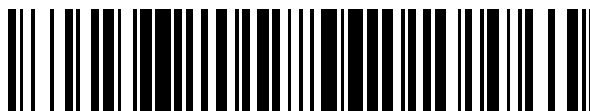


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 829**

51 Int. Cl.:

C08F 220/22 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
D21H 17/34 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010** **E 10809960 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014** **EP 2468781**

54 Título: **Copolímero, agente de tratamiento para papel y papel tratado**

30 Prioridad:

18.08.2009 JP 2009189110

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

30.01.2015

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:

MATSUDA, MICHIO;
UEHARA, TETSUYA;
UESUGI, NORIMASA;
YAMAMOTO, IKUO y
KUSUMI, KAYO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 527 829 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímero, agente de tratamiento para papel y papel tratado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero y a un agente de tratamiento para papel que comprende dicho copolímero, y a papel tratado con dicho agente de tratamiento para papel.

10 **Antecedentes de la invención**

Hasta la fecha se han propuesto varios compuestos poliméricos que contienen flúor. Los compuestos poliméricos que contienen flúor tienen la ventaja de poseer excelentes propiedades de resistencia al calor, resistencia a la oxidación, resistencia a la intemperie y similares. Los compuestos poliméricos que contienen flúor se usan, por ejemplo, como agentes repelentes del agua y de aceites y agentes de liberación de la suciedad utilizando las propiedades de baja energía libre que poseen los compuestos poliméricos que contienen flúor, es decir, la dificultad de su adherencia.

Recientemente, en lo que respecta a compuestos que contienen un grupo Rf que tiene 8 átomos de carbono preparados mediante telomerización, el Registro Federal (FR Vol. 68, N° 73/16 de abril de 2003 [FRL-7303-8]) (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>), EPA Environmental News para su publicación el lunes 14 de abril de 2003 "EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoapr.pdf>), y EPA OPPT FACT SHEET del 14 de abril de 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) ha anunciado que un "telómero" puede metabolizar o descomponer el ácido perfluorooctanoico (de aquí en adelante abreviado como "PFOA").

La EPA (agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos) ha anunciado que refuerza la investigación científica sobre el PFOA (cf. Informe de la 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>)).

El Documento de patente 1 (memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 4366299) divulga un polímero que contiene flúor, pero el polímero no se dispersa en agua. El Documento de patente 4 (memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 4127711) divulga un polímero que contiene flúor que se dispersa en agua. El Documento de patente 5 (memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 5247008) divulga un polímero que contiene flúor que comprende un monómero que contiene flúor, un monómero que contiene nitrógeno y un monómero que contiene un grupo óxido de alquileo. En las tecnologías de los Documentos de patente 1, 4 y 5, el número de átomos de carbono en el grupo Rf del monómero que contiene flúor en general es de al menos 8. En la industria no se ha utilizado suficientemente algún monómero que contenga flúor con el grupo Rf que contenga de 1 a 6 átomos de carbono.

El Documento de patente 3 (publicación internacional WO 2005/090423) divulga el uso de un copolímero como agente de liberación de la suciedad del papel, que está basado en un monómero de flúor: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ donde el número de átomos de carbono (n) del grupo Rf es de 1 a 6, y un monómero amino y un monómero de polietilenglicol como comonómeros, pero la memoria descriptiva, incluyendo los Ejemplos, no dice nada acerca de un monómero que tenga un esqueleto de vinilpirrolidona.

El Documento de patente 2 (publicación internacional WO 2003/106519) divulga un copolímero, que está basado en un monómero de flúor: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ donde el número (n) de átomos de carbono del grupo Rf es 4, y un monómero amino y un monómero de pirrolidona como comonómeros, pero sus ejemplos no describen monómeros de flúor donde el número (n) de átomos de carbono en el grupo Rf sea 6.

Hasta la fecha no se ha descrito ni sugerido un copolímero, que esté basado en un monómero de flúor $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_n\text{F}$ donde el número (n) de átomos de carbono del grupo Rf sea de 1 a 6, y un monómero amino y un monómero de pirrolidona como comonómeros.

Los polímeros que contienen flúor descritos en estos documentos de patente no pueden conferir una resistencia a aceites y repulsión al agua suficientes.

Documento de patente 1: Memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 4366299

Documento de patente 2: Publicación internacional WO2003/106519

Documento de patente 3: Publicación internacional WO2005/090423

65 Documento de patente 4: Memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 4127711

Documento de patente 5: Memoria descriptiva de patente de Estados Unidos número 5247008

Sumario de la invención**Problemas a resolver por la invención**

- 5 Un objeto de la invención es proporcionar un agente resistente al agua y a aceites a base de un monómero de flúor donde el número de átomos de carbono (n) del grupo Rf sea de 1 a 6, que pueda conferir al papel una resistencia al aceite y una resistencia al agua excelentes.

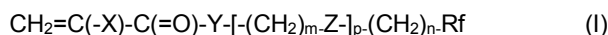
Divulgación de la invención

10

Problemas a resolver por la invención

La presente invención se refiere a un copolímero que contiene flúor, que comprende

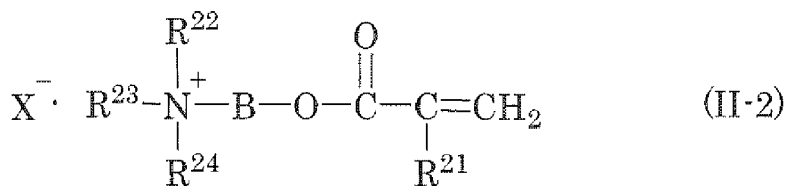
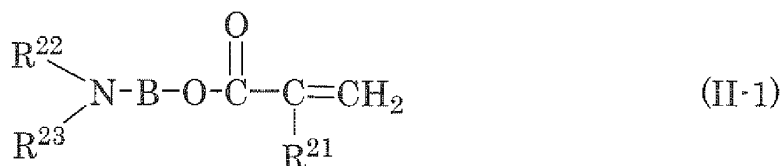
- 15 (a) unidades de repetición derivadas de un monómero que contiene flúor de la fórmula general:



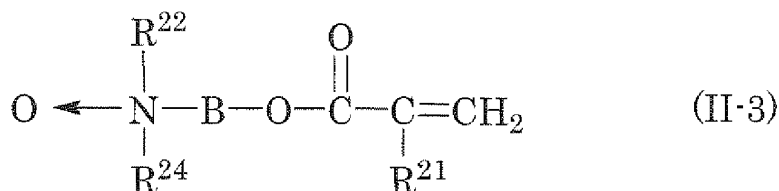
- 20 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

- 25 Y es $-\text{O}-$ o $-\text{NH}-$;
Z es un enlace directo, $-\text{S}-$ o $-\text{SO}_2-$;
Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
m es de 1 a 10, n es de 0 a 10, y p es 0 o 1;

- 30 (b) unidades de repetición derivadas de al menos un monómero amino de la fórmula general:



o

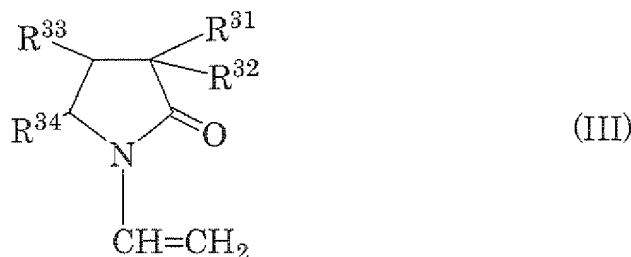


35

donde B es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

- 40 R^{21} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 R^{22} , R^{23} y R^{24} son en cada caso, iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo hidroxietilo o un grupo bencilo, o R^{22} y R^{23} se toman juntos para formar un grupo orgánico divalente que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, y
X⁻ es un grupo aniónico; y

(c) unidades de repetición derivadas de un monómero de pirrolidona de la fórmula general:



5 donde R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son en cada caso, iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

La presente invención también se refiere a una composición que comprende un copolímero que contiene flúor, y agua y/o un disolvente orgánico.

10 La presente invención además se refiere a un método de preparación de dicha composición, que comprende las etapas de:

- 15 (1) polimerización de una mezcla monomérica que comprende un monómero de la fórmula (I), un monómero de la fórmula (II-1) o (II-2), y un monómero de la fórmula (III), en un disolvente orgánico para dar una solución de un polímero,
 (2) extracción del disolvente orgánico de la solución de polímero, y adición de agua,
 (3) opcionalmente, adición de un ácido para convertir un grupo amino del polímero en una sal de amonio, y
 (4) opcionalmente, adición de un agente oxidante para convertir grupo amino del polímero en un grupo N-óxido.

Efectos de la invención

El copolímero de la presente invención se puede dispersar fácilmente en agua.

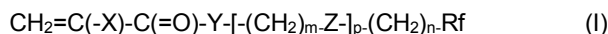
25 Al papel tratado con el polímero de la presente invención se le proporciona una alta resistencia a aceites y una alta resistencia al agua.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 muestra esquemáticamente un tubo de sedimentación usado en un ensayo para medir la estabilidad de una dispersión acuosa.

Modos para realizar la invención

35 El monómero que contiene flúor (a) tiene la fórmula general:



40 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 21 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

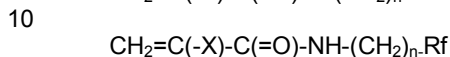
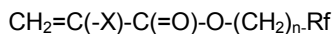
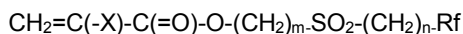
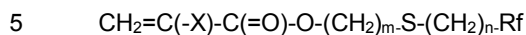
45 Y es -O- o -NH-;
 Z es un enlace directo, -S- o -SO₂-;
 Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
 m es de 1 a 10, n es de 0 a 10, y p es 0 o 1;

50 En la fórmula general (I), p preferentemente es 0. Un ejemplo preferido de X es un átomo de hidrógeno.

En general, el monómero que contiene flúor (a) tiene el grupo Rf que es un grupo perfluoroalquilo y/o un grupo fluoroalquilo parcialmente fluorado. El grupo Rf preferentemente es un grupo perfluoroalquilo. El número de átomos de carbono en el grupo Rf es de 1 a 6, preferentemente 4, 5 o 6, en particular 6. Ejemplos del grupo Rf incluyen -
 55 CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -CF₂CF₂CF₂CF₃, -CF₂CF(CF₃)₂, -C(CF₃)₃, -(CF₂)₄CF₃, -(CF₂)₂CF(CF₃)₂, -CF₂C(CF₃)₃, -CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃, y -(CF₂)₅CF₃. El monómero que contiene flúor (a) se puede usar solo o en una

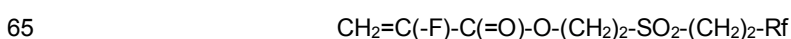
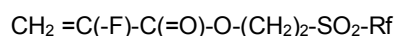
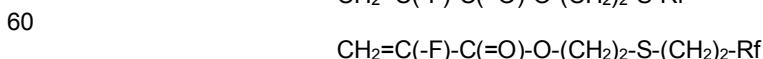
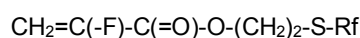
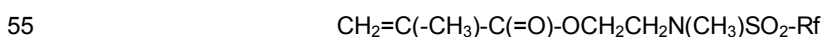
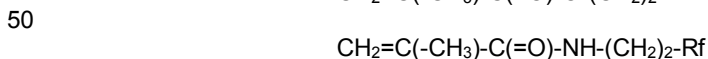
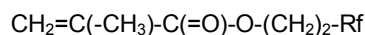
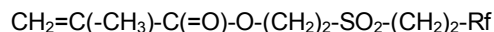
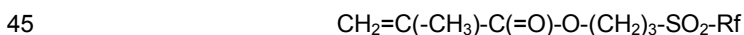
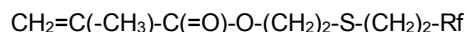
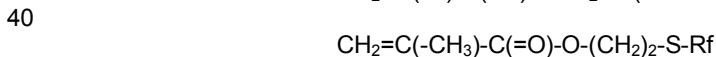
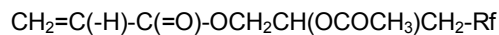
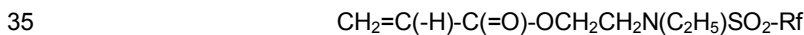
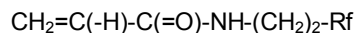
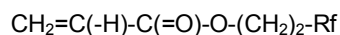
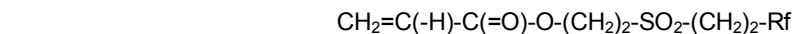
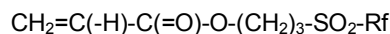
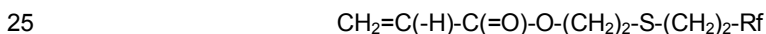
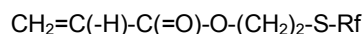
mezcla de al menos dos.

Ejemplos del monómero que contiene flúor (a) incluyen los siguientes:



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 CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;
Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
m es de 1 a 10, y n es de 0 a 10.

20 Ejemplos del monómero que contiene flúor (a) incluyen los siguientes, a los cuales no se limita la presente invención.



[illegible]

	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
5	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$
10	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
15	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
20	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
25	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
30	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
35	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
40	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
45	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
50	$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

donde Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

- 55 El monómero amino (b) es un compuesto que tiene al menos un átomo de nitrógeno (en particular un grupo amino) y un doble enlace carbono-carbono. El monómero amino (b) es un compuesto de la fórmula general (II-1) donde el átomo de nitrógeno no está cationizado, un compuesto de la fórmula general (II-2) donde el átomo de nitrógeno está cationizado, o un N-óxido de la fórmula general (II-3). El monómero amino de la fórmula (II-1) es un (met)acrilato que no tiene grupo catiónico (y grupo N-óxido). El monómero amino de la fórmula general (II-2) es un (met)acrilato que tiene un grupo catiónico. El monómero amino de la fórmula (II-3) es un (met)acrilato que tiene un grupo N-óxido.
- 60

En la fórmula (II-1), R^{22} y R^{23} pueden ser independientemente un grupo alquilo, o R^{22} y R^{23} se pueden tomar juntos para formar un grupo orgánico divalente (por ejemplo, un grupo cicloalquilamina). El grupo alquilo preferentemente es un grupo metilo o un grupo etilo.

65

Como grupo catiónico puede haber una base de amonio cuaternario. En otras palabras, en la fórmula (II-2), R^{22} , R^{23} y R^{24} pueden ser independientemente un grupo alquilo, o R^{22} y R^{23} se pueden tomar juntos para formar un grupo orgánico divalente (por ejemplo, un grupo cicloalquilamina) y R^{24} puede ser un grupo alquilo. Preferentemente, el grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo.

En la fórmula (II-1) a (II-3), el grupo orgánico divalente donde R^{22} y R^{23} juntos forman el grupo orgánico divalente preferentemente es un grupo polimetileno que tiene al menos 2 átomos de carbono, un grupo donde se ha sustituido al menos un átomo de hidrógeno en dicho grupo polimetileno, o un grupo donde se ha insertado un átomo de oxígeno de éter en un enlace carbono-carbono de dicho grupo polimetileno. Preferentemente, el sustituyente que sustituye al átomo de hidrógeno del grupo polimetileno es un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo n-propilo. R^{22} y R^{23} se pueden juntar para unirse a un átomo de nitrógeno y así formar un grupo morfolino, un grupo piperidino, y un grupo 1-pirrolidinilo.

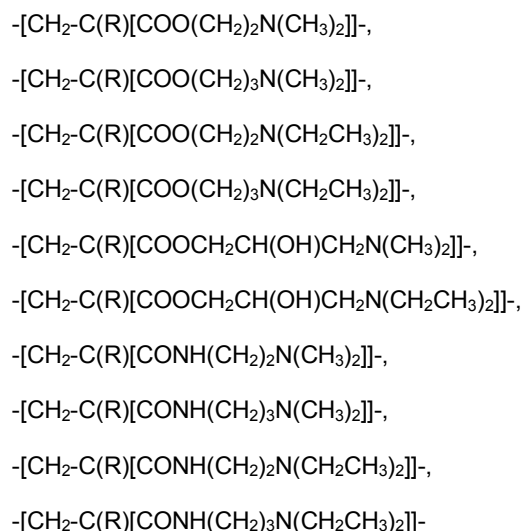
X^- es un contraión (un grupo aniónico). X puede ser un átomo de halógeno o el grupo restante después de retirar un átomo de hidrógeno catiónico extraído de un ácido (un ácido inorgánico o un ácido orgánico). Los ejemplos de X^- incluyen un ion cloro (Cl^-), un ion bromo (Br^-), un ion yodo (I^-), un ion hidrogenosulfato (HSO_4^-) y un ion acetato (CH_3COO^-).

Los ejemplos del monómero amino (b) (en particular un monómero amino de la fórmula (II-1)) incluyen metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminopropilo, metacrilato de N-terc-butilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminopropilo y acrilato de N-terc-butilaminoetilo.

Las unidades de repetición en un polímero derivado del monómero amino (b) pueden ser de un tipo o de al menos dos tipos. Cuando las unidades de repetición presentan al menos dos tipos, las unidades de repetición de forma deseable tienen dos tipos diferentes de fracción alquílica o de contraión.

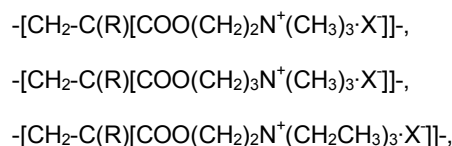
Incluso si se realiza el secado durante un corto periodo de tiempo a baja temperatura después de tratar con el agente de tratamiento, la incorporación del monómero amino (b) confiere al papel una alta resistencia al agua y una alta resistencia a aceites y así tiene el efecto de mejorar la estabilidad del agente de tratamiento.

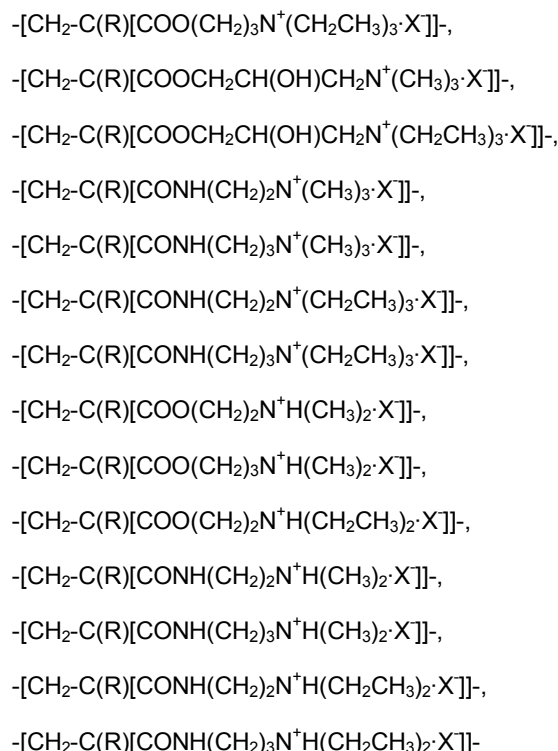
Ejemplos de las unidades de repetición libres del grupo catiónico derivado del monómero amino (b) incluyen los siguientes:



donde R es un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de las unidades de repetición que tienen el grupo catiónico derivado del monómero amino (b) incluyen los siguientes:





donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y X⁻ es un grupo aniónico.

Las unidades de repetición (II-2) que tienen una sal de amonio se pueden producir haciendo reaccionar las unidades de repetición (II-1) que tienen un grupo amino con un ácido. Ejemplos de ácidos incluyen un ácido inorgánico (por ejemplo, haluro de hidrógeno (tal como ácido clorhídrico, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno), ácido sulfúrico, ácido nítrico) y un ácido orgánico (por ejemplo, ácido fórmico y ácido acético). La cantidad añadida del ácido puede tener un límite inferior de equivalentes del 10 %, por ejemplo, de equivalentes del 20 %, en particular de equivalentes del 50 % y un límite superior de equivalentes del 200 %, por ejemplo, de equivalentes del 100 %, en particular de equivalentes del 80 %, en base a 1 equivalente del grupo amino en las unidades de repetición (II-1) que tienen un grupo amino.

Las unidades de repetición (II-3) que tienen un grupo N-óxido se pueden producir oxidando las unidades de repetición (II-1) que tienen un grupo amino con un agente oxidante. Ejemplos del agente oxidante incluyen ácidos percarboxílicos, tales como peróxido de hidrógeno, ácido persulfúrico y ácido meta-cloroperbenzoico. La cantidad añadida del agente oxidante tiene un límite inferior de equivalentes del 5 %, por ejemplo, de equivalentes del 10 % y un límite superior de equivalentes del 100 %, por ejemplo, del 50 % en de equivalentes, en base a 1 equivalente del grupo amino en las unidades de repetición (II-1) que tienen un grupo amino.

Es preferible modificar el grupo amino de las unidades de repetición (b) derivadas del monómero amino en una sal de amonio (cationización) o en un grupo N-óxido (oxidación). Preferentemente, las unidades de repetición (b) derivadas del monómero amino contienen cualquiera de:

- (i) una sal de amonio,
- (ii) un N-óxido, o
- (iii) una combinación de la sal de amonio y el N-óxido.

En las unidades de repetición (b), la relación equivalente de sal (i), óxido (ii) y combinación (iii) puede ser de al menos el 5 % de equivalentes, por ejemplo, al menos el 20 % de equivalentes, en particular al menos el 50 % de equivalentes, en base a todas las unidades de repetición (b). La relación equivalente de sal (i), óxido (ii) y combinación (iii) puede tener un límite superior de equivalentes del 200 %, por ejemplo, de equivalentes del 150 %, en particular de equivalentes del 95 %.

En la combinación (iii), la relación equivalente de la sal de amonio al N-óxido puede ser de 1:99 a 99:1, por ejemplo, de 1:9 a 9:1.

El monómero de pirrolidona (c) es un compuesto que tiene un grupo pirrolidona y un doble enlace carbono-carbono. Preferentemente, en la fórmula (III), cada uno de R³¹, R³², R³³ y R³⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Ejemplos del monómero de pirrolidona (c) incluyen N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, y N-vinil-3,3-dimetil-2-pirrolidona.

Otro monómero (d) puede tener, por ejemplo, de 2 a 20 átomos de carbono. El otro monómero (d) puede ser un monómero que tiene un grupo funcional aniónico. El monómero que tiene un grupo funcional aniónico es un compuesto que tiene un grupo funcional aniónico y un doble enlace carbono-carbono. Ejemplos del grupo funcional aniónico son $-C(=O)OH$, $-SO_3H$ y $-SO_3Na$. Ejemplos del monómero (d) incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno sulfonato sódico, ácido itacónico, y ácido fumárico.

El otro monómero (d) puede ser un monómero distinto al monómero que tiene un grupo funcional aniónico. Como el otro monómero se pueden mencionar los siguientes: etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, haluro de vinilo, estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, mono-(met)acrilato de polioxialquileño, (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, (met)acrilamida metilolada, N-metilol (met)acrilamida, alquilviniléter, haluro de alquilviniléter, alquilvinil cetona, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de aziridinilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de isocianatoetilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de alquilo de cadena corta, anhídrido maleico, (met)acrilato que tiene un grupo polidimetilsiloxano, N-vinilcarbazol, etc.

El copolímero que contiene flúor contiene 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (a). Preferentemente, la cantidad de unidades de repetición (b) es de 0,1 a 30 partes en peso, por ejemplo, de 1 o 5 a 30 partes en peso, en particular de 5 o 10 a 25 partes en peso, la cantidad de unidades de repetición (c) es de 0,1 a 30 partes en peso, por ejemplo, de 1 o 2 a 15 partes en peso, en particular de 2 a 7 partes en peso, y la cantidad de unidades de repetición (d) es de 20 partes en peso o inferior, por ejemplo, de 0 a 15 partes en peso, en particular de 1 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso de las unidades de repetición (a).

El peso molecular promedio en número del copolímero de la presente invención puede estar entre 1000 y 1.000.000, preferentemente entre 5000 y 500.000. El peso molecular se mide mediante cromatografía de exclusión molecular en términos de poliestireno.

El método de polimerización para la producción del copolímero de la presente invención no está limitado. Se pueden seleccionar diversos métodos de polimerización tales como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en emulsión y polimerización por radiación. Por ejemplo, en general se selecciona polimerización en solución usando un disolvente orgánico y polimerización en emulsión usando agua o tanto un disolvente orgánico como agua. Se produce un líquido de tratamiento diluyendo una mezcla de reacción con agua o añadiendo un agente emulsionante para conseguir la emulsificación en agua después de la polimerización.

En la presente invención, preferentemente, después de la polimerización (por ejemplo, la polimerización en solución o la polimerización en emulsión), se extrae el disolvente y se añade agua para dispersar el polímero en agua.

Ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona y metiletilcetona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; glicoles tales como propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dipropilenglicol, tripropilenglicol y polietilenglicol de bajo peso molecular; y alcoholes tales como alcohol etílico e isopropanol.

Como agente emulsionante para la polimerización en emulsión y para la emulsificación en agua mediante la adición del agente emulsionante después de la polimerización, se pueden usar diversos agentes emulsionantes convencionales tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico.

Como iniciador de la polimerización, por ejemplo, se puede usar un peróxido, un compuesto azoico o un compuesto a base de ácido persulfúrico. El iniciador de la polimerización en general es soluble en agua y/o soluble en aceite.

Ejemplos específicos del iniciador de la polimerización soluble en aceite son preferentemente 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-azobis(2-isobutironitrilo), peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de terc-butilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, y perpivalato de terc-butilo.

Ejemplos específicos del iniciador de la polimerización soluble en agua son preferentemente diclorhidrato de 2,2'-azobisisobutilamidina, clorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina), clorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], sulfato hidratado de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], clorhidrato de 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano], persulfato de potasio, persulfato de bario, persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno.

El iniciador de la polimerización preferentemente es un peróxido orgánico cuya temperatura con una semi-vida de 10 horas es de al menos 40 °C. El iniciador de la polimerización preferentemente es en particular peroxipivalato de terc-butilo.

- 5 El iniciador de la polimerización se usa en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso del monómero.

Para ajustar el peso molecular, se puede usar un agente de transferencia de cadena, por ejemplo, un compuesto que contiene un grupo mercapto. Sus ejemplos específicos incluyen 2-mercaptoetanol, ácido tiopropiónico y alquil mercaptano. El compuesto que contiene un grupo mercapto se puede usar en una cantidad máxima de 10 partes en peso, dentro de un intervalo de 0,01 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso del monómero.

- 10

Específicamente, se puede producir un copolímero de la forma siguiente.

- 15 En una polimerización en solución, es posible utilizar un método para disolver un monómero en un disolvente orgánico, sustituyendo la atmósfera por nitrógeno, añadiendo un iniciador de la polimerización y agitando la solución con calentamiento a una temperatura dentro de un intervalo de 40 °C a 120 °C durante 1 hora a 10 horas. El iniciador de la polimerización en general puede ser un iniciador de la polimerización soluble en aceite.

- 20 El disolvente orgánico es inerte al monómero(s) y disuelve el monómero(s), y sus ejemplos incluyen acetona, cloroformo, HCHC225, alcohol isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoroetano, triclorotrifluoroetano, N-metil-2-pirrolidona (NMP) y monometiléter de dipropilenglicol (DPM). El disolvente orgánico se puede usar en una cantidad dentro del intervalo de 50 a 2000 partes en peso, por ejemplo, de 50 a 1000 partes en peso, en base a 100 partes en peso del total de los monómeros.

- 25

En una polimerización en emulsión, se puede usar un método de emulsificación de los monómeros en agua en presencia de un agente emulsionante, sustituyendo la atmósfera por nitrógeno, y polimerizando con agitación, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 80 °C durante 1 hora a 10 horas. Como iniciador de la polimerización, por ejemplo, se usan iniciadores solubles en agua (por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, perbenzoato de t-butilo, hidroperóxido de 1-hidroxíciclohexilo, peróxido de 3-carboxipropionilo, peróxido de acetilo, diclorhidrato de azobisisobutilamidina, azobisisobutironitrilo, peróxido sódico, persulfato de potasio y persulfato de amonio) e iniciadores solubles en aceite (por ejemplo, azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo). El iniciador de la polimerización se puede usar en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 10 partes en peso en base a 100 partes en peso de los monómeros.

- 30

Para obtener una dispersión polimérica en agua, que sea superior en cuanto a la estabilidad de almacenamiento, es deseable que los monómeros se emulsionen en agua usando un dispositivo emulsionante capaz de aplicar una alta energía de cizallamiento (por ejemplo, un homogenizador de alta presión y un homogenizador ultrasónico) y a continuación polimerizar usando el iniciador de la polimerización soluble en aceite. Como agente emulsionante, se pueden usar varios agentes emulsionantes tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 20 partes en peso en base a 100 partes en peso de los monómeros. Preferentemente se usa un agente emulsionante aniónico y/o catiónico y/o no iónico. Cuando los monómeros no son completamente compatibles, preferentemente se añade a estos monómeros un agente compatibilizante (por ejemplo, un disolvente orgánico soluble en agua y un monómero de bajo peso molecular) capaz de compatibilizarlos suficientemente. Mediante la adición del agente compatibilizante, se pueden mejorar la capacidad de emulsificación y de polimerización.

- 45

Ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol (DPM), dipropilenglicol, tripropilenglicol, etanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), 3-metoxi-3-metil-1-butanol e isoprenoglicol. El disolvente orgánico soluble en agua se puede usar en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, en base a 100 partes en peso de agua. La adición de NMP, DPM, 3-metoxi-3-metil-1-butanol o isoprenoglicol mejora la estabilidad de la composición (en particular de la emulsión) (la cantidad añadida preferida es, por ejemplo, del 1 al 20 % en peso, en particular del 3 al 10 % en peso, en base a la composición). Ejemplos del monómero de bajo peso molecular incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo. El monómero de bajo peso molecular se puede usar en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, en base a 100 partes en peso de agua.

- 55

El agente de tratamiento de la presente invención preferentemente está en forma de solución, emulsión o aerosol. El agente de tratamiento generalmente comprende el copolímero que contiene flúor y un medio (en particular un medio líquido, por ejemplo, un disolvente orgánico y/o agua). La concentración del copolímero que contiene flúor en el agente de tratamiento puede ser, por ejemplo, del 0,01 al 50 % en peso.

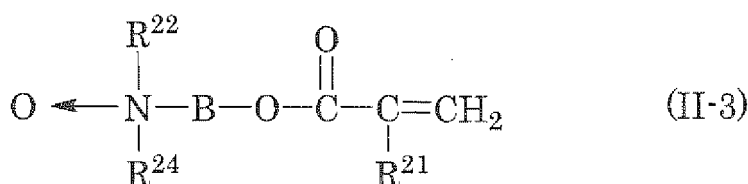
- 65

El agente de tratamiento (o la composición) de la presente invención se puede producir mediante las siguientes etapas.

- (1) etapa de polimerización, en un disolvente orgánico, de un monómero que comprende un monómero amino de la fórmula (II-1) para dar una solución de un polímero,
- (2) etapa de extracción, opcionalmente, del disolvente orgánico de la solución del polímero y adición de agua,
- (3) etapa de adición, opcionalmente, de un ácido para convertir un grupo amino en el polímero en una sal de amonio, y
- (4) etapa de realización, opcionalmente, de un tratamiento con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

La extracción del disolvente orgánico en la solución del polímero se puede realizar calentando la solución polimérica (preferentemente a presión reducida) (hasta, por ejemplo, al menos 60 °C, tal como de 80 a 120 °C). La cantidad de agua añadida puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 20 partes en peso, en base a 1 parte en peso del polímero.

El grupo amino se convierte en un grupo N-óxido mediante la etapa de tratamiento (4) con la solución acuosa de peróxido de hidrógeno.



donde B es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R²¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R²², R²³ y R²⁴ son en cada caso, iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo hidroxietilo o un grupo bencilo, o R²² y R²³ se toman juntos para formar un grupo orgánico divalente que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, y

X⁻ es un grupo aniónico.

La cantidad de peróxido de hidrógeno preferentemente es del 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 3 % en peso, en base al peso total del monómero.

El agente de tratamiento de la presente invención se puede usar para tratar (por ejemplo, tratar superficialmente) el papel.

El agente de tratamiento de la presente invención se puede aplicar a un sustrato a tratar mediante un procedimiento conocido. Normalmente, el agente de tratamiento se diluye o se dispersa con un disolvente orgánico o agua, se adhiere a superficies del sustrato mediante un procedimiento muy conocido tal como recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización y recubrimiento con espuma, y se seca (tratamiento superficial). Por ejemplo, se puede usar el copolímero que contiene flúor de manera que, en el caso del tratamiento superficial, la relación de átomos de flúor es del 0,01 al 0,5 % en peso, por ejemplo, del 0,05 al 0,2 % en peso, en base al peso del papel.

El copolímero que contiene flúor de la presente invención se une bien al sustrato, en particular al papel.

El papel se puede fabricar mediante métodos convencionales de fabricación de papel. Se puede usar un método de adición interno donde el agente de tratamiento se añade a la suspensión en pulpa antes de fabricar el papel, y un método de adición externo donde el agente de tratamiento se añade al papel manufacturado. De manera arbitraria, después de un secado simple a temperatura ambiente o a alta temperatura, el uso de un tratamiento térmico capaz de alcanzar una temperatura máxima de 300 °C, por ejemplo, de 200 °C como máximo, en particular de 80 a 180 °C, dependiendo de las propiedades del sustrato, puede exhibir una lipofobicidad e hidrofobicidad excelentes.

La presente invención se puede usar para papel base para placas de yeso, papel base de recubrimiento, papel de grado medio, forro o núcleo ordinario, rollo de papel neutro de color blanco puro, revestimiento neutro, revestimiento anticorrosivo, papel compuesto de metal y papel de Kraft. La presente invención también se puede usar para papel neutro para impresión o escritura, papel base neutro de recubrimiento, papel de PPC neutro, papel neutro termosensible, papel neutro sensible a la presión, papel neutro para inyección de tinta, y papel neutro de comunicación.

Como materia prima de pulpa, se puede usar cualquiera de pulpa blanqueada o pulpa química sin plantear tal como pulpa de Kraft o pulpa de sulfito, pulpa blanqueada o sin plantear de alto rendimiento tal como pulpa de virutas, pulpa mecánica o pulpa termomecánica, y pulpa de papel residual de periódicos, revistas, cartón corrugado y papel

al que se le ha extraído la tinta. Además, se puede usar una mezcla de la materia prima de pulpa anterior con fibras sintéticas tales como asbesto, poliamida, poliimida, poliéster, poliolefina o alcohol polivinílico.

- 5 La resistencia al agua del papel se puede mejorar mediante la adición de un agente de apresto al papel. Ejemplos del agente de apresto son un agente de apresto catiónico, un agente de apresto aniónico, y un agente de apresto a base de colofonia (por ejemplo, agente de apresto a base de colofonia ácida, o agente de apresto a base de colofonia neutra). Se prefieren un copolímero de estireno-ácido acrílico y un dímero de alquilceteno. La cantidad de agente de apresto puede ser del 0,01 al 5 % en peso en base al peso de la pulpa.
- 10 Si es necesario, el papel puede contener aditivos usados habitualmente en la fabricación de papel, por ejemplo, un agente de refuerzo de la resistencia del papel tal como almidón, almidón modificado, carboximetilcelulosa o resina de poliamida-poliaminaepiclorhidrina, un agente para mejorar el comportamiento, un colorante, un colorante fluorescente, un agente para controlar el limo, y un agente antiespumante.
- 15 Si es necesario, se puede usar una prensa de apresto, un dispositivo de recubrimiento de rodillo de tipo Gate, un dispositivo de recubrimiento de filo, una calandria o similar para aplicar los productos químicos (por ejemplo, el agente de tratamiento, almidón, alcohol polivinílico, colorante, color de recubrimiento, o agente antideslizante) al papel.
- 20 En la presente invención, el artículo a tratar se trata con un agente de tratamiento. El "tratamiento" significa que se aplica un agente de tratamiento a un sustrato mediante inmersión, pulverización, recubrimiento o similar. El tratamiento produce que el copolímero que contiene flúor que es un componente activo del agente de tratamiento penetra hacia las zonas internas del sustrato y/o se adhiere a las superficies del sustrato.
- 25 El copolímero que contiene flúor de la presente invención puede formar una película como cosmético. La composición que comprende el copolímero que contiene flúor, en particular la composición que comprende el copolímero que contiene flúor y agua y/o un disolvente orgánico se aplica al cuerpo humano, en particular a la piel o a una uña, y el medio líquido se extrae por secado para dar una película.
- 30 El copolímero que contiene flúor de la presente invención se puede usar para el moldeo como agente de desmoldeo. El agente de desmoldeo es un agente de desmoldeo interno o un agente de desmoldeo externo. Por ejemplo, el moldeo se puede realizar aplicando el agente de desmoldeo a la parte interior de un molde, posteriormente el relleno del molde con los materiales de moldeo, y la solidificación de los materiales de moldeo.

35 Ejemplos

A continuación se describirá la presente invención con mayor detalle por medio de ejemplos. Los siguientes ejemplos están ilustrados específicamente pero no se deben interpretar como una limitación del alcance de la invención. A lo largo de los ejemplos, las "partes" y "%" son "partes en peso" y "% en peso", a menos que se especifique lo contrario.

El método de ensayo usado es el siguiente.

Resistencia al aceite (kit)

- 45 La resistencia al aceite (método con kit) se midió según el método TAPPI T-559 cm-02. Un líquido de ensayo del kit es un líquido de ensayo donde se mezclan aceite de ricino, tolueno y n-heptano en las relaciones mostradas en la Tabla 1. Se pone una gota de líquido de ensayo mostrado en la Tabla 1 sobre el papel, y a continuación se observa el estado de infiltración del líquido después de 15 segundos. El punto máximo de resistencia al aceite proporcionado por el líquido de ensayo del kit que no presenta infiltración se asigna como resistencia del papel al aceite. Cuanto mayor es el número de líquido de ensayo del kit, más alta es su resistencia al aceite.

Tabla 1

Relación de mezcla (% en volumen)			
Resistencia al aceite (líquido de ensayo del kit)	Aceite de ricino	Tolueno	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

Relación de mezcla (% en volumen)			
Resistencia al aceite (líquido de ensayo del kit)	Aceite de ricino	Tolueno	Heptano
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	45	55
12	0	50	50

Resistencia al agua (grado de apresto de Stoeckigt)

La resistencia al agua se mide de acuerdo con la norma JIS P8122. Cuanto mayor es el tiempo (unidades: segundos) más alta es la resistencia al agua.

Los polímeros se produjeron de la manera siguiente:

Ejemplo 1

En un matraz de cuatro bocas de 200 ml equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargó un monómero que contiene flúor: $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (de aquí en lo sucesivo denominado "C6SFA") (38,5 g), metacrilato de dimetilaminoetilo: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (de aquí en lo sucesivo denominado "DM") (7,5 g), N-vinilpirrolidona (de aquí en lo sucesivo denominada "NVP") (4 g) y metiletilcetona (de aquí en lo sucesivo denominada "MEK") (50 g). Se sometió a burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. Después de incrementar la temperatura interna hasta 50-60 °C, se añadió PERBUTYL PV (0,7 g) y se llevó a cabo la reacción de polimerización a 60 °C durante 6 h. La composición del monómero del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados.

Se extrajo la MEK de la solución resultante calentando la solución a presión reducida a 60-70 °C para dar un residuo polimérico de color amarillo pálido. Se añadió agua (122 g) y ácido acético (2,9 g) al residuo polimérico, y la temperatura interna se mantuvo a 75 °C aproximadamente durante al menos 1 hora. Se añadió una solución acuosa de H_2O_2 al 1 % (25 g) y la temperatura interna se mantuvo a 75 °C aproximadamente durante al menos 1 hora y a continuación se enfrió para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo 2

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (38,5 g), DM (6,5 g), NVP (4 g), ácido metacrílico (1 g) y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados.

Se extrajo la MEK de la solución resultante calentando la solución a presión reducida a 60-70 °C para dar un residuo polimérico. Se añadió agua (122,4 g) y ácido acético (2,5 g) al residuo polimérico, y se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo 3

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (36 g), DM (7,5 g), NVP (6,5 g), y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo 4

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (38,5 g), DM (7,5 g), NVP (4 g), y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. A continuación, la MEK se extrajo de la solución resultante calentando la solución a presión reducida a 60-70 °C para dar un residuo polimérico. Se añadió agua (147 g) y ácido acético (2,9 g) al residuo polimérico, y la temperatura interna se mantuvo a 75 °C durante al menos 1 hora y a continuación se enfrió para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo 5

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (38,5 g), DM (5 g), NVP (6,5 g), y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. A continuación, se añadió agua (149 g) y ácido acético (1,4 g), y la MEK se evaporó

manteniendo la temperatura interna a 70 °C aproximadamente a presión reducida y a continuación se enfrió para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (41,5 g), DM (7,5 g), ácido metacrílico (1 g) y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (42,5 g), DM (7,5 g), y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo comparativo 3

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (36 g), DM (7,5 g), acrilato de polietilenglicol $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (BLEMMER AE90, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 2, de aquí en lo sucesivo denominado "AE90") (6,5 g) y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo comparativo 4

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (una mezcla de compuestos donde n es 6, 8, 10, 12 y 14 (el promedio de n es 8), de aquí en lo sucesivo denominado "C8SFA") (38,5 g), DM (7,5 g), NVP (4 g), y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. A continuación, se añadió agua (148 g) y ácido acético (2,2 g), y la MEK se evaporó manteniendo la temperatura interna a 60-70 °C aproximadamente a presión reducida y a continuación se enfrió para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Ejemplo comparativo 5

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo 1 excepto por que se cargaron C6SFA (38,5 g), DM (5 g), metacrilato de ciclohexilo (de aquí en lo sucesivo denominado "CHMA") (6,5 g) y MEK (50 g). La composición monomérica del polímero resultante era casi idéntica a la de los monómeros cargados. A continuación, se añadió agua (149 g) y ácido acético (1,4 g), y la MEK se evaporó manteniendo la temperatura interna a 60-70 °C aproximadamente a presión reducida y a continuación se enfrió para dar una dispersión acuosa de copolímero que tiene un contenido de sólidos del 25 % en peso.

Tabla 2

Composición de monómero	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
C8SFA	0	0	0	0
C6SFA	77	77	72	77
DM	15	13	15	15
NVP	8	8	13	8
Ácido metacrílico	0	2	0	0
AE90	0	0	0	0
CHMA	0	0	0	0

Tabla 3

Composición de monómero	Ej. Com. 1	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5
C8SFA	0	0	0	77	0
C6SFA	83	85	72	0	77
DM	15	15	15	15	10
NVP	0	0	0	8	0
Ácido metacrílico	2	0	0	0	0
AE90	0	0	13	0	0
CHMA	0	0	0	0	13

Ejemplo de aplicación 1**(1) Proceso de aplicación interno 1**

- 5 Una dispersión acuosa (220 g) que contiene una mezcla del 2 % en peso de 40 partes de una LBKP batida (pulpa de Kraft de hoja blanqueada) y 60 partes de una NBKP batida (pulpa de Kraft de acícula blanqueada) que tiene una capacidad de drenaje ("freeness") de 450 ml (Canadian Standard Freeness) se agitó en un matraz, a continuación se añadió 1,09 g de una solución acuosa que contiene el 1 % en peso de poliamidoamina-epiclorhidrina (WS-4020 producido por Japan PMC Co., Ltd., un agente de refuerzo del papel en estado húmedo) y se prosiguió con la
- 10 agitación durante 1 minuto. A continuación, se añadieron 1,09 g de una dispersión acuosa diluida de copolímero mediante la dilución de cada una de las dispersiones acuosas de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 con agua hasta un contenido de sólidos del 1 % en peso y se prosiguió con la agitación durante 1 minuto.

- 15 La suspensión de pulpa resultante se convirtió en papel con una máquina manual de fabricación de papel convencional descrita en la norma JIS P8222 (la máquina manual de fabricación de papel se modificó para dar un papel que tiene un tamaño de 25 cm x 25 cm). El papel húmedo resultante se comprimió entre las hojas de papel de filtro a una presión de 3,5 kg/cm² con el fin de absorber suficientemente el agua contenida en el papel mojado. El papel húmedo se secó en una secadora de tambor (115 °C x 70 segundos) para dar un papel resistente al agua y al aceite. El peso base del papel resultante fue de 70 g/m². Se evaluó la resistencia al aceite y la resistencia al agua de
- 20 esta hoja de papel de mano. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 4

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Com. Ej. 1	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3
Kit	5	5	5	5	1	4	5
Grado de apresto de Stoeckigt	18	17	20	15	1	3	10

(2) Proceso de aplicación interno 2

- 25 Se repitió el mismo procedimiento que en el Proceso de aplicación interno 1 excepto por el uso de 1,31 g de un líquido diluido preparado diluyendo cada dispersión acuosa de copolímero de los Ejemplos 4 y 5 y los Ejemplos Comparativos 4 y 5 hasta un contenido de sólidos del 1 % con agua. El peso base del papel resultante fue de 70 g/m². Se evaluó la resistencia al aceite y la resistencia al agua de esta hoja de papel de mano. Los resultados se
- 30 muestran a continuación.

Tabla 5

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5
Kit	7,5	7	5	4,5
Grado de apresto de Stoeckigt	33	31	19	15

(3) Proceso de aplicación externo**Preparación del papel de ensayo**

- 40 El papel de ensayo se preparó usando una máquina de papel de ensayo de la Universidad Western Michigan de EE.UU.

El método de producción se muestra a continuación.

- 45 El tipo de pulpa usada fue LBKP (pulpa de Kraft blanqueada de árbol de hoja ancha) y NBKP (pulpa de Kraft blanqueada de árbol de hoja estrecha) donde la relación era de 6/4 (L/N) y la capacidad de drenaje de la pulpa usada era de 400 ml (Canadian Standard Freeness).

- Se añadió almidón cationizado Stayloc 400 (fabricado por Tate and Lyle PLC) en una cantidad del 2 % en peso en base a la pulpa seca a una suspensión de pulpa que tiene un contenido de pulpa del 2 % en peso aproximadamente. Además, a la suspensión de pulpa se le añadió agente de apresto Hercon 70 (fabricado por Hercules Corporation) en una cantidad del 0,0375 % en peso en base a la pulpa seca. La suspensión de pulpa se usó para fabricar papel mediante una máquina de papel Fourdrinier.
- 50

- 55 El papel resultante tenía un peso base de 60 g/m² y un espesor de 0,01 mm.

Se preparó una solución acuosa de almidón de la forma siguiente: Se añadió almidón (éter de 2-hidroxietil almidón) (Penford Gum 260 fabricado por Penford Products Co.) (8 g) a agua (92 g), y a continuación la temperatura se incrementó hasta 80-90 °C aproximadamente y se mantuvo durante 30 minutos aproximadamente. A continuación la mezcla se enfrió para dar una solución acuosa de almidón al 8 %.

Se mezcló una solución acuosa (20 g) preparada diluyendo con agua la dispersión de copolímero del Ejemplo 4 hasta un contenido de sólidos del 1 %, la solución de almidón al 8 % anteriormente mencionada (18,75 g) y agua (61,25 g) para dar un líquido de tratamiento de aplicación externo. Se preparó un líquido de tratamiento constituido por la solución acuosa de almidón al 8 % (18,75 g) y agua (81,25 g) de la misma manera que anteriormente.

- 5 Después de que el papel se hubo sumergido en el líquido de tratamiento, el papel se prensó a una presión de prensado de 0,1 kg/cm² mediante una máquina de prensado, y el papel se secó con una secadora de tambor a 115 °C durante 70 segundos. Se evaluó la resistencia al aceite y la resistencia al agua de este papel resistente al aceite. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación.

10

Tabla 6

		Líquido de tratamiento N°	
		1	2
Preparación del líquido de tratamiento	Solución acuosa al 1 % en peso del Ej. 4	0 g	20 g
	Solución acuosa de almidón al 8 %	18,75 g	18,75 g
	Agua	81,25 g	61,25 g
Kit (Resistencia al aceite)		0	8
Grado de apresto de Stoeckigt (Resistencia al agua)		como máximo 10	47

El copolímero de la presente invención también se puede usar para el proceso de aplicación externo.

(4) Mejora en la estabilidad de la dispersión de copolímero acuoso mediante un aditivo

15

La estabilidad de la dispersión acuosa del copolímero preparado en el ejemplo 4 se mejora añadiendo el aditivo anteriormente mencionado a la dispersión acuosa de copolímero.

Tabla 7

Experimento N°	1	2	3	4	5
Dispersión acuosa del Ej. 4 (contenido de sólidos: 25 % en peso)	30 g	30 g	30 g	30 g	30 g
Aditivo	Agua	DPM	NMP	3-metoxi-3-metil-1-butanol	Isoprenoglicol
Cantidad añadida	0 g o 0,39 o 0,9 g	0,3 g	0,3 g	0,9 g	0,9 g
Determinación de la estabilidad	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena

20

Método de determinación de la estabilidad:

Una muestra de 25 g se puso en un tubo de sedimentación. Después de 24 horas: cuando la altura del sedimento es de al menos 3 mm, la estabilidad es mala; y cuando la altura del sedimento es inferior a 3 mm, la estabilidad es buena. En la Figura 1 se muestra un dibujo esquemático de un tubo de sedimentación. Las dimensiones del tubo de sedimentación eran las siguientes:

25

Diámetro interno A: 2,8 cm

Altura B: 11 cm

30

Altura C: 6,5 cm

Altura D: 2 cm

Diámetro interno E: 0,5 cm

Aplicabilidad industrial

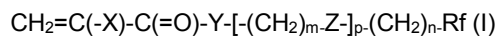
35

El copolímero de la presente invención es útil como componente eficaz para un agente de tratamiento del papel.

REIVINDICACIONES

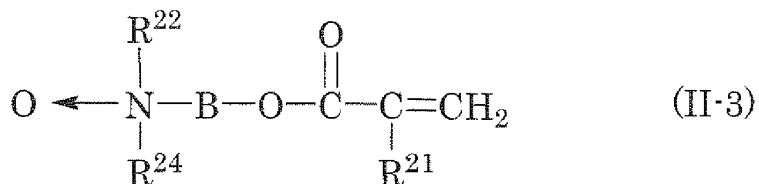
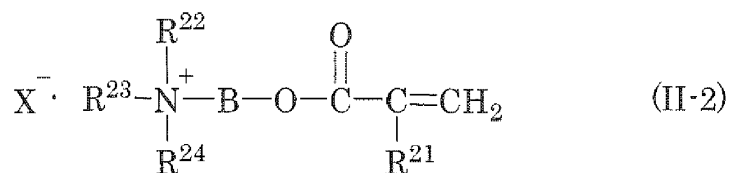
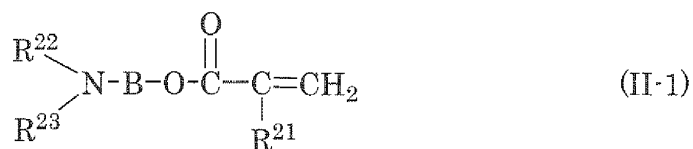
1. Un copolímero, que es un copolímero que contiene flúor que comprende

- 5 (a) unidades de repetición derivadas de un monómero que contiene flúor de la fórmula:



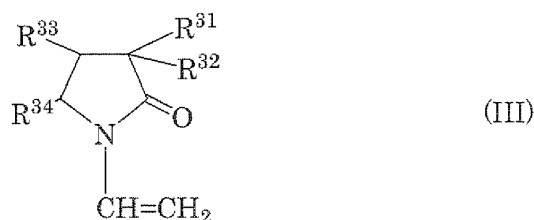
donde

- 10 X es H, metilo, alquilo C_{1-21} lineal o ramificado, F, Cl, Br, I, CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son H, F, Cl, Br o I), ciano, fluoroalquilo C_{1-20} lineal o ramificado, o un grupo bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;
 Y es -O- o -NH-;
 Z es un enlace, -S- o - SO_2 -;
 15 Rf es fluoroalquilo C_{1-6} ;
 m es 1-10,
 n es 0-10, y
 p es 0 o 1;
- 20 (b) unidades de repetición derivadas de al menos un monómero amino de cualquiera de las fórmulas (II-1) a (II-3):



donde

- 30 B es alquileo C_{1-4} lineal o ramificado,
 R^{21} es H o alquilo C_{1-4} ,
 cada uno de R^{22} - R^{24} son independientemente H, alquilo C_{1-18} lineal o ramificado, hidroxietilo o bencilo, o R^{22} y R^{23} juntos forman un grupo orgánico C_{2-30} divalente, y
 X^- es un grupo aniónico; y
- 35 (c) unidades de repetición derivadas de un monómero de pirrolidona de la fórmula general:



donde cada uno de R^{31} - R^{34} son independientemente H o alquilo C_{1-4} .

- 5 2. El copolímero de la reivindicación 1, donde en la fórmula (I) $p = 0$.
3. El copolímero de la reivindicación 1, donde X en la fórmula (I) es H.
4. El copolímero de la reivindicación 1, donde Rf en la fórmula (I) es perfluoroalquilo C_{1-6} .
- 10 5. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende ≤ 15 % en peso de (d) un monómero distinto de los monómeros (a)-(c).
- 15 6. El copolímero de la reivindicación 5, donde el otro monómero (d) es un monómero aniónico, y preferentemente un monómero aniónico seleccionado entre ácido metacrílico, ácido acrílico, estireno sulfonato sódico, ácido itacónico, ácido fumárico y sus mezclas.
7. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que contiene el 0,1-30 % en peso de monómero (b), el 0,1-30 % en peso de monómero (c) y ≤ 20 % en peso de monómero (d) por 100 partes en peso de monómero (a).
- 20 8. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el monómero (a) es $CH_2=CH-C(=O)-O-(CH_2)_2-(CF_2)_6F$, el monómero (b) es metacrilato de dimetilaminoetilo, el monómero (c) es N-vinil pirrolidona y el monómero (d) es ácido metacrílico.
- 25 9. Una composición que comprende el copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, y agua y/o un disolvente orgánico.
10. La composición de la reivindicación 9, donde el disolvente orgánico es N-metil-2-pirrolidona (NMP), monometiléter de dipropilenglicol (DPM), 3-metoxi-3-metil-1-butanol o isoprenoglicol.
- 30 11. La composición de las reivindicaciones 9 o 10, que está en forma de solución, emulsión o aerosol.
12. Un método de preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 9-11, que comprende las etapas de:
 - (1) polimerización de los monómeros en un disolvente orgánico para dar una solución polimérica,
 - (2) opcionalmente la extracción del disolvente orgánico de la solución polimérica y la adición de agua,
 - (3) opcionalmente la adición de un ácido para convertir un grupo amino en el polímero en una sal de amonio, y
 - 40 (4) opcionalmente, la realización de un tratamiento con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.
13. Un agente adecuado para el tratamiento de papel que comprende la composición de la reivindicación 9.
14. Un método de tratamiento de papel con el agente de la reivindicación 13.
- 45 15. Papel tratado con el agente de la reivindicación 13.

Fig. 1

