

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 275**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/24** (2006.01)

**A61K 8/81** (2006.01)

**B29C 33/62** (2006.01)

**C08F 220/26** (2006.01)

**C08L 33/16** (2006.01)

**D21H 19/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009 E 09726483 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2270058**

54 Título: **Copolímero que contiene flúor, agente de procesamiento de papel, y agente formador de película de recubrimiento para preparación cosmética**

30 Prioridad:

**31.03.2008 JP 2008091168**

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

**22.09.2015**

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;  
USUGAYA, MITSUHIRO;  
YAMAMOTO, IKUO;  
ENOMOTO, TAKASHI y  
KUSUMI, KAYO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 546 275 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 que contiene flúor, agente de procesamiento de papel, y agente formador de película de recubrimiento para preparación cosmética**

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un copolímero que contiene flúor y un agente de tratamiento para papel que comprende dicho copolímero que contiene flúor. Adicionalmente, la presente invención se refiere a un agente formador de película para los cosméticos y un agente de desmoldeo que comprende dicho copolímero que contiene flúor.

10

**Técnica anterior**

Hasta ahora, se han propuesto varios compuestos poliméricos que contienen flúor. Los compuestos poliméricos que contienen flúor tienen los efectos ventajosos de que tiene propiedades excelentes en resistencia al calor, resistencia a la oxidación, resistencia a la intemperie y similares. Los compuestos poliméricos que contienen flúor se utilizan como, por ejemplo, un agente repelente de agua y aceite y un agente de desprendimiento de la suciedad mediante la utilización de las propiedades de que los compuestos poliméricos que contienen flúor tienen baja energía libre, es decir, dificultad de adherencia.

15

20

Recientemente, con respecto a los compuestos que contienen un grupo Rf que tiene 8 átomos de carbono preparado por telomerización,

El Registro Federal (FR Vol. 68, Núm. 73/16 de abril 2003 [FRL-7303-8]) (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>),

25

EPA Environmental News for release Lunes 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 14 de Abril, 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)

anunció que un "telómero" puede posiblemente metabolizar o descomponer el ácido perfluorooctanoico (en adelante abreviado como "PFOA").

30

La EPA (Agencia de Protección Ambiental de EE.UU.) ha anunciado que la EPA intensifica la investigación científica sobre el PFOA (véase el Informe EPA "PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCCTANOIC ACID AND ITS SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)).

35

La Patente de Estados Unidos Núm. 3654244 describe que un polímero que contiene flúor que comprende un monómero que contiene flúor y un monómero soluble en agua se utiliza como un agente de desprendimiento de la suciedad. Los autores de la presente invención utilizaron este polímero que contiene flúor para tratar papel, pero este polímero podría no dar suficiente resistencia al aceite al papel y podría no estar lo suficientemente disperso en agua.

40

Por otro lado, la Patente de Estados Unidos Núm. 4127711 describe un polímero que contiene flúor que comprende un monómero que contiene flúor, un monómero soluble en agua y un monómero amínico.

45

El documento WO2005/090423 describe que un polímero que contiene flúor que comprende un monómero que contiene flúor, un monómero soluble en agua y un monómero amínico se utiliza como agente antimanchas para el papel.

Estos copolímeros que contienen flúor deben contener el monómero amínico como un componente de un monómero libre de flúor y convertir una parte o la totalidad de los grupos amino del copolímero en sales de amina o sales de amonio terciario, con el fin de tener una buena dispersabilidad en un medio acuoso y para mejorar la estabilidad de almacenamiento. Los autores de la presente invención utilizan estos copolímeros que contienen flúor para tratar papel, pero no se proporcionaron suficiente resistencia al aceite.

50

55

Documento de Patente 1: Patente de Estados Unidos Núm. 3654244

Documento de Patente 2: Patente de Estados Unidos Núm. 4127711

Documento de Patente 3: WO2005/090423

El documento FR 2 255 321 A1 se refiere a un copolímero repelente de aceite-agua que tiene propiedades de desprendimiento de la suciedad, que se prepara mediante copolimerización de al menos 25 por ciento en peso de un monómero de fluoroalquilo polimerizable y 5 - 50 por ciento en peso de un acrilato o metacrilato polimerizable que tiene la fórmula:  $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$  en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  pueden ser hidrógeno o un grupo metilo y n es un número entero de 3 - 50, y si fuera deseable, 0 - 50 por ciento en peso de un co-monómero, y/o un acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

60

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

- 5 Un objeto de la invención es proporcionar un copolímero que contiene flúor que no contiene un monómero que tiene un grupo amino, tiene suficiente estabilidad en un medio acuoso, y puede proporcionar más suficiente resistencia al aceite al papel que un copolímero que contiene flúor que contiene un monómero que tiene un grupo amino, incluso si el polímero no contiene un monómero que tiene un grupo amino.

**10 Medios para resolver los problemas**

La presente invención proporciona un polímero que contiene flúor libre de un monómero que tiene un grupo amino, que comprende los componentes (i), (ii) y (iii), como se define en la reivindicación 1.

**15 Efectos de la invención**

El copolímero que contiene flúor de la presente invención tiene suficiente estabilidad en el agua y puede proporcionar suficiente resistencia al aceite al papel, incluso si el copolímero no contiene el grupo amino.

**20 Modos de llevar a cabo la invención**

Generalmente, el copolímero que contiene flúor de la presente invención no tiene unidades repetitivas derivadas de un monómero que tiene un grupo amino.

- 25 El grupo amino es generalmente un grupo de la fórmula:



- 30 en donde  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son, iguales o diferentes, un grupo monovalente (por ejemplo, un átomo de hidrógeno). En general, el monómero que tiene un grupo amino tiene al menos un doble enlace carbono-carbono además del grupo amino.

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

- 35 
$$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y[-(-HCH_2)_mZ-]_p-(CH_2)_n-R_f \quad (I)$$

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

Y es -O- o -NH-;

Z es -S- o -SO<sub>2</sub>-;

R<sub>f</sub> es un grupo fluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono;

- 45 m es de 1 a 10, n es de 0 a 10, y p es 0 o 1.

En la fórmula general (I), p es preferiblemente 0.

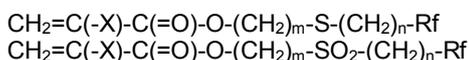
El ejemplo preferido de X es un átomo de hidrógeno.

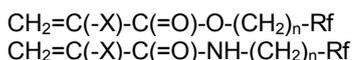
- 50 Generalmente, en el monómero que contiene flúor (a), el grupo R<sub>f</sub> es un grupo perfluoroalquilo y/o un grupo fluoroalquilo parcialmente fluorado. El grupo R<sub>f</sub> es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo. El número de átomos de carbono en el grupo R<sub>f</sub> es de 1 a 6. El número de átomos de carbono en el grupo R<sub>f</sub> puede ser 4, 5 o 6, en especial 6. Los ejemplos del grupo R<sub>f</sub> incluyen -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,  
55 -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>, y -(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>.

m es de 1 a 10, por ejemplo, de 2 a 5, y n es de 0 a 10, por ejemplo, de 1 a 6, particularmente de 2 a 5.

El monómero que contiene flúor (a) puede ser utilizado solo o en una mezcla de al menos dos.

- 60 Los ejemplos del monómero que contiene flúor (a) son los siguientes:

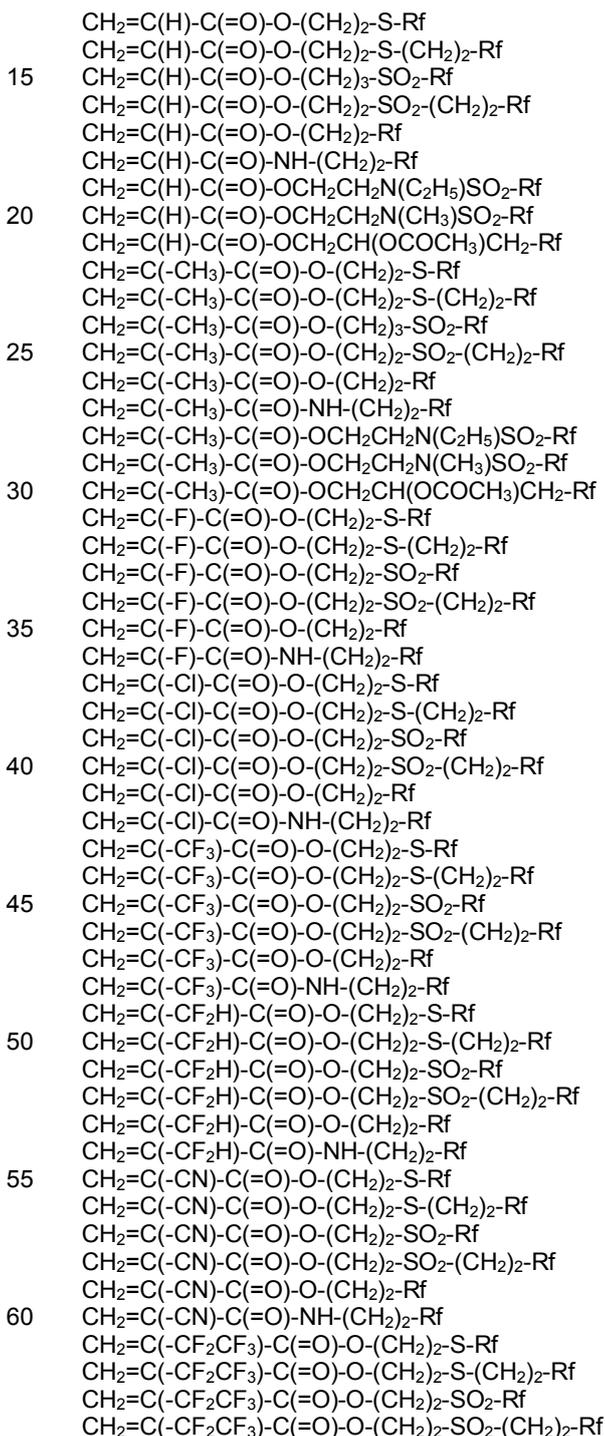




5 donde X es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo  $\text{CFX}^1\text{X}^2$  (en donde  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo 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 1 a 6 átomos de carbono; m es de 1 a 10, y n es de 0 a 10.

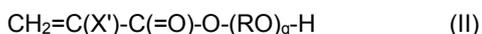
10

Los ejemplos del componente (a) son los siguientes, a los que la presente invención no está limitada.



- $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 5  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 10  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 15  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 20  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 25  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$   
 30 en donde Rf es un grupo fluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

El monómero que contiene un grupo alcoxi (b) es un monómero sin flúor, y un compuesto [(met)acrilato de alquilenglicol] de la fórmula general:



en donde X' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R es un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, en los que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo; y

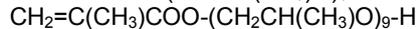
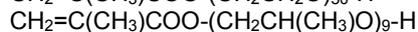
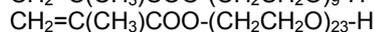
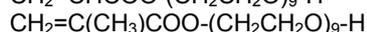
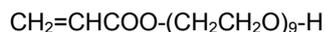
q es un número entero de 1 a 50.

En el monómero que contiene un grupo alcoxi (b), preferiblemente, q es de 1 a 30, por ejemplo, de 2 a 10, en particular de 2 a 5.

En la fórmula general (II), R es preferiblemente etileno o propileno, particularmente etileno. R en las fórmulas generales (II) puede ser una combinación de al menos dos alquilenos. En tal caso, al menos uno de R es preferiblemente etileno. Los ejemplos de la combinación de R incluyen una combinación de grupo etileno/grupo propileno y una combinación de grupo etileno/grupo butileno.

El monómero que contiene un grupo alcoxi (b) puede ser una mezcla de al menos dos.

Los ejemplos específicos del componente (b) incluyen los siguientes, a los que los componentes (b) no están limitados.



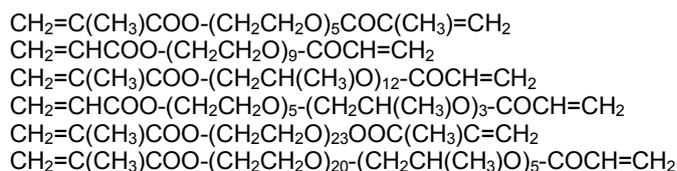
El copolímero que contiene flúor comprende (c) un monómero entrecruzable.

El monómero entrecruzable (c) es un compuesto (di(met)acrilato de alquilenglicol) de fórmula:



en donde, cada uno de X'' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  
R'' es un grupo alquileo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo; y  
q es un número entero de 1 a 50. El número de átomos de carbono en R'' es de 2 a 10, por ejemplo, de 2 a 6, particularmente de 2 a 4. R'' es preferiblemente un grupo etileno.

Los ejemplos específicos del di(met)acrilato de alquilenglicol de la fórmula (III) son los siguientes:



El monómero entrecruzable (c) puede ser una mezcla de dos o más.

El copolímero que contiene flúor puede comprender (d) un monómero no entrecruzable. El monómero no entrecruzable (d) es un monómero distinto del monómero que contiene un grupo alcoxi (b), y es generalmente un monómero libre de flúor. El monómero no entrecruzable (d) es preferiblemente un monómero libre de flúor que tiene un doble enlace carbono-carbono. El monómero no entrecruzable (d) es preferiblemente un monómero de vinilo que está libre de flúor. En general, el monómero no entrecruzable es un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono.

Los ejemplos del monómero no entrecruzable (d) incluyen butadieno, cloropreno, derivados del ácido maleico, haluro de vinilo tal como el cloruro de vinilo, etileno, haluro de vinilideno tal como el cloruro de vinilideno, vinil alquil éter, estireno, (met)acrilato de alquil y vinilpirrolidona, pero no se limitan a estos.

El monómero no entrecruzable (d) puede ser un éster (met)acrilato que tiene un grupo alquilo. El número de átomos de carbono del grupo alquilo puede ser de 1 a 30, por ejemplo, de 6 a 30, p. ej., de 10 a 30. Por ejemplo, el monómero no entrecruzable (d) pueden ser acrilatos de la fórmula general:



en la que A<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y A<sup>2</sup> es un grupo alquilo representado por C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n = 1 a 30).

El copolímero que contiene flúor contiene 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (a). Preferiblemente, basándose en 100 partes en peso del monómero que contiene flúor (a), la cantidad del monómeros que contiene un grupo alcoxi (b) es de 10 a 400 partes en peso, por ejemplo, de 25 a 150 partes en peso, particularmente de 100 a 43 partes en peso, la cantidad del monómero entrecruzable (c) es como máximo de 30 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 20 partes en peso, particularmente de 0,5-10 partes en peso, y el monómero no entrecruzable (d) es como máximo de 20 partes en peso, por ejemplo, de 0,1 a 15 partes en peso, particularmente de 0,5 a 10 partes en peso.

El peso molecular medio numérico del copolímero de la presente invención puede ser de 1.000 a 1.000.000, preferiblemente de 5.000 a 500.000. El peso molecular se mide por medio de cromatografía de penetración en gel en términos de poliestireno.

El método de polimerización para producir el copolímero de la presente invención no está limitado. Se pueden seleccionar varios métodos de polimerización tales como una polimerización en masa, una polimerización en solución, una polimerización en emulsión y una polimerización por radiación pueden. Por ejemplo, se seleccionan generalmente una polimerización en solución usando un disolvente orgánico y una polimerización en emulsión utilizando agua o tanto un disolvente orgánico como agua. Un tratamiento líquido se produce mediante la dilución de una mezcla de reacción con agua o la adición de un agente emulsionante para preparar la emulsión en agua después de la polimerización.

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

Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona y metil etil cetona; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de metilo; glicoles tales como propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polietilenglicol de bajo peso molecular; y alcoholes tales como alcohol etílico e isopropanol.

En cuanto al 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 utilizar diversos agentes emulsionantes convencionales, tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico.

En cuanto al iniciador de la polimerización, por ejemplo, se pueden utilizar un peróxido, un compuesto azóico o un compuesto basándose en ácido persulfúrico. El iniciador de polimerización es generalmente soluble en agua y/o soluble en aceite.

Los ejemplos específicos del iniciador de la polimerización soluble en aceite son preferiblemente 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxi-valeronitrilo), 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 t-butilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, y perpivalato de t-butilo.

Los ejemplos específicos del iniciador de la polimerización soluble en agua son, preferiblemente, dihidrocloruro de 2,2'-azobisisobutilamidina, hidrocloreuro de 2,2'-azobis(2-metil-propionamidina), hidrocloreuro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], hidrato de sulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], hidrocloreuro 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 es preferiblemente un peróxido orgánico en donde una temperatura para una vida media de diez horas es de al menos 40°C. El iniciador de polimerización es particularmente preferiblemente peroxipivalato de t-butilo.

El iniciador de polimerización se utiliza en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del monómero.

Para el propósito de ajustar el peso molecular, se puede utilizar un agente de transferencia de cadena, por ejemplo, un grupo mercapto compuesto que contiene. Sus ejemplos específicos incluyen 2-mercaptoetanol, ácido tiopropiónico, y mercaptano de alquilo. El compuesto que contiene un grupo mercapto se puede utilizar en una cantidad de como máximo 10 partes en peso, dentro de un rango de 0,01 a 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del monómero.

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

En una polimerización en solución, es posible emplear un método de disolver un monómero en un disolvente orgánico, reemplazando 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 puede ser generalmente un iniciador de polimerización soluble en aceite.

El disolvente orgánico es inerte frente al monómero o a los monómeros y disuelve el monómero o los monómeros, y sus ejemplos incluyen acetona, cloroformo, HCHC225, alcohol isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoroetano y triclorotrifluoroetano. El disolvente orgánico puede ser utilizado en una cantidad dentro del intervalo de 50 a 2.000 partes en peso, por ejemplo, de 50 a 1000 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del total de los monómeros.

En una polimerización en emulsión, se puede utilizar un método para emulsionar los monómeros en agua en presencia de un agente emulsionante, reemplazando la atmósfera por nitrógeno, y polimerizando con agitación, por ejemplo, a la temperatura dentro del intervalo de 40°C a 80°C durante 1 hora a 10 horas. En cuanto al iniciador de la polimerización, por ejemplo, se utilizan iniciadores solubles en agua (p. ej., peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, perbenzoato de t-butilo, hidroperóxido de 1-hidroxociclohexilo, peróxido de 3-carboxipropionilo, peróxido de acetilo, dihidrocloruro de azobisisobutilamidina, azobisisobutironitrilo, peróxido de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio) e iniciadores solubles en aceite (azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo). El iniciador de polimerización puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 10 partes en

peso basándose en 100 partes en peso de los monómeros.

Con el fin de obtener una dispersión polimérica en agua, que sea superior en estabilidad de almacenamiento, es deseable que los monómeros se emulsionen en agua mediante el uso de un dispositivo emulsionante capaz de aplicar una fuerte energía de cizallamiento (p. ej., un homogeneizador de alta presión y un homogeneizador ultrasónico) y a continuación se polimericen utilizando el iniciador de la polimerización soluble en aceite. En cuanto al agente emulsionante, se pueden utilizar diversos agentes emulsionantes tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso de los monómeros. Se utiliza preferiblemente un agente emulsionante aniónico y/o catiónico y/o no iónico. Cuando los monómeros no están completamente compatibilizados, se añade preferiblemente 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 emulsionabilidad y capacidad de polimerización.

Los ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen acetona, metil-etil-cetona, acetato de etilo, propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y etanol. El disolvente orgánico soluble en agua puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, p. ej., de 10 a 40 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de agua. Los 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 puede usarse en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de agua.

El agente de tratamiento de la presente invención está preferiblemente en forma de una solución, una emulsión o un aerosol. El agente de tratamiento comprende, generalmente, el polímero que contiene flúor y un medio (en particular un medio líquido, por ejemplo, un disolvente orgánico y/o agua). La concentración del polímero que contiene flúor en el agente de tratamiento puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 50% en peso.

El agente de tratamiento de la presente invención se puede utilizar para tratar papel (por ejemplo, tratamiento de superficie).

El agente de tratamiento de la presente invención se puede aplicar a un sustrato que va a ser tratado por medio de un procedimiento conocido. Usualmente, el agente de tratamiento se diluye o se dispersa con un disolvente orgánico o agua, se adhiere a las superficies del sustrato mediante un procedimiento bien conocido tal como un recubrimiento por inmersión, un recubrimiento por pulverización y un recubrimiento con espuma, y se seca (tratamiento de superficie). Por ejemplo, el copolímero que contiene flúor se puede utilizar de modo que, en el caso de tratamiento de superficies, una razón de átomo de flúor es 0,01 a 0,5% en peso, por ejemplo, de 0,05 a 0,2% en peso, basándose en el peso del papel.

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

El papel puede ser fabricado mediante métodos de fabricación de papel convencionales. Se puede utilizar un método de adición interna en donde el agente de tratamiento se añade a la suspensión de pasta antes de la fabricación del papel, y un método de adición externa en el que el agente de tratamiento se añade a un papel fabricado. Arbitrariamente, después de un simple secado a temperatura ambiente o una temperatura elevada, el uso de un tratamiento térmico capaz de tener la temperatura de a lo sumo 300°C (por ejemplo, a lo sumo 200°C) en función de las propiedades del sustrato puede exhibir excelente lipofobia e hidrofobia.

La presente invención se puede utilizar para el papel de base para placas de yeso, papel base de recubrimiento, papel de grado medio, revestimientos y núcleos normales, rollo de papel neutro de color blanco puro, revestimiento neutro, revestimiento antioxidante, papel compuesto metálico y papel kraft. La presente invención se puede utilizar también para impresión neutra o papel para escribir, papel base de recubrimiento neutro, papel PPC neutral, papel termosensible neutro, papel sensible a la presión neutro, papel de inyección de tinta neutro, y papel de comunicación neutro.

Como materia prima de pasta, se puede utilizar cualquiera de pasta blanqueada o pasta química sin blanquear tal como pasta kraft o pasta de sulfito, pasta de alto rendimiento blanqueada o sin blanquear tal como pasta de viruta, pasta mecánica o pasta termomecánica y pasta de papel de desecho de papel de periódico, revistas, cartón corrugado y papel destintado. También, se puede usar una mezcla de la materia prima de pasta anterior con fibras sintéticas tales como amianto, poliamida, poliimida, poliéster, poliolefina o poli(alcohol vinílico).

La resistencia al agua del papel se puede mejorar mediante la adición de un agente de encolado al papel. Los ejemplos del agente de encolado son un agente de encolado catiónico, un agente de encolado aniónico, y un agente de encolado a base de colofonia (p. ej., agente de encolado a base de colofonia ácida, o agente de encolado a base

de colofonia neutro). Se prefieren un copolímero de estireno-ácido acrílico y un dímero de alquil ceteno. La cantidad del agente de encolado puede ser de 0,01 a 5% en peso basándose en el peso de la pasta.

5 Si es necesario, el papel puede contener aditivos utilizados convencionalmente en la fabricación de papel, por ejemplo, una agente de fortificante-potenciador de papel, tal como almidón, almidón modificado, carboximetil celulosa o resina de poliamida-poliaminaepiclorhidrina, un agente mejorador del rendimiento, un colorante, un tinte fluorescente, un agente de control del limo, y un agente antiespumante.

10 Si fuera necesario, se pueden utilizar una prensa de encolado, una estucadora de rodillo regulador, una estucadora de tipo Bill-blade, un calandrador o similares para aplicar los productos químicos (por ejemplo, el agente de tratamiento, almidón, poli(alcohol vinílico), tinte, color de recubrimiento, o agente para prevenir el deslizamiento) al papel.

15 En la presente invención, el artículo que va a ser tratado se trata con un agente de tratamiento. El "tratamiento" significa que el agente de tratamiento se aplica a un sustrato mediante inmersión, pulverización, recubrimiento o similares. El tratamiento proporciona el resultado de que el polímero que contiene flúor que es un componente activo del agente de tratamiento se hace penetrar a las partes internas del sustrato y/o se adhiere a las superficies del sustrato.

20 El copolímero que contiene flúor de la presente invención puede formar una película de tipo cosmética. La composición que comprende el copolímero que contiene flúor, en particular la composición que comprende el copolímero que contiene flúor y el agua y/o un disolvente orgánico se aplica al cuerpo humano, particularmente a la piel o las uñas, y se retira el medio líquido mediante secado para proporcionar una película.

25 El copolímero que contiene flúor de la presente invención se puede usar para conformar como un agente de desmoldeo. El agente de desmoldeo es un agente de desmoldeo interno o un agente de desmoldeo externo. Por ejemplo, la conformación puede realizarse mediante la aplicación del agente de desmoldeo al interior de un molde, con posterioridad, cargando materiales de moldeo en el molde, y solidificando los materiales de moldeo.

30 **Ejemplos**

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle por medio de Ejemplos. Los siguientes ejemplos se ilustran específicamente, pero no se deben interpretar que limitan el alcance de la invención. En todos los ejemplos, "partes" y "%" son "partes en peso" y "% en peso", a menos que se especifique lo contrario.

35 Los métodos de ensayo utilizados son los siguientes.

Resistencia al aceite

40 La resistencia a los aceites de papel se mide de acuerdo con un procedimiento de extensión TAPPI UM-557 (Test Kit). Una gota de cada uno de los aceites de ensayo indicados en la Tabla 1 se coloca en el papel, y se observa el estado de penetración del aceite en el papel 15 segundos más tarde. El máximo de los grados de resistencia de aceite del aceite de ensayo que no penetra el papel se toma como resistencia al aceite.

45 Tabla 1

Aceite de Test Kit (grado de resistencia al aceite)	Proporción de mezcla (% en volumen)		
	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
9	20	40	40
10	10	45	45

	Proporción de mezcla (% en volumen)		
	Aceite de ricino	Tolueno	Heptano
Aceite de Test Kit (grado de resistencia al aceite)			
11	0	50	50
12	0	45	55

#### Estabilidad de la dispersión en agua

La estabilidad de la dispersión en agua se evaluó como sigue:

- 5 Si se observa visualmente que el polímero se puede dispersar uniformemente en agua, y se confirma que no había separación clara de polímero después de 24 horas, la evaluación es "Buena". De lo contrario, la evaluación es "Mala".

#### Conversión

- 10 Si la tasa de consumo del monómero que contiene flúor en la polimerización es del 99,5% o más, con respecto a la cantidad de monómero antes del comienzo de la polimerización, la evaluación es "Buena". De lo contrario, la evaluación es "Mala".

- 15 Los copolímeros se produjeron de la siguiente manera :

#### Ejemplo de Referencia 1 (no forma parte de la invención)

- 20 En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron un monómero que contiene flúor:  $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  (denominado en lo sucesivo "C6SFA (a)") (18,6 g), acrilato de polietilenglicol:  $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  (BLLEMMER AE90, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 2, denominado en lo sucesivo "AE90 (b)") (11,4 g), 2-mercaptoetanol (0,3 g) y metil etil cetona (denominada en lo sucesivo "MEK ") (45g). Se realizó burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos.

- 25 Después de aumento de la temperatura a 50-65°C bajo una corriente de gas nitrógeno, se añadió PERBUTYL PV (en lo sucesivo referido como "PV") (0,4 g) y la reacción se llevó a cabo durante 6 horas a 60-65°C.

- 30 La MEK se retiró de la solución resultante a aproximadamente 70°C para proporcionar un residuo de polímero de color amarillo pálido. Se añadió agua (122,4 g) al residuo, y la temperatura interna se mantuvo a aproximadamente 80°C durante al menos 1 hora y se enfrió para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo de Referencia 2 (no forma parte de la invención)

- 35 La misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 se repitió excepto que MEK en el Ejemplo de Referencia 1 se reemplazó por metanol (en lo sucesivo, "MeOH") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

- 40 Ejemplo de Referencia 3 (no forma parte de la invención)

- 45 La misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 se repitió excepto que AE90 (b) en el Ejemplo de Referencia 1 se reemplazó por metacrilato de polietilenglicol:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  (BLLEMMER PE350, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 8, denominado en lo sucesivo "PE350 (b)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo de Referencia 4 (no forma parte de la invención)

- 50 En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFA (a) (18,6 g), AE90 (b) (5,7 g), acrilato de polietileno glicol:  $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  (Blemmer AE200, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 4,5, denominado en lo sucesivo "AE200 (b)") (5,7 g), 2-mercaptoetanol (0,3 g) y MEK (45 g). Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

- 55 Ejemplo 5

En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de

5 nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFA (a) (18,6 g), acrilato de 2-hidroxietilo (denominado en lo sucesivo "HEA (b) ") (3 g), AE200 (b) (7,5 g), polietileno glicol diacrilato:  $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  (Blemmer ADE300, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 7, denominado en lo sucesivo "ADE300 (c)") (0,9 g), 2-mercaptoetanol (0,45 g) y MEK (45 g). Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 6

10 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que HEA (b) en el Ejemplo 5 se sustituyó por metacrilato de 2-hidroxietilo (denominado en lo sucesivo "de HEMA (b)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 7

15 En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFA (a) (18,6 g), AE200 (b) (10,5 g), ADE300 (c) (0,9 g), 2-mercaptoetanol (0,45 g) y MEK (45 g). Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 8

25 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que ADE300 (c) en el Ejemplo 7 se reemplazó por 2-hidroxi-1-acriloxi-3-metacriloxipropano:



30 (NK Ester 701A, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., denominado en lo sucesivo "NK701A (c)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 9

35 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que ADE300 (c) en el Ejemplo 7 se reemplazó por diacrilato de 1,6-hexanodiol:  $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  (NK Ester A-HD, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., denominado en lo sucesivo "A-HD (c)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 10

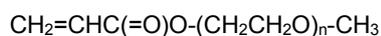
40 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que AE200 (b) en el Ejemplo 5 se sustituyó por metacrilato de polietilenglicol:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  (Blemmer PE200, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 4,5, denominado en lo sucesivo "PE200 (b)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo 11

50 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que ADE300 (c) en el Ejemplo 5 se sustituyó por dimetacrilato de polietileno glicol:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (NK Ester 4G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., denominado en lo sucesivo "NK4G (c)") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

#### Ejemplo Comparativo 1

55 Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que AE90 (b) en el Ejemplo de Referencia 1 se sustituyó por acrilato de metoxipolietilenglicol:



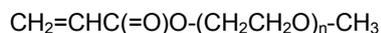
60 (NK Ester AM-90G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., el promedio de n es 9, denominado en lo sucesivo "AM-90G") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

La dispersión en agua finalmente resultante tenía escasa estabilidad de la dispersión en agua, ya que se separó un

polímero del agua después de 24 horas.

Ejemplo Comparativo 2

- 5 La misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 se repitió excepto que AE90 (b) en el Ejemplo 1 se reemplazó por acrilato de metoxitrietilenglicol:

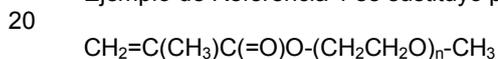


- 10 (Light-Acrylate MTG-A, fabricado por Kyoisha Chemical Co. Ltd., el promedio de n es 3, denominado en lo sucesivo "MTG-A") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

15 Ejemplo comparativo 3

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que AE90(b) en el Ejemplo de Referencia 1 se substituyó por metoxi metacrilato de polietilenglicol de:

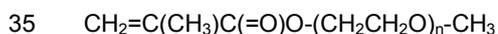


- 20 (NK Ester M-90G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., el promedio de n es 9, denominado en lo sucesivo "M-90G") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

La dispersión en agua finalmente resultante tenía escasa estabilidad de la dispersión en agua, ya que el polímero se separó del agua después de 24 horas.

30 Ejemplo Comparativo 4

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que AE90 (b) en el Ejemplo de Referencia 1 se substituyó por metacrilato de metoxidietilenglicol:



- 35 (NK Ester M-20G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., el promedio de n es 2, denominado en lo sucesivo "M-20G"). La conversión de C6SFA (a) fue de 98,4%.

- 40 La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

Ejemplo comparativo 5

- 45 La misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 se repitió excepto que AE90 (b) en el Ejemplo de Referencia 1 se reemplazó por monometacrilato de metoxipolietilenglicol:



- 50 (Blemmer PME4000, fabricado por NOF Corporation, el promedio de n es 90, denominado en lo sucesivo "PME4000") para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en peso.

55 Ejemplo Comparativo 6

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que C6SFA (a) en el Ejemplo Comparativo 4 se reemplazó por C6SFMA (a). La conversión de C6SFMA (a) fue de 95,0%.

- 60 La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

Ejemplo Comparativo 7

Se repitió la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo de Referencia 1 excepto que C6SFA (a) en el

Ejemplo 5 se reemplazó por C6SFMA (a) y AE200 (b) se reemplazó por MTG-A.

La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

5

#### Ejemplo Comparativo 8

En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFA (a) (18,6 g), AE90 (b) (8,4 g), metacrilato de dimetilaminoetilo:

10



(Light-Ester DM, fabricado por Kyoeisha Chemical Co. Ltd., denominado en lo sucesivo "DM") (3 g), 2-mercaptoetanol (0,3 g) y MEK (45 g). El burbujeo de nitrógeno se realizó durante 30 minutos.

15

Después de aumento de la temperatura a 50-65°C bajo una corriente de gas nitrógeno, se añadió PERBUTYL PV (en lo sucesivo referido como "PV") (0,4 g) y la reacción se llevó a cabo durante 6 horas a 60-65°C.

20

La conversión de C6SFA (a) fue de 99,2%.

La MEK se retiró de la solución resultante a aproximadamente 70°C para proporcionar un residuo polimérico de color amarillo pálido. Se añadieron al residuo agua (121,2 g) y ácido acético (1,2 g), y la temperatura interna se mantuvo a aproximadamente 80°C durante al menos 1 hora y se enfrió para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en de peso.

25

La dispersión en agua finalmente resultante tenía escasa estabilidad de la dispersión en agua, ya que el polímero se separa del agua después de 24 horas.

#### Ejemplo Comparativo 9

En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFA (a) (18,6 g), AE200 (b) (7,5 g), DM (3 g), 2-mercaptoetanol (0,3 g) y MEK (45 g). Se llevó a cabo la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo Comparativo 8.

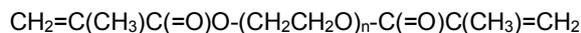
35

La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

#### Ejemplo Comparativo 10

En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFMA (a) (22,8 g), de HEMA (3,3 g), DM (3,6 g) y dimetacrilato de polietileno:

45



(NK Ester 3G, fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd., el promedio de n es 3, denominado en lo sucesivo "NK3G (c)") (0,3 g) y MEK (45 g). Se llevó a cabo la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo Comparativo 8. La conversión de C6SFA (a) fue de 94,6%.

50

La MEK se retiró de la solución resultante a aproximadamente 70°C para proporcionar un residuo polimérico de color amarillo pálido. Se añadieron al residuo agua (121,2 g) y ácido acético (1,2 g), y la temperatura interna se mantuvo a aproximadamente 80°C durante al menos 1 hora y se enfrió. La dispersión en agua finalmente resultante estaba en el estado de separación entre el polímero y el agua, de modo que el polímero no se dispersó en agua.

55

#### Ejemplo Comparativo 11

En un matraz de 100 ml de cuatro bocas equipado con un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se cargaron C6SFMA (a) (22,5 g), DM (4,5 g), PE350 (3 g) y MEK (45 g). Se llevó a cabo la misma reacción de polimerización que en el Ejemplo Comparativo 8. La conversión de C6SFMA (a) fue de 94,7%.

60

La MEK se retiró de la solución resultante a aproximadamente 70°C para proporcionar un residuo de polímero de

## ES 2 546 275 T3

color amarillo pálido. Se añadieron al residuo agua (120,6 g) y ácido acético (1,8 g), y la temperatura interna se mantuvo a aproximadamente 80°C durante al menos 1 hora y se enfrió para proporcionar una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de aproximadamente 20% en de peso.

### 5 Ejemplos de Ensayo

Producción de papel de ensayo

10 Papel de ensayo se realizó mediante el uso de una máquina de papel de ensayo con domicilio en la Universidad de Western Michigan en EE.UU..

El método de producción se muestra a continuación.

15 El tipo de pasta utilizada fue LBKP (pasta kraft blanqueada de árbol de hoja ancha) y NBKP (pasta kraft blanqueada de árbol de hoja estrecha) en donde la razón era de 6,4 (L/N) y la drenabilidad de la pasta utilizada fue de 400 ml (Canadian Standar Freeness).

20 Se añadió almidón cationizado, Stayloc 400 (fabricado por Tate and Lyle PLC) en una cantidad de 2% en peso basándose en la pasta seca a una suspensión de pasta que tenía un contenido de pasta de aproximadamente 2% en peso. Además, se añadió un agente de encolado, Hercon 70 (fabricado por Hercules Corporation) en una cantidad de 0,0375% en peso basándose en la pasta seca a la suspensión de pasta. La suspensión de pasta se utilizó para la fabricación de papel mediante una máquina de papel Fourdrinier.

25 El papel resultante tenía un peso base de 60 g/m<sup>2</sup> y un espesor de 0,1 mm.

Procedimiento de adición externa

30 Cada una de las soluciones acuosas resistentes al aceite (en otras palabras, las dispersiones acuosas de polímero) se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos de 0,2% en peso para proporcionar un líquido de tratamiento.

Después de sumergir el papel de prueba sin tratar en el líquido diluido, el papel se apretó a una presión de apriete de 0,1 kg/cm por medio de una máquina de compresión (método Size Press). La recogida de humedad del papel de ensayo tratado fue de alrededor del 90%. Las recogidas de humedad se muestran en la Tabla 4.

35 El papel se secó a 115°C con una secadora de tambor durante 70 segundos.

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

	Ejemplo Núm.										
	1 *	2 *	3 *	4 *	5	6	7	8	9	10	11
Solvente	MEK	MeOH	MEK								
C6SFA (a)	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
HEMA (b)	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
HEA (b)	-	-	-	-	10	-	-	-	-	10	10
AE90 (b)	38	38	-	19	-	-	-	-	-	-	-
AE200 (b)	-	-	-	19	25	25	35	35	35	-	25
PE200 (b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-
PE350 (b)	-	-	38	-	-	-	-	-	-	-	-
ADE300 (c)	-	-	-	-	3	3	3	-	-	3	-
NK4G (c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
NK701 A (c)	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
A-HD (c)	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
Test Kit (propiedad de resistencia al aceite)	7	8	7	8	8	8	8	7	8	8	8

ES 2 546 275 T3

	Ejemplo Núm.										
	1 *	2 *	3 *	4 *	5	6	7	8	9	10	11
Estabilidad de la dispersión en agua	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Conversión	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
<p>* Ejemplo de Referencia que no forma parte de la invención</p> <p>Observaciones a la tabla:</p> <p>C6SFA (a): <math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}</math></p> <p>HEMA (b): Metacrilato 2-hidroxietil</p> <p>HEA (b): 2-hidroxietil acrilato</p> <p>AE90 (b): Acrilato de polietilenglicol <math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}</math> (El promedio de n es 2)</p> <p>AE200 (b): Polietileno glicol acrilato <math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}</math> (El promedio de n es 4,5)</p> <p>PE200 (b): Metacrilato de polietilenglicol</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}</math> (El promedio de n es 4,5)</p> <p>PE350 (b): Metacrilato de polietilenglicol</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}</math> (El promedio de n es 8)</p> <p>ADE300 (c): Diacrilato de polietilenglicol</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2</math> (El promedio de n es 7)</p> <p>NK4G (c): Mimetacrilato de polietilenglicol</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2</math> (El promedio de n es 4)</p> <p>NK701 A (c): 2-Hidroxi-1-acriloxi-3-metacriloxipropano</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2</math></p> <p>A-HD (c): Diacrilato de 1,6-hexanodiol</p> <p><math>\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2</math></p>											

Los resultados de los Ejemplos de Ensayo comparativos se muestran en la Tabla 3.

5 Tabla 2

	Ejemplo Comparativo Núm.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Disolvente	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK
C6SFA (a)	62	62	62	62	62	-	-	62	62	-	-
C6SFMA (a)	-	-	-	-	-	62	62	-	-	76	75
De HEMA (b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-
HEA (b)	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
AE90 (b)	-	-	-	-	-	-	-	28	-	-	-
AE200 (b)	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
DM	-	-	-	-	-	-	-	10	10	12	15
PE350 (b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
AM90G	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTG-A	-	38	-	-	-	-	25	-	-	-	-
M90G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M20G	-	-	-	38	-	38	-	-	-	-	-
PME4000	-	-	-	-	38	-	-	-	-	-	-
ADE300 (c)	-	-	-	-	-	-	3	-	3	-	-
NK3G (c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Test Kit (propiedad de resistencia al aceite)	2	-	1	-	3	-	-	6	-	-	5

	Ejemplo Comparativo Núm.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Estabilidad de la dispersión en agua	Escasa	Escasa	Escasa	Escasa	Buena	Escasa	Escasa	Escasa	Escasa	Escasa	Buena
Conversión	Buena	Buena	Buena	Escasa	Buena	Escasa	Buena	Escasa	Buena	Escasa	Escasa

Observaciones a la tabla:  
 C6SFA (a):  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$   
 C6SFMA (a):  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$   
 HEMA (b): Metacrilato de 2-hidroxietilo  
 HEA (b): Acrilato de 2-hidroxietilo (以下, HEA (b))  
 AE90 (b): Acrilato de polietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  (el promedio de n es 2)  
 AE200 (b): Acrilato de polietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  (el promedio de n es 4,5)  
 DM: Metacrilato de dimetilaminoetilo  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$   
 PE350 (b): Metacrilato de polietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  (el promedio de n es 8)  
 AM90G: Acrilato de metoxipolietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_3$  (el promedio de n es 9)  
 MTG-A: Acrilato de metoxitrietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_3$  (n es 3)  
 M90G: Metacrilato de metoxipolietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_3$  (el promedio de n es 9)  
 M20G: Metacrilato de metoxidietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_3$  (n es 2)  
 PME4000: Monometacrilato de metoxipolietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_3$  (el promedio de n es 90)  
 ADE300 (c): Polietileno glicol diacrilato  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-C}(\text{=O})\text{CH}=\text{CH}_2$  (el promedio de n es 7)  
 NK3G (c): Dimetacrilato de polietilenglicol  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-C}(\text{=O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (n es 3)

Tabla 3

	Núm. de Ejemplo											Núm. de Ej. Comparativo.				
	1 *	2 *	3 *	4 *	5	6	7	8	9	10	11	1	3	5	8	11
Contenido sólido del líquido de tratamiento (%)	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2	0, 2
Recogida de Humedad (% en peso)	89	90	90	89	90	91	91	89	89	87	91	90	92	93	91	93
Test Kit (Resistencia al aceite)	7	8	7	8	8	8	8	7	8	8	8	2	1	3	6	5
Estabilidad de la dispersión en agua	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Escasa	Escasa	Bien	Escasa	Bien
Conversión	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Bien	Escasa

\* Ejemplo de Referencia que no forma parte de la invención

Los polímeros que contienen flúor de los Ejemplos Comparativos 2, 4, 6 y 7 no fueron capaces de dispersarse

homogéneamente en el agua. Por lo tanto, no se realizó el proceso de adición externa.

5 Debido a que los polímeros que contienen flúor de los Ejemplos Comparativos 1, 3 y 5 fueron capaces de dispersarse temporalmente en agua, papel fue tratado con estos polímeros, pero no se confirió al papel suficiente resistencia al aceite.

Los ejemplos Comparativos 9 y 10, referentes al copolímero que contiene flúor que contenía un monómero amínico, no fueron capaces de dispersarse homogéneamente. Por lo tanto, no se realizó el proceso de adición externa.

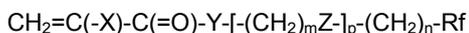
10 En el Ejemplo Comparativo 8 que tenía la dispersión temporal en agua y en el Ejemplo Comparativo 11 que tenía la dispersión homogénea en agua durante 24 horas, el papel se trató con la dispersión. El copolímero que contenía flúor de la presente invención tenía mejor resistencia al aceite que los Ejemplos Comparativos 8 y 11.

15 Se entiende que el copolímero que contiene flúor de la presente invención puede conferir resistencia igual o más de aceite en comparación con el copolímero que contiene flúor que contiene un grupo amino.

## REIVINDICACIONES

5 1. Un copolímero, que es un copolímero que contiene flúor libre de un monómero que tiene un grupo amino, y comprende

(I) un monómero que contiene flúor (a) de la fórmula (I)



10 en donde

X es H, F, Cl, Br, I, metilo, un grupo  $-\text{CFX}^1\text{X}^2$  (en donde  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  es H, F o Cl), ciano, fluoroalquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , o bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;

Y es  $-\text{O}-$  o  $-\text{NH}-$ ;

Z es  $-\text{S}-$  o  $-\text{SO}_2-$ ;

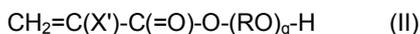
15 Rf es fluoroalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ;

m es de 1-10,

n es de 0-10, y

p es 0 o 1,

20 (ii) un monómero que contiene un grupo alcoxi (b) de fórmula (II)



en donde

X' es H o metilo;

25 R es alquileo  $\text{C}_2-\text{C}_4$ , en donde una parte o todos los átomos de H pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo; y

q es un número entero de 1-50; y

(iii) un monómero entrecruzable (c), que es un di (met) acrilato de la fórmula (III):

30  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}'')-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{R}'')_q-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{X}'')=\text{CH}_2 \quad (\text{III})$

en donde

cada X'' es H o un grupo metilo;

35 R'' es un grupo alquileo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, en donde una parte o todos los átomos de H pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo; y

q es un número entero de 1-50.

2. El copolímero de la reivindicación 1, en donde en el monómero (a) p es 0.

40 3. El copolímero de la reivindicación 1, en donde en el monómero (a) X es H.

4. El copolímero de la reivindicación 1, en donde en el monómero (a) Rf es perfluoroalquilo  $\text{C}_6$ .

45 5. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde en el monómero (a) q es un número entero de 1-30.

6. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que contiene de 10 a 400 partes en peso de monómero (b) por 100 partes en peso de monómero (a).

50 7. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene de 0,1 a 30 partes en peso de monómero (c) por 100 partes en peso del total de monómeros (a) y (b).

8. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que se obtiene por polimerización utilizando un iniciador de polimerización de peróxido orgánico que tiene una temperatura, a la cual la vida media es de diez horas, de al menos  $40^\circ\text{C}$ .

9. El copolímero de la reivindicación 8, en donde el iniciador de la polimerización es peroxipivalato de t-butilo.

60 10. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000-1.000.000.

11. Una composición que comprende el copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y agua y/o un disolvente orgánico.

12. La composición de la reivindicación 11, que está en forma de una solución, una emulsión o un aerosol.

13. Un agente que comprende la composición de la reivindicación 11 o 12, cuyo agente se selecciona entre un agente de tratamiento de papel, un agente formador de película para los cosméticos y un agente de desmoldeo.

5

14. Un artículo, seleccionado a partir de un papel tratado con el agente de tratamiento de papel de la reivindicación 13 y una película formada a partir del agente formador de película.