 La presente invención proporciona una composición de resina como se describe en las reivindicaciones.

La presente invención se relaciona también con un artículo moldeado a partir de la composición de resina. La forma del artículo moldeado incluye una fibra, una película y un tubo.

### 30 Efectos de la invención

Según la presente invención, se puede obtener un artículo moldeado excelente en cuanto a repelencia al agua y a los aceites (particularmente, repelencia a los alcoholes). Este artículo moldeado tiene un coste relativamente bajo y puede ser usado para productos tales como artículos domésticos (por ejemplo, un lavabo), materiales de oficina (por ejemplo, un tintero), materiales de interiores, materiales sanitarios y suministros médicos.  
35

### Modos de realización de la invención

40 Como ejemplos de la resina termoplástica (A), se incluyen una resina de poliamida (por ejemplo, nailon 6, nailon 12, nailon 66, nailon aromático), una resina de poliéster (por ejemplo, tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno), una resina de poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno y propileno, un copolímero de etileno o propileno y una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un terpolímero de etileno, propileno y una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de propileno y acetato de vinilo, un copolímero de estireno y una alfa-olefina, polibutileno y poliisobutileno), una resina de poliéter, una resina de poliéter éster, una  
45 resina de poliácrlato, una resina de acrilato de etilnalquilo, una resina de polidieno (por ejemplo, un polibutadieno y un copolímero de isobutileno e isopreno), una resina de poliuretano, una resina de poliéter éter cetona, una resina de poliéter imida, una resina de poliéter sulfona, una resina de sulfuro de polifenileno y una resina de policarbonato.

50 Entre ellas, es preferible la resina de poliolefina. Se pueden usar como resina de poliolefina polietileno, polipropileno, un copolímero aleatorio de etileno/propileno, un copolímero de etileno/alfa-olefina, un copolímero de propileno/alfa-olefina y polibutileno.

El polietileno incluye polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. El polipropileno incluye polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico, polipropileno atáctico y polipropileno amorfo.  
55

El polipropileno isotáctico antes mencionado es propileno de alta cristalinidad basado en propileno isotáctico preparado utilizando un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador metaloceno. El polipropileno isotáctico antes mencionado puede ser seleccionado y se puede disponer de él a partir de propileno generalmente disponible a nivel comercial para moldeo, tal como propileno para moldeo de inyección, propileno para moldeo de extrusión, propileno para película y propileno para fibra.  
60

El polipropileno amorfo antes mencionado es propileno que tiene una extremadamente baja cristalinidad preparado utilizando un catalizador metaloceno. El polipropileno amorfo puede ser una mezcla de propileno de

extremadamente baja cristalinidad preparado utilizando un catalizador metalloceno (por ejemplo, en una cantidad de al menos un 50% en peso en base a la cantidad total de la mezcla) y otro propileno. El polipropileno amorfo puede ser adquirido como, por ejemplo, Tafthren T-3512 y T-3522, fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.

5 En la presente invención, la resina termoplástica (A) puede ser una mezcla de al menos dos resinas termoplásticas. Como resina termoplástica (A), se puede utilizar una mezcla de resinas de una primera resina con una segunda resina que tiene una cristalinidad o un punto de fusión inferior a la primera resina. Uno de ellos de la cristalinidad o del punto de fusión de la segunda resina puede ser inferior al de la primera resina, o tanto la cristalinidad como el punto de fusión de la segunda resina pueden ser inferiores a los de la primera resina. La segunda resina puede ser una mezcla de al menos dos.

10 Las combinaciones de la primera resina/segunda resina son polipropileno/polietileno, polipropileno/polibutileno, polipropileno/polipropileno, polipropileno/copolímero de propileno-alfa-olefina y polipropileno/copolímero de etileno-alfa-olefina. Preferiblemente, en la combinación de polipropileno/polipropileno, la primera resina es propileno isotáctico (propileno cristalino) y la segunda resina es propileno amorfo.

15 En la mezcla de resinas de la primera resina y la segunda resina, la cantidad de la segunda resina puede ser del 1 al 60% en peso, por ejemplo del 2 al 40% en peso, particularmente del 3 al 30% en peso, especialmente del 5 al 20% en peso.

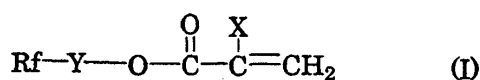
20 La cristalinidad significa el calor de cristalización medido por DSC ("Differential Scanning Calorimetry", calorimetría de barrido diferencial). La cristalinidad es el calor del pico exotérmico desarrollado cuando se calienta de 20°C a 200°C y se enfría después a 20°C. El calor de cristalización de la segunda resina puede ser inferior en al menos 1 J/g, preferiblemente al menos 5 J/g, más preferiblemente al menos 10 J/g, por ejemplo al menos 15 J/g, en particular al menos 20 J/g, al calor de cristalización de la primera resina.

25 El punto de fusión puede ser medido por DTA ("Differential Thermal Analysis", análisis térmico diferencial). El punto de fusión es un pico endotérmico que se desarrolla cuando se calienta desde la temperatura ambiente (de 10°C a 30°C). El punto de fusión de la segunda resina puede ser inferior en al menos 10°C, preferiblemente al menos 15°C, por ejemplo al menos 20°C, en particular al menos 25°C, al punto de fusión de la primera resina.

30 El grado de segregación en la superficie de un compuesto que contiene flúor puede ser analizado realizando un análisis de flúor de la superficie según XPS ("X-ray photoelectron spectroscopy", espectroscopia fotoelectrónica de rayos X). Se pueden comparar los grados de segregación en la superficie del compuesto que contiene flúor mediante los valores de la concentración de flúor en la superficie obtenidos mediante este método.

35 El polímero que contiene flúor (B) es preferiblemente un homopolímero de un compuesto polimerizable que contiene flúor o un copolímero de un compuesto polimerizable que contiene flúor y un compuesto copolimerizable (en particular, un compuesto polimerizable libre de flúor), que se preparan por tecnologías convencionalmente conocidas.

40 El compuesto polimerizable que contiene flúor es un éster de acrilato que contiene flúor de fórmula:



45 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (en el que  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo substituido o no substituido o un grupo fenilo substituido o no substituido;

50 Y es un grupo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  (en el que  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  (en el que  $\text{Y}^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo); y

55 Rf es un grupo fluoroalquilo o fluoroalqueno lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono.

En el éster de acrilato que contiene flúor, X es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

En la fórmula (I), el grupo Rf es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalqueno. El número de carbonos del grupo fluoroalquilo o fluoroalqueno es de 1 a 6, por ejemplo de 1 a 4.

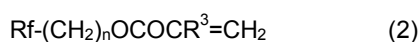
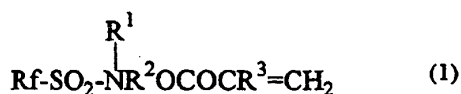
60 Como ejemplos del grupo fluoroalquilo, se incluyen  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,

-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> y -(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

5 Como ejemplos del grupo fluoroalqueno, se incluyen -CF=CF<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>, -CF(CF<sub>3</sub>)CF=CF<sub>2</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF=CF<sub>2</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF=CF<sub>2</sub> y -(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(CF<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>.

10 Y es un grupo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)SO<sub>2</sub>- (en el que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo -CH<sub>2</sub>CH(OY<sup>1</sup>)CH<sub>2</sub>- (en el que Y<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo). El grupo alifático es preferiblemente un grupo alqueno (particularmente de 1 a 4, por ejemplo 1 ó 2, átomos de carbono). El grupo aromático o cicloalifático puede estar sustituido o sin sustituir.

15 Como ejemplos del compuesto polimerizable que contiene flúor, se incluyen ésteres de acrilato de las fórmulas:



20



25



donde Rf es un grupo perfluoroalquilo de 1 a 6 átomos de carbono,  
 R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono,  
 R<sup>2</sup> es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono,  
 R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  
 30 Ar es un grupo arilo que eventualmente tiene un grupo sustituyente y  
 n es un número entero de 1 a 10.

Como ejemplos específicos del compuesto polimerizable que contiene flúor, se incluyen:

35 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)OCOCH=CH<sub>2</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,  
 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>,  
 40 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>,  
 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OCOCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> y  
 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>.

45

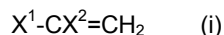
El compuesto copolimerizable puede ser un compuesto polimerizable libre de flúor.

El polímero que contiene flúor puede contener un compuesto polimerizable que contiene cloro como unidades repetitivas. El compuesto polimerizable que contiene cloro es un compuesto que tiene tanto un átomo de cloro como

un doble enlace carbono-carbono. Son ejemplos del compuesto polimerizable que contiene cloro el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el alfa-cloroacrilato (por ejemplo, un éster de alquilo (de 1 a 30 átomos de carbono)) y el metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo.

5 El compuesto polimerizable libre de flúor puede ser, por ejemplo, un (met)acrilato de alquilo libre de flúor.

El (met)acrilato de alquilo libre de flúor es generalmente un compuesto de fórmula:



10 donde  $X^1$  es un grupo carboxilato de alquilo (el grupo alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono) y  $X^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

15 El polímero que contiene flúor puede no contener el (met)acrilato de alquilo libre de flúor.

El otro compuesto copolimerizable puede ser diverso. Como ejemplos del otro compuesto copolimerizable, se incluyen:

- 20 (1) ácido acrílico y ácido metacrílico y ésteres de metilo, etilo, butilo, isobutilo, t-butilo, propilo, 2-etilhexilo, hexilo, decilo, laurilo, estearilo, isobornilo,  $\beta$ -hidroxietilo, glicidilo, fenilo, bencilo y 4-cianofenilo de los mismos;
- (2) ésteres vinílicos de ácidos grasos, tales como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido caprílico, el ácido láurico y el ácido esteárico;
- (3) compuestos estirénicos, tales como el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno y el p-metilestireno;
- 25 (4) compuestos haluro de vinilo y de vinilideno (excluyendo los cloruros), tales como el fluoruro de vinilo, el bromuro de vinilo y el fluoruro de vinilideno;
- (5) ésteres alílicos de ácidos grasos, tales como el heptanoato de alilo, el caprilato de alilo y el caproato de alilo;
- (6) vinilalquilcetonas, tales como la vinilmetilcetona y la viniletilcetona;
- (7) acrilamidas, tales como la N-metilacrilamida y la N-metilolmetacrilamida; y
- 30 (8) dienos, tales como el 2,3-dicloro-1,3-butadieno y el isopreno.

En el polímero que contiene flúor, que es el copolímero, la cantidad del compuesto polimerizable que contiene flúor puede ser de al menos un 10% en peso, por ejemplo de un 20 a un 80% en peso, en particular de un 30 a un 60% en peso. En el polímero que contiene flúor, la cantidad del compuesto polimerizable que contiene cloro es a lo sumo del 50% en peso, por ejemplo del 0 al 30% en peso, en particular del 0,5 al 25% en peso.

El peso molecular del polímero que contiene flúor puede ser, en general, de 1.000 a 1.000.000, en particular de 3.000 a 50.000 (por ejemplo, en términos de poliestireno medido por GPC).

40 La cantidad del polímero que contiene flúor (B) es de 0,1 a 10 partes en peso, por ejemplo de 0,1 a 5 partes en peso, en particular de 0,5 a 3 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la resina termoplástica (A). La composición de resina puede contener aditivos (es decir, agentes auxiliares), por ejemplo, un tinte, un pigmento, un agente antiestático, un antioxidante, un fotoestabilizador, un absorbente de UV, un neutralizador, un agente nucleante, un estabilizador epoxi, un agente de deslizamiento, un agente para prevenir el desarrollo de hongos, un pirorretardante y un plastificante, dependiendo de la necesidad.

La composición de resina de la presente invención puede ser obtenida amasando (por ejemplo, amasando en estado fundido) la resina termoplástica (A) con el polímero que contiene flúor (B). En general, la resina termoplástica (A) y el polímero que contiene flúor (B) son compatibles en el estado fundido. Se puede realizar el amasado por procedimientos convencionales, por ejemplo, un extrusor de una sola hélice, un extrusor de doble hélice y un rodillo. Se puede moldear la composición de resina así obtenida por procedimientos convencionales, tales como un procedimiento de moldeo por extrusión, un procedimiento de moldeo por inyección, un procedimiento de moldeo por compresión y formación de una película por prensa. Se puede moldear la composición de resina en varios artículos moldeados, tales como una fibra, una película y un tubo. Se puede tratar por calor el artículo moldeado obtenido en un horno, un horno de secado y similares después del moldeo. La fibra puede tener un diámetro de 0,2 a 2.000 micrómetros, por ejemplo de 0,5 a 50 micrómetros, y una longitud de 0,2 mm a 200 mm, por ejemplo de 2 a 30 mm.

Se puede preparar la composición de resina de la presente invención en forma de un tejido no tejido. Se puede obtener el tejido no tejido por un método de cardado, un método que utiliza aire, un método de fabricación de papel o un método de insuflación en estado fundido o un método de unión por hilado, donde se obtiene el tejido no tejido directamente de la extrusión en estado fundido. En la extrusión en estado fundido, es preferible usar una temperatura en la que se funden tanto la resina termoplástica (A) como el polímero que contiene flúor (B). El peso base del tejido no tejido no está particularmente limitado, pero puede ser de 0,1 a 1.000 g/m<sup>2</sup>. El peso base del tejido

no tejido es, por ejemplo, de 5 a 60 g/m<sup>2</sup> para un material de superficie de un artículo absorbente de líquidos y similares; de 10 a 500 g/m<sup>2</sup> para un artículo absorbente, una bayeta y similares; y de 8 a 1.000 g/m<sup>2</sup> para un filtro, según los usos del tejido no tejido.

## 5 Ejemplos

A partir de aquí, se ilustrará la presente invención con detalle mediante los siguientes Ejemplos.

### 10 Ejemplo comparativo 1

15 Se mezclaron PP-3155 (fabricado por Exxon Mobil Corporation) (primera resina) (polipropileno isotáctico) (90 partes en peso), Polyethylene J1019 (fabricado por Ube Industries, Ltd.) (segunda resina) (polietileno de baja densidad) (10 partes en peso) y un copolímero (polímero que contiene flúor) (1 parte en peso) entre C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> (una mezcla de compuestos donde n es 6, 8, 10, 12 y 14 (n es 8 como media)) (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "FA") y acrilato de estearilo (al que en adelante se hará aquí referencia como "StA"), que tiene una proporción de FA/StA = 40/60 (razón en peso), a 180°C en un extrusor de doble hélice, y se moldearon luego por prensa caliente para obtener una película.

20 Se midieron el ángulo de contacto de un líquido de mezcla de IPA/agua (70/30 (razón en volumen)) y el ángulo de contacto del agua con objeto de evaluar la repelencia a alcoholes de esta película. Se midió el grado de segregación del compuesto que contiene flúor en la superficie analizando el componente de flúor en la superficie mediante ESCA-3400, fabricado por Shimadzu Corporation. Se midió el punto de fusión de la resina mediante RTG220, fabricado por SII NanoTechnology Inc. Se midió el calor de cristalización de la resina mediante DSC 822e, fabricado por METTLER-TOLEDO K.K.

### 25 Ejemplo 1

30 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de Polybutylene DP-8911 (fabricado por Shell Corporation) (10 partes en peso) como segunda resina y de un copolímero de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "13FA") y StA que tenía una proporción de 13FA/StA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

### 35 Ejemplo 2

40 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de un copolímero de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "13FMA") y StA que tenía una proporción de 13FMA/StA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

### 45 Ejemplo 3

50 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de Polyethylene J5019 (fabricado por Ube Industries, Ltd.) (polietileno de baja densidad) (10 partes en peso) como segunda resina y de un copolímero (1 parte en peso) de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "9FA") y StA que tenía una proporción de 9FA/StA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

### 55 Ejemplo 4

60 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de un copolímero (1 parte en peso) de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "9FMA") y StA que tenía una proporción de 9FMA/StA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

### Ejemplo 5

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de un copolímero (1 parte en peso) de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCCI=CH<sub>2</sub> (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "9FCIA") y StA que tenía una proporción de 9FCIA/StA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

**Ejemplo 6**

5 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización sólo de Polyethylene J1019 (fabricado por Ube Industries, Ltd.) (100 partes en peso) como resina termoplástica.

**Ejemplo 7**

10 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1 para preparar y evaluar una película, excepto por la utilización de Taffhren T-3512 (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) (polipropileno amorfo) (10 partes en peso) como segunda resina y de un copolímero (1 parte en peso) de  $C_4F_9CH_2CH_2OCOCH=CH_2$  (monómero que contiene flúor, al que en adelante se hará aquí referencia como "9FA") y de metacrilato de estearilo (al que en adelante se hará aquí referencia como "StMA") que tenía una proporción de 9FA/StMA=40/60 (razón en peso) como polímero que contiene flúor.

15 Se muestran los ingredientes de los Ejemplos y del Ejemplo comparativo en la Tabla 1, y se muestran los ángulos de contacto y los resultados de los análisis en la Tabla 2.



Tabla 1

	Primera resina				Segunda resina				Polímero que contiene flúor	
	Tipo	Punto de fusión	Calor de cristalización	Cantidad	Tipo	Punto de fusión	Calor de cristalización	Cantidad	Tipo	Cantidad
Ejemplo comp. 1	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PE de baja densidad	110°C	100 J/g	10 partes en peso	FA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 1	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PB	95°C	0,07 J/g	10 partes en peso	13FA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 2	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PB	95°C	0,07 J/g	10 partes en peso	13FMA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 3	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PE de baja densidad	109°C	99 J/g	10 partes en peso	9FA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 4	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PE de baja densidad	110°C	100 J/g	10 partes en peso	9FMA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 5	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PE de baja densidad	110°C	100 J/g	10 partes en peso	9FCIA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 6	PE de baja densidad	110°C	100 J/g	100 partes en peso	-	-	-	-	9FA/StA	1 parte en peso
Ejemplo 7	PP de alto punto de fusión	168°C	101 J/g	90 partes en peso	PP amorfo	158°C	15 J/g	10 partes en peso	9FA/StMA	1 parte en peso

PP: polipropileno  
 PE: polietileno  
 PB: polibutileno

Tabla 2

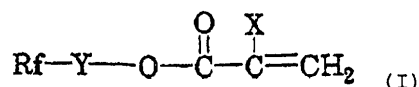
		Ej. Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Ángulo de contacto (°)	Agua con intercambio de iones	100	100	100	100	100	100	100	100
	IPA/agua con intercambio de iones	40	42	42	41	40	40	41	43
Concentración de flúor en la superficie de la película (% en masa)		15	18	18	17	17	17	17	18

- 5 Por los resultados de la Tabla 2, se entiende que las propiedades cuando el número de carbonos del grupo Rf en el compuesto polimerizable que contiene flúor es 4 (Ejemplos 3 a 7) y 6 (Ejemplos 1 a 2) son al menos comparables a las propiedades cuando el número de carbonos es 8 (Ejemplo comparativo 1).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende:

- 5 (A) 100 partes en peso de una resina termoplástica que comprende (I-1) una primera resina y (I-2) una segunda resina, donde la combinación de la primera resina/segunda resina es seleccionada entre el grupo consistente en polipropileno/polietileno, polipropileno/polibutileno, polipropileno/polipropileno, polipropileno/copolímero de propileno-alfa-olefina y polipropileno/copolímero de etileno-alfa-olefina, y  
10 (B) de 0,1 a 10 partes en peso de un polímero que contiene flúor que tiene unidades repetitivas derivadas de un éster de acrilato que contiene flúor de fórmula:



- 15 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (en el que  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;  
20 Y es un grupo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  (en el que  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2-$  (en el que  $\text{Y}^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo); y  
Rf es un grupo fluoroalquilo o fluoroalqueno lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono.

25 2. La composición de resina según la reivindicación 1, donde, en la mezcla de resinas de la primera resina y la segunda resina, la cantidad de la segunda resina es del 1 al 60 % en peso.

3. La composición de resina según la reivindicación 1, donde la cristalinidad o el punto de fusión de la primera resina (I-1) es superior a la cristalinidad o el punto de fusión de la segunda resina (I-2).

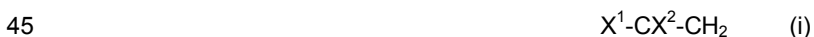
30 4. La composición de resina según la reivindicación 1, donde el polímero que contiene flúor (B) es un homopolímero o un copolímero que contiene una unidad repetitiva derivada de un éster de acrilato que contiene flúor.

5. La composición de resina según la reivindicación 4, donde, en el éster de acrilato que contiene flúor de fórmula (I), X es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

35 6. La composición de resina según la reivindicación 4, donde el polímero que contiene flúor (B) es un copolímero del éster de acrilato que contiene flúor y de un compuesto polimerizable libre de flúor.

40 7. La composición de resina según la reivindicación 6, donde el compuesto polimerizable libre de flúor es un (met)acrilato de alquilo libre de flúor.

8. La composición de resina según la reivindicación 7, donde el (met)acrilato de alquilo libre de flúor es un compuesto de fórmula:



donde  $\text{X}^1$  es un grupo carboxilato de alquilo (el grupo alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono) y  $\text{X}^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

50 9. La composición de resina según la reivindicación 1, que se prepara mezclando en estado fundido la resina termoplástica (A) con el polímero que contiene flúor (B).

10. Un producto moldeado que puede ser obtenido moldeando la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

55 11. Uso de un producto moldeado según la reivindicación 10 como producto doméstico, material de oficina, material de interiores, material sanitario o suministro médico.

60 12. Un tejido no tejido formado por fibras que comprenden la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.