

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 205**

51 Int. Cl.:

C08F 220/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2011** **E 11723134 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016** **EP 2536772**

54 Título: **Agente resistente al agua y al aceite para papel y proceso de tratamiento de papel**

30 Prioridad:

15.02.2010 US 304621 P

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

11.03.2016

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:

**UEHARA, TETSUYA;
MOHARA, KENSUKE;
MASUDA, EIJI;
KUSUMI, KAYO y
MATSUDA, MICHIO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el
folleto original publicado por la Oficina
Europea de Patentes**

ES 2 563 205 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

Agente resistente al agua y al aceite para papel y proceso de tratamiento de papel

5 **Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas**

Esta solicitud tiene prioridad respecto a la solicitud de Estados Unidos n.º 61/304.621, presentada el 15 de febrero de 2010, cuyas divulgaciones se incorporan en este documento por referencia.

10 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un agente resistente al agua y al aceite para papel, a un proceso de tratamiento mediante el agente y al papel tratado con el mismo.

15 **Técnica anterior**

La composición de copolímero que comprende un grupo polifluoroalquilo C_6 a C_{12} de cadena larga (denominado en lo sucesivo en este documento "grupo Rf") se ha utilizado previamente como el agente resistente al agua y al aceite para papel.

20 Por otro lado, la EPA de Estados Unidos (Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos) ha señalado que el grupo Rf de cadena larga produce ácido perfluoro-octanoico (denominado en lo sucesivo en este documento "PFOA") que podría causar una influencia sobre el medio ambiente.

25 Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos por desarrollar un agente resistente al agua y al aceite para papel usando un copolímero que contiene flúor que tenga un grupo Rf de cadena corta. Sin embargo, la resistencia al agua y la resistencia al aceite, tienden a disminuir, junto con la disminución del número de carbonos del grupo Rf, y la resistencia al agua y al aceite no es satisfactoria. Por lo tanto, se han realizado mejoras adicionales para proporcionar un papel que tenga una resistencia al agua y el aceite suficiente.

30 Yamaguchi et al. (documento WO2003/106519), por ejemplo, propusieron un agente resistente al agua y al aceite para papel que comprendía un copolímero que contiene flúor que contiene, como componentes esenciales, un monómero de (met)acrilato que contiene flúor que tiene, preferentemente, un grupo Rf C_4 a C_{16} , un monómero que contiene nitrógeno catiónico tal como metacrilato de dimetilaminoetilo, N-vinilpirrolidona (NVP) y un monómero aniónico tal como ácido acrílico.

Aunque este agente de tratamiento del papel tiene una baja viscosidad y mantiene un alto rendimiento incluso cuando se utiliza conjuntamente con un agente de reforzado de papel catiónico, se ha requerido una mejora adicional en la resistencia al agua y al aceite.

40 Jean-Marc et al. (documento WO98/23657) también propusieron un agente resistente al agua y al aceite para papel que comprendía un copolímero que contiene flúor que tiene, como componentes esenciales, un monómero de (met)acrilato que contiene flúor, que preferentemente tiene un grupo Rf C_4 a C_{16} , un monómero que contiene nitrógeno catiónico, tal como metacrilato de dimetilaminoetilo, y un derivado de vinilo, tal como acetato de vinilo, en el que el agente resistente al agua y al aceite se ve afectado por peróxido de hidrógeno para mejorar un efecto de barrera hacia aceites y grasas. Aunque este agente resistente al agua y al aceite apenas ha mejorado la resistencia al agua y el aceite, se requiere una mejora adicional en la durabilidad de la resistencia al aceite durante un tiempo mayor.

50 **Divulgación de la invención**

Problemas que debe resolver la invención

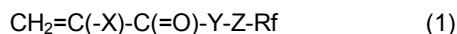
Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente resistente al agua y al aceite que tenga una resistencia mejorada al agua y el aceite.

Medios para resolver los problemas

60 Nosotros, los inventores, hemos descubierto sorprendentemente que un agente de tratamiento del papel que comprende, como un componente esencial, un copolímero que contiene flúor que comprende unidades poliméricas especificadas que tienen un Rf de cadena corta, puede presentar una resistencia al agua y al aceite superior. De esta manera, se ha completado la presente invención.

65 Es decir, el objeto de la invención es proporcionar un agente resistente al agua y al aceite para papel que comprenda un copolímero que contiene flúor que comprende, como componentes esenciales, las unidades de repetición derivadas de:

(i) un monómero que contiene flúor (a) que tiene un grupo fluoroalquilo de la fórmula:



5 donde

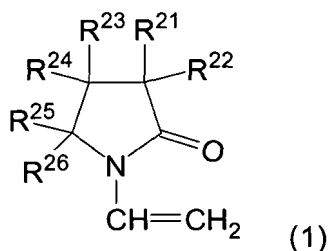
X es H, alquilo C_{1-21} lineal o ramificado, F, Cl, Br, I, CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son H, F, Cl, Br o I), ciano, fluoroalquilo- C_{1-21} lineal o ramificado, o un grupo bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;

Y es -O- o -NH-;

10 Z es un grupo alifático- C_{1-10} , un grupo aromático o cicloalifático C_{6-10} , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ donde R^1 es alquilo C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ donde Z^1 es H o acetilo, $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ o $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ donde m es un número entero de 1-10 y n es un número entero de 0-10, y

Rf es un fluoroalquilo- C_{1-6} lineal o ramificado;

15 (ii) un monómero de vinilpirrolidona (b) de la fórmula:



donde cada uno de $\text{R}^{21}-\text{R}^{26}$ es independientemente H o alquilo C_{1-4} ;

20 (iii) un monómero (c) que tiene un grupo donador de aniones, y

(iv) un monómero de (met)acrilato sin flúor (d) que es al menos uno de (met)acrilato de oxialquileno, di(met)acrilato de oxialquileno y un éster de (met)acrilato que tiene un grupo alquilo.

La presente invención proporciona también un proceso de tratamiento de papel con el agente resistente al agua y al aceite descrito anteriormente, y también proporciona un papel resistente al agua y al aceite obtenido de esta manera.

Efecto de la invención

30 La presente invención proporciona el agente resistente al agua y al aceite que comprende un copolímero que contiene flúor, donde el agente da una resistencia al agua y el aceite superior al papel. La presente invención también proporciona el proceso para el tratamiento del papel mediante el agente resistente al agua y al aceite y también proporciona el papel resistente al agua y al aceite obtenido usando el agente resistente al agua y al aceite.

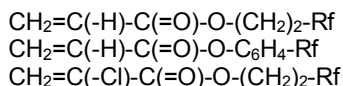
35 Modo para llevar a cabo la invención

En la presente invención, la composición del copolímero que contiene flúor tiene una gran influencia sobre la resistencia al agua y el aceite del agente resistente al agua y al aceite. El copolímero que contiene flúor usado en la presente invención se explica de la siguiente manera.

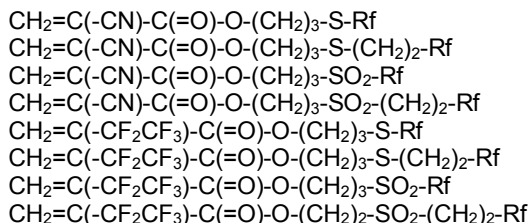
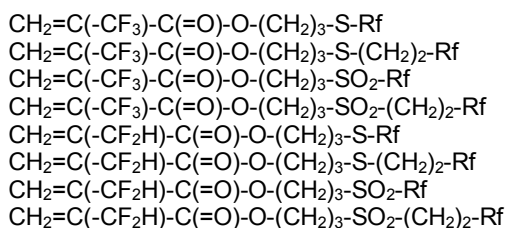
40 El monómero que contiene flúor (a) puede sustituirse con un átomo de halógeno etc. en la posición α . Por lo tanto, X en la fórmula (1) puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{21} lineal o ramificado, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 donde X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo C_1 a C_{21} lineal o ramificado, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

En la fórmula (1), el grupo Rf es preferentemente un grupo perfluoroalquilo. El número de carbonos del grupo Rf puede ser de 1 a 6, preferentemente de 2 a 6, especialmente de 4 a 6 y típicamente 6. Los ejemplos de los grupos Rf son: $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$, $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$, $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ y $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ etc. Especialmente, es preferible $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$.

Los ejemplos no limitantes de monómero que contiene flúor (a) se ejemplifican a continuación:



- 5
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-CH₃)SO₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-C₂H₅)SO₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-CH₂CH(-OH)CH₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-CH₂CH(-OCOCH₃)CH₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 10
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-C₆H₄-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-CH₃)SO₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂N(-C₂H₅)SO₂-Rf
- 15
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-CH₂CH(-OH)CH₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-CH₂CH(-OCOCH₃)CH₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
- 20
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CH₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 25
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 30
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 35
 - CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 40
 - CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂H)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 45
 - CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-CN)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CN)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 50
 - CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-Rf
 - CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-O-(CH₂)₂-SO₂-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-CF₂CF₃)-C(=O)-NH-(CH₂)₂-Rf
- 55
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-R
- 60
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-NH-(CH₂)₃-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-Cl)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-Rf
- 65
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-Rf
 - CH₂=C(-F)-C(=O)-O-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-R



donde Rf es un grupo fluoroalquilo de C₁ a C₆, preferentemente C₄ a C₆.

El grupo fluoroalquilo (Rf) en el monómero que contiene flúor (a) puede ser, preferentemente un grupo perfluoroalquilo, y más preferentemente un grupo perfluoroalquilo C₄ a C₆. El monómero que contiene flúor (a) puede ser una mezcla de dos o más tipos de monómeros.

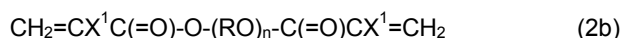
El monómero de vinilpirrolidona (b) representado por la fórmula general (2) es una N-vinil-2-pirrolidona o derivado de N-vinil-2-pirrolidona que puede tener sustituyentes de alquilo C₁ a C₄, por ejemplo, un grupo metilo en el anillo. El monómero (b) es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 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.

El monómero (c) es un compuesto que tiene un grupo donador de aniones y un doble enlace carbono-carbono. El grupo donador de aniones puede ser un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico. El monómero (c) puede tener de 2 a 15 átomos de carbono. El monómero (c) puede ser preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido vinilsulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, ácido acrilamida-terc-butilsulfónico y sales de los mismos. El monómero especialmente preferible (c) es ácido metacrílico o ácido acrílico.

El monómero de (met)acrilato sin flúor (d) es al menos uno de (met)acrilato de oxialquileno, di(met)acrilato de oxialquileno y un éster de (met)acrilato que tiene un grupo alquilo, y puede ser al menos uno de (met)acrilato de oxialquileno o di(met)acrilato de oxialquileno representado por las fórmulas generales:



y



donde X¹ es un átomo de hidrogeno o un grupo metilo,
X² es un átomo de hidrogeno o un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₂ saturado o insaturado,
R es un grupo alquileno C₂ a C₆, y
n es un número entero de 1 a 90.

En el monómero sin flúor (d) que es un éster de (met)acrilato que tiene un grupo alquilo, el número de átomos de carbono del grupo alquilo puede ser de 1 a 30. Por ejemplo, el monómero de éster de (met)acrilato puede ser el (met)acrilato de la fórmula general:



donde A¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y A² es un grupo alquilo representado por C_nH_{2n+1} (n = de 1 a 30). Los ejemplos de los mismos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de behenilo.

Preferentemente, el monómero (d) puede ser (met)acrilato de oxialquileno representado por la fórmula general (2a) donde X² es un átomo de hidrógeno, R es un grupo hidrocarburo saturado C₂ a C₆, preferentemente C₂, y el número medio (n) del grupo oxialquileno es de 10 o menos, por ejemplo, 1. Más específicamente, el monómero (d) puede ser uno o una mezcla de metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de ω-hidroxi-polioxietileno, donde el grado de

polimerización medio (n) del grupo polioxietileno es de 2 a 10. Se menciona BLEMME® AE-200 (n=4,5), producido por NOF Corporation, como un ejemplo del acrilato de ω -hidroxipolioxietileno.

El monómero (d) puede ser uno o una mezcla de (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo.

Las relaciones en peso entre los monómeros (a), (b), (c) y (d) en el copolímero que contiene flúor pueden ser (a): (b): (c): (d) = 40 - 90: 1 - 30: 1 - 30: 1 - 40 % en peso, basado en el peso de monómeros totales que constituyen el copolímero que contiene flúor.

Preferentemente, las relaciones en peso de (a): (b): (c): (d) pueden ser 45 - 85: 1 - 20: 1 - 20: 1 - 30 % en peso. Más preferentemente, las relaciones en peso de (a): (b): (c): (d) pueden ser 60 - 85: 1 - 15: 1 - 15: 1 - 25 % en peso.

En la presente invención, no hay limitación respecto al peso molecular del copolímero que contiene flúor. Considerando las propiedades de resistencia al agua y al aceite y la viscosidad del agente de tratamiento del papel, el peso molecular promedio en peso (en términos de poliestireno) medido por GPC (cromatografía de permeación en gel) generalmente es de 3.000 o mayor y preferentemente está en el intervalo de 5.000 a 1.000.000.

Se muestran a continuación las realizaciones preferibles del copolímero que contiene flúor en la presente invención. Como un ejemplo de las realizaciones preferibles de la composición del copolímero que contiene flúor, el monómero (a) representado por la fórmula general (1) es al menos un monómero que contiene flúor en el que Rf representa un grupo perfluoroalquilo C₄ a C₆, el monómero (b) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 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, el monómero (c) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, y el monómero (d) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de oxialquilo representados por la fórmula general (2a) donde n es 10 o menor, X² es un átomo de hidrógeno y R es un grupo hidrocarburo C₂ saturado.

Específicamente, se ejemplifica la realización en la que el monómero que contiene flúor (a) es F(CF₂)₄CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o F(CF₂)₆CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o una mezcla de los mismos, el monómero (b) es N-vinil-2-pirrolidona, el monómero (c) es ácido metacrílico o ácido acrílico, y el monómero (d) es metacrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de ω -hidroxipolioxietileno (donde un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno es de 2 a 10) o una mezcla de los mismos.

Además específicamente, se ejemplifica la realización donde el monómero (a) es F(CF₂)₄CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o F(CF₂)₆CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o una mezcla de los mismos, el monómero (b) es N-vinil-2-pirrolidona, el monómero (c) es ácido acrílico y el monómero (d) es metacrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de ω -hidroxipolioxietileno (donde un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno es de 2 a 10) o una mezcla de los mismos, y las relaciones en peso de (a): (b): (c): (d) son 60 - 85: 1 - 15: 1 - 15: 1 - 25.

Una realización preferible de la combinación de los monómeros (a) a (d) puede ser la siguiente:

el monómero (a) es al menos un monómero que contiene flúor donde Rf en la fórmula general (1) representa un grupo perfluoroalquilo C₄ a C₆,
el monómero (b) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 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, el monómero (c) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, y
el monómero (d) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de ω -hidroxipolioxietileno, donde un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno es de 2 a 10, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de t-butilo.

Otra realización preferible de la combinación de los monómeros (a) a (d) puede ser la siguiente:

el monómero (a) es F(CF₂)₄CH₂CH₂OCOCH=CH₂, F(CF₂)₆CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o una mezcla de los mismos, el monómero (b) es N-vinil-2-pirrolidona, el monómero (c) es ácido metacrílico o ácido acrílico, y el monómero (d) es cualquiera de (met)acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de ω -hidroxipolioxietileno, donde un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno es de 2 a 10, o una mezcla de los mismos.

El copolímero que contiene flúor de la presente invención puede ser cualquiera de un "tipo disolvente" disuelto homogéneamente en un disolvente o un "tipo dispersión en agua" dispersado en agua. Respecto al tipo dispersión en agua, el copolímero puede dispersarse en agua en una forma de sal del polímero preparado por neutralización o puede emulsionarse en agua usando un emulsionante. Puesto que el copolímero que contiene flúor de la presente invención contiene un monómero que tiene un grupo donador de aniones, tal como un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico, puede neutralizarse mediante álcali dando como resultado el "tipo dispersión en agua" de una forma

de sal. Por lo tanto, la cantidad de un disolvente volátil puede reducirse o eliminarse para dar finalmente un agente resistente al agua y al aceite medioambientalmente benigno para el papel.

La presente invención proporciona también un proceso de tratamiento de papel para que sea resistente al agua y al aceite, donde el proceso comprende una etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención a todo el papel incluyendo las partes internas del papel. Este proceso de tratamiento se denominará en lo sucesivo en este documento como "proceso de aplicación interna". En este proceso, el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención que comprende un copolímero que contiene flúor se aplica a una pasta en una etapa de fabricación de papel. Específicamente, es preferible aplicar el agente resistente al agua y al aceite en una cantidad tal que la relación de los átomos de flúor sea por ejemplo, de 0,1 a 1,0 % en peso, basado en el peso de la pasta.

La presente invención se refiere también a un proceso de tratamiento de papel para que sea resistente al agua y al aceite, donde el proceso comprende una etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención a una superficie del papel. Este proceso de tratamiento se denomina en lo sucesivo en este documento "proceso de aplicación en superficie" (o "proceso de aplicación externa"). En este proceso, es preferible aplicar el agente resistente al agua y al aceite que comprende un copolímero que contiene flúor en una cantidad tal que la relación de los átomos de flúor sea por ejemplo de 0,005 a 0,6 % en peso, basado en el peso del papel.

El agente resistente al agua y al aceite para papel de la presente invención puede usarse en cualquiera del proceso de aplicación en superficie o el proceso de aplicación interna. El proceso de aplicación interna en el que el agente de tratamiento del papel se aplica a todas las partes del papel, incluyendo las partes internas, es preferible, puesto que el proceso de aplicación interna proporciona una buena compatibilidad con el agente resistente al agua y al aceite con la pasta y, de esta manera, el proceso puede suprimir la disminución de la resistencia al agua y al aceite por un arrugado o una ondulación del papel. Por otro lado, el proceso de aplicación en superficie tiene una amplia aplicabilidad, puesto que en el proceso de aplicación en superficie, (i) el agente resistente al agua y al aceite se aplica a un área cercana alrededor de la superficie del papel y, de esta manera, mejora eficazmente la resistencia al agua y al aceite alrededor de la superficie mediante el copolímero que contiene flúor, (ii) el proceso no necesita mucha agua en la etapa de tratamiento, reduciendo así la cantidad de agua residual y (iii) el proceso es sencillo.

La presente invención proporciona también una composición de tratamiento del papel que comprende el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención. La composición de tratamiento del papel puede comprender, además del agente resistente al agua y al aceite para papel, un aditivo, por ejemplo un agente de encolado, un agente de reforzado del papel, un adyuvante de retención, un colorante, un colorante fluorescente, una carga, un agente de control de lodos, un agente antideslizante y un antiespumante.

La presente invención proporciona también un papel resistente al agua y al aceite tratado con el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención.

La presente invención también proporciona un papel obtenido por el proceso de aplicación interna o el proceso de aplicación en superficie.

La producción del copolímero que contiene flúor de la presente invención puede llevarse a cabo mediante los monómeros de polimerización (a), (b), (c) y (d) en un medio líquido. El medio líquido es preferentemente un disolvente soluble en agua o dispersable en agua. El medio líquido puede ser una mezcla que comprende el disolvente soluble en agua o dispersable en agua. El monómero y el medio líquido preferentemente están en forma de una solución, donde el monómero se disuelve o se dispersa en el medio líquido. La polimerización puede ser una polimerización en solución o una polimerización en emulsión, preferentemente una polimerización en solución en vista de la estabilidad de la reacción de polimerización.

En esta invención, el monómero (c) (un grupo donador de aniones) puede neutralizarse con una base (tal como una solución acuosa de una base inorgánica u orgánica) después de llevar a cabo la copolimerización; o la copolimerización puede llevarse a cabo usando el monómero (c) neutralizando con la base por adelantado. Cuando los monómeros se polimerizan después de que el monómero (c) se neutralice con la base por adelantado, la neutralización con una solución acuosa básica después de la copolimerización no es necesaria (o puede no llevarse a cabo).

Como las bases orgánicas o inorgánicas, se ejemplifican las siguientes:

hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-isopropilamina, tri-n-butilamina, tri-sec-butilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-aminometil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, bis (hidroximetil) metilaminometano, tris (hidroximetil) aminometano, lisina y arginina, etc. Entre estas bases, son preferibles hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco, trietilamina, dietanolamina y trietanolamina etc. desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión del copolímero que contiene flúor obtenido en agua o en medio acuoso.

Si fuera necesario, la mezcla de polímeros después de la copolimerización puede diluirse añadiendo el medio líquido (por ejemplo agua o una solución acuosa que contiene bases orgánicas o inorgánicas).

Como ejemplos no limitantes de los disolventes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua utilizados en copolimerización, se ejemplifican los siguientes: cetonas (por ejemplo acetona o metil etil cetona), alcoholes (por ejemplo metanol, etanol e isopropanol), éteres (por ejemplo, éter metílico o etílico de etilenglicol o propilenglicol, éster de acetato de los mismos, tetrahidrofurano y dioxano), acetonitrilo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, butil lactona y dimetilsulfóxido, etc. entre ellos, es preferible metil etil cetona (MEK), N-metil-2-pirrolidona (NMP), una mezcla de N-metil-2-pirrolidona y acetona, isopropanol o metanol como disolvente. La concentración de monómero total en la solución puede estar en el intervalo del 20 al 70 % en peso, preferentemente, de 40 al 60 % en peso.

La copolimerización puede llevarse a cabo usando al menos un iniciador en el intervalo de 0,1 -3,0 % en peso basado en el peso total de los monómeros. Pueden usarse los siguientes iniciadores: peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de succinilo y perpivalato de terc-butilo o compuestos azo tales como 2,2-azobis-isobutilonitrilo, ácido 4,4-azobis (4-cianopentanoico) y azodicarbonamida.

Puede usarse un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del copolímero. Como el agente de transferencia de cadena, se ejemplifican preferentemente alquilmmercaptano (docecilmmercaptano, laurilmmercaptano, estearilmmercaptano, etc.), aminoetanodiol, mercaptoetanol, ácido tioglicólico y ácido 2-mercaptopropiónico etc. La cantidad del agente de transferencia de cadena solo puede estar en un intervalo de 0,001 a 5, por ejemplo de 0,01 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros totales en la copolimerización.

La copolimerización puede llevarse a cabo generalmente en el intervalo de 40 °C al punto de ebullición de la mezcla de reacción.

La etapa de dilución puede llevarse a cabo añadiendo un medio líquido, por ejemplo agua o una solución acuosa de una base orgánica o inorgánica fuerte o moderada a la solución orgánica del copolímero que contiene flúor en un disolvente orgánico. Se ejemplifican las bases descritas anteriormente, tal como una base utilizable para la etapa de dilución. Entre ellas, se usa preferentemente hidróxido sódico o amoníaco. Es preferible que la cantidad de la solución acuosa y la concentración de la base sean suficientes, en primer, lugar para neutralizar el grupo ácido carboxílico o el grupo ácido sulfónico, y para obtener una dispersión acuosa estable. Para neutralizar el grupo ácido carboxílico y el grupo ácido sulfónico, es ventajoso usar la cantidad de base en el intervalo de 0,05 a 5 eq., preferentemente de 0,1 a 3 eq. basado en el monómero (c).

El contenido de sólido final de la solución de copolímero que contiene flúor después de la dilución puede tomar un amplio intervalo. Por ejemplo, puede seleccionarse un intervalo de 5 a 35 % en peso, preferentemente de 10 a 25 % en peso.

El papel al que se va a aplicar el agente resistente al agua y al aceite que comprende el copolímero que contiene flúor de la presente invención puede producirse por el método convencional de fabricación de papel. Pueden usarse ambos procesos: el proceso de aplicación interna, en el que agente de tratamiento se añade a la suspensión de pasta antes de la fabricación del papel, y el proceso de aplicación en superficie, donde el agente de tratamiento se aplica al papel después de la fabricación del papel.

En el caso de aplicar el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención a todo el papel, incluyendo las partes internas del papel (el proceso de aplicación interna), es preferible usar el agente resistente al agua y al aceite en una cantidad tal que la relación en peso de los átomos de flúor esté en el intervalo de 0,01 a 1,0 % en peso, especialmente de 0,02 a 0,6 % en peso, basado en el peso de la pasta. Por otro lado, cuando el agente resistente al agua y al aceite se aplica a la superficie del papel (el proceso de aplicación en superficie), es preferible usar el agente resistente al agua y al aceite en una cantidad tal que la relación en peso de los átomos de flúor esté en el intervalo de 0,005 a 0,6 % en peso, por ejemplo, de 0,01 a 0,4 % en peso, basado en el peso del papel.

El sustrato de papel tratado de esta manera presenta una resistencia al agua y al aceite generalmente superior después del tratamiento con calor a temperatura ambiente o a una alta temperatura o, si fuera necesario, dependiendo de la naturaleza del sustrato de papel, un tratamiento con calor adicional que puede ser en un intervalo de temperatura mayor de 70 °C o más.

El sustrato de papel tratado con el proceso de la presente invención se ejemplifica de la siguiente manera: un papel en bruto para pladur, un papel en bruto recubierto, un papel que contiene madera, un revestimiento general y acanalado, un rollo de papel blanco neutro, un revestimiento neutro, un revestimiento anticorrosión, un papel combinado con metal y un papel kraft, etc. Se ejemplifican adicionalmente los siguientes sustratos de papel: un papel neutro para impresión y escritura, un papel en bruto recubierto neutro, un papel neutro para PPC, un papel termosensible neutro, un papel sensible a la presión neutro, un papel neutro para chorro de tinta y un papel neutro para la industria de la información. Se ejemplifican otros papeles, tales como papel de moldeado formado por moldeado, especialmente un recipiente de papel moldeado. Un recipiente moldeado con pasta puede producirse por el

proceso descrito en el documento JP9-183429A.

Pueden utilizarse los siguientes materiales como los materiales de pasta de partida para papel: una pasta química blanqueada o no blanqueada, tal como pasta kraft o pasta de sulfito, una pasta de alto rendimiento blanqueada o no blanqueada, tal como una pasta grand, una pasta mecánica o una pasta termomecánica, una pasta residual, tal como una pasta residual de periódicos, revistas, cartulina o papel reciclado, una pasta que no es de madera, tal como pasta de bagazo, pasta de kenaf o pasta de bambú. Pueden utilizarse también mezclas entre los materiales de pasta mencionados anteriormente y una cualquiera de fibras sintéticas, tal como poliamida, poliimida, poliéster, poliolefina y alcohol polivinílico.

Cuando se aplican el proceso de aplicación en superficie y el proceso de aplicación interna, puede añadirse opcionalmente un agente de encolado, además del agente resistente al agua y al aceite, para mejorar la resistencia al agua del papel. Los ejemplos del agente de encolado son un agente de encolado catiónico, un agente de encolado aniónico y un agente de encolado de colofonia (por ejemplo, un agente de encolado de colofonia ácida, un agente de encolado de colofonia neutro). Entre ellos, son preferibles un copolímero de ácido estireno-acrílico, anhídrido, alquenilsuccínico y un dímero de alquilcetona. La cantidad del agente de encolado puede ser de 0,001 a 5 % en peso, basado en la cantidad de pasta.

Si fuera necesario, pueden usarse otros agentes generalmente añadidos al agente de tratamiento del papel: un agente de reforzado del papel tal como almidón, diversos almidones modificados, carboximetil-celulosa, poliamida poliamina-epiclorhidrina (PAE), cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC) y poliácridamida (PAM) etc., como un adyuvante de retención, un colorante, un colorante fluorescente, una carga, un agente de control de lodos, un agente antideslizante, un antiespumante, etc.

En el proceso de aplicación en superficie, los agentes de tratamiento del papel pueden aplicarse en el papel mediante una prensa de encolado, por recubrimiento (con un recubridor de rodillos y compuertas, un recubridor de paletas Bill, y un recubridor de barras, etc.) y un aparato de pulverización.

Ejemplos

Los siguientes son ejemplos que explican específicamente la presente invención. Estos ejemplos son para explicar la presente invención, pero no para limitar la presente invención. Los términos "partes" y "%" se leen, si no se especifica, como "partes en peso (o pep)" y "% en peso o (% p)", respectivamente.

Los métodos de ensayo usados son los siguientes:

"Ensayo de estabilidad"

La estabilidad de la dispersión del copolímero que contiene flúor en agua (una dispersión acuosa) se observó de la siguiente manera: la dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos que se ajusta al 20 % en peso se dejó reposar durante siete días a temperatura ambiente, y el estado de dispersión se observó visualmente a simple vista por si ocurría o no sedimentación o coagulación. La evaluación se resumió de la siguiente manera: "Buena" significa ausencia de sedimentación o coagulación; "Moderada" significa sedimentación o agregación fraccionadas; "Mala" significa una gran sedimentación o coagulación.

"Ensayo de resistencia al agua: ensayo de Cobb (JIS P8140)"

El ensayo consiste en medir el peso (g) de agua absorbida en un minuto por el papel que tiene un área de 100 cm² y que soporta una altura de agua de 1 cm y convertir el valor medido en términos de un peso por 1 m² (g/m²).

"Ensayo de resistencia al aceite (ensayo de Kit)"

La resistencia al aceite se midió de acuerdo con el método TAPPI T-559 cm-02. El aceite de ensayo mostrado en la Tabla 1 se colocó sobre el papel, entonces, después de 15 segundos, se observó el estado de infiltración del aceite. El punto máximo de una resistencia al aceite dada por el aceite que no tenía infiltración se asignó como la resistencia al aceite del papel.

Tabla 1. Relaciones entre el aceite de ensayo y la resistencia al aceite

Tabla 1			
Grado de resistencia al aceite	Aceite de ricino	Tolueno	n-Heptano
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10

Tabla 1			
Grado de resistencia al aceite	Aceite de ricino	Tolueno	n-Heptano
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

"Ensayo AGR (resistencia a la grasa agresiva)"

5 Este ensayo es particularmente útil para verificar la idoneidad del papel antigrasa para el envasado de alimentos para mascotas. Brevemente, este ensayo implica el contacto en condiciones normalizadas entre el alimento para mascotas y la muestra de papel que se va a ensayar.

10 Se usó el alimento para mascotas con la marca comercial Sciencediet (producida, por Hill's corp.) como el alimento para mascotas para el ensayo. El alimento para mascotas se muele finamente en una mezcladora. Una muestra de papel antigrasa, que tiene un tamaño de 10 x 10 cm, se recorta para ensayarlo, y se coloca sobre una hoja de papel recubierta sobre la que se imprime una cuadrícula de 100 pequeños cuadrados, que tiene una superficie exactamente igual a la de la muestra que se va a ensayar.

15 Antes de ajustar la posición en la cuadrícula, la muestra se pliega ligeramente. En primer lugar, la muestra se dobla a lo largo de la línea que conecta los centros de los dos bordes enfrentados, y el pliegue se refuerza mediante un rodillo apropiado (peso: 2450±110 g; diámetro: 8 cm; anchura: 7 cm) cubierto con una capa de goma dura con un espesor de 0,6 cm y que tiene una dureza controlada. La velocidad del rodillo es de 50 - 60 cm/s durante el plegado.

20 La muestra se somete a un primer plegado realizado a lo largo de una línea que conecta los centros de bordes opuestos de la muestra, y se realiza un segundo plegado doblando el papel a lo largo de una línea que conecta los centros de los bordes opuestos de la muestra. La muestra con los pliegues se transfiere a una cuadrícula de manera que la muestra cubra totalmente la superficie de la cuadrícula. Se pone un anillo metálico, que tiene un diámetro de 7,2 cm y una altura de 2,5 cm, en el medio de la muestra de papel que se va a ensayar.

25 Después, se toman 36 g de alimento para mascotas molido, que se sitúan homogéneamente dentro del anillo en la muestra de papel que se va a ensayar. Se pone entonces una pesa de 1,5 kg, con forma de cilindro, sobre el alimento para mascotas molido aplicado a la muestra de papel.

30 El conjunto se introduce en una estufa a 60 °C y 50 % de humedad durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, la pesa y el alimento para mascotas se retiran y la superficie de la muestra se ensaya para encontrar muestras de grasa, que podrían atestiguar que había ocurrido la penetración de la grasa. El resultado del ensayo se expresa en términos de porcentaje de superficie manchada. El valor más bajo indica el menor exudado y mejor resistencia. Para tener un resultado significativo, el ensayo se llevó a cabo en al menos 4 muestras sometidas al mismo tratamiento y el resultado final es el promedio de los 4 ensayos.

35 "Ensayo RP-2"

Este ensayo se utiliza principalmente para verificar la adecuación del papel resistente al aceite para el envasado de alimento para mascotas.

40 Una muestra de papel antigrasa, que tiene un tamaño de 10 cm x 10 cm, se recorta para ensayarlo, y se coloca sobre una hoja de papel recubierta, sobre la que se imprime una cuadrícula de 100 pequeños cuadrados, que tiene una superficie exactamente igual a la de la muestra que se va a ensayar.

45 Antes de ajustar la posición en la cuadrícula, la muestra se pliega ligeramente. En primer lugar, la muestra se dobla a lo largo de la línea que conecta los centros de los dos bordes enfrentados, y el pliegue se refuerza mediante un rodillo apropiado (peso: 2450 ± 110 g; diámetro: 8 cm; anchura: 7 cm) cubierto con una capa de goma dura que tiene un espesor de 0,6 cm y que tiene una dureza controlada. La velocidad del rodillo es de 50 - 60 cm/s durante el plegado.

50

La muestra se somete a un primer plegado realizado a lo largo de una línea que conecta los centros de bordes opuestos de la muestra, y se realiza un segundo pliegue por plegado del papel a lo largo de una línea que conecta los centros de otros bordes opuestos de la muestra. La muestra con los pliegues se transfiere sobre la cuadrícula, de manera que la muestra cubra completamente la superficie de la cuadrícula.

Se coloca un tubo de plástico (altura: 2,5 cm, diámetro interno: 2,5 cm) en el medio de la muestra, entonces se vierten 5 g de arena (arena convencional Sohma: 500 - 850 μm) en el tubo. El tubo después se retira de tal manera que forme un cono de arena en el medio de la muestra. Después, se añaden 1,3 ml de un aceite sintético específico producido por Ralston Purina que contiene un colorante rojo al cono de arena para que se filtre en el cono.

Las muestras con la arena después se mantienen en una estufa a 60 °C y 50 % de humedad relativa durante 24 horas. Al final, la arena en la que ha penetrado el aceite se retira, y se evalúa la superficie de la cuadrícula subyacente del papel recubierto manchada por el aceite coloreado. El resultado del ensayo RP-2 se expresa entonces como el número de pequeños cuadrados manchados, que se expresa también como el % de los cuadrados manchados de la cuadrícula. El valor más bajo indica la menor exudación y mejor resistencia al aceite. Para obtener un resultado significativo, el valor final es el promedio de los resultados obtenidos en al menos 4 muestras del mismo producto.

Ejemplo de Síntesis 1

Se introdujeron cien (100) partes en peso de metil etil cetona (MEK) como un disolvente en un recipiente de reacción de 300 ml equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, una entrada de gas nitrógeno y un calentador. Después, con agitación, se añadió un monómero que consistía en 72 partes de $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (denominado en lo sucesivo en este documento "C6FA"), 8 partes de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), y un iniciador, perpivalato de terc-butilo (1 parte), en estas secuencias, para obtener una mezcla que se agitó adicionalmente durante 12 horas en atmósfera de nitrógeno a 60 °C para completar la copolimerización y se enfrió a temperatura ambiente, dando de esta manera una solución (S1) del copolímero que contiene flúor. La concentración de sólidos de la solución obtenida (S1) que contenía el copolímero era del 50 % en peso.

Ejemplo de Síntesis 2

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1, excepto que se cargó adicionalmente laurilmercaptano (L-SH) en 0,03 partes como el agente de transferencia de cadena a un monómero (total 100 partes) que consistía en 72 partes de $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ("C6FA"), 8 partes de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), y 1 parte del iniciador perpivalato de terc-butilo, se añadieron en esta secuencia para dar una solución (S2) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Síntesis 3

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1, excepto que 72 partes de $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ("C6FA"), 8 partes de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), 10 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 8 partes de ácido acrílico (AA), 2 partes de acrilato de ω -hidroxipolioxietileno (BLEMME® AE-200 producido por NOF Corporation: el grado de polimerización medio del grupo polioxietileno = 4,5) y 1 parte del iniciador perpivalato de terc-butilo, se añadieron en esta secuencia para dar una solución (S3) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Síntesis Comparativo 1

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1 excepto que, en lugar de N-vinil-2-pirrolidona (NVP) (8 partes), se usó acrilato de ω -hidroxipolioxietileno (BLEMME® AE-200 producido por NOF Corporation: el grado de polimerización medio del grupo polioxietileno = 4,5) (8 partes) para dar una solución (R1) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Síntesis Comparativo 2

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1 excepto que, en lugar de la composición de monómero del Ejemplo 1, se usó un monómero (total: 100 partes) que consistía en 77 partes de $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ("C8FA"), 8 partes de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), 5 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 10 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) para dar una solución (R2) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Síntesis Comparativo 3

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1 excepto que, en lugar de 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), se usaron 10 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 10 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) para dar una solución (R3) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Síntesis Comparativo 4

La copolimerización se llevó a cabo en el mismo procedimiento que el Ejemplo de Síntesis 1 excepto que, en lugar de 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), se usaron 12 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) y 8 partes de AA para dar una solución (R4) que contenía el copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de Preparación 1

Se obtuvo una dispersión acuosa amarillo pálido que contenía el copolímero que contiene flúor (el contenido total del disolvente orgánico volátil es menor del 1 % en peso) mediante los siguientes procedimientos secuenciales: añadir 4,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 10 % como una base y 90 g de un agua con iones intercambiados a la solución (S1: 50 g) que contenía el copolímero que contiene flúor obtenida en el Ejemplo de Síntesis 1, preparar una dispersión emulsionada y evaporar MEK a presión reducida por calentamiento. A esta dispersión acuosa se le añade adicionalmente el agua con iones intercambiados para obtener una dispersión acuosa (SD1) que tiene un contenido de sólidos del 20 % en peso.

La estabilidad de la dispersión de SD1 obtenida se evaluó en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos de Preparación 2 y 3

Usando las soluciones (S2 y S3) obtenidas en los Ejemplos de Síntesis 2 y 3, se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usaron 4,9 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 10 % en peso como una base y 90 g de agua, para dar dispersiones transparentes incoloras acuosas (SD2 y SD3) que tienen un contenido de sólidos del 20 % en peso. Se midió la estabilidad de la dispersión de SD2 y SD3, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de Preparación Comparativo 1

Usando la solución (R1) obtenida en el Ejemplo de Síntesis Comparativo 1, se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de Preparación 1, para dar una dispersión acuosa (RD1) que tiene un contenido en sólidos del 20 % en peso. Se midió la estabilidad de la dispersión de RD1, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos de Preparación Comparativos 2 - 4

Usando las soluciones (cada una de R2 - R4: 50 g) obtenidas en los Ejemplos de Síntesis Comparativos 2 - 4, se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de Preparación Comparativo 1, excepto que se usaron 0,4 g de ácido acético y 90 g de agua con iones intercambiados como el ácido, para dar dispersiones acuosas amarillo pálido (RD2 - RD4) que tenían un contenido en sólidos del 20 % en peso. Se midió la estabilidad de la dispersión de RD2 - RD4, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 1 (Evaluación en el proceso de aplicación interna)

Una dispersión acuosa (875 g) que contenía 0,5 % en peso de una mezcla de 40 partes de LBKP batida (pasta Kraft blanqueada procedente de árboles de hoja ancha) y 60 partes de NBKP batida (pasta Kraft blanqueada procedente de árboles de hoja acicular) que tenía una frescura de 450 ml (frescura estándar canadiense), se introdujo con agitación en un matraz, después se añadieron 3,1 g de una solución que contenía un 1 % en peso de almidón catiónico (SB GUM-POSIT300, producida por SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD) y la agitación continuó durante 1 minuto, después se añadieron 1,3 g de una solución acuosa que contenía un 1 % en peso de poliamidoamina-epiclorhidrina (WS-4020 producida por Japan PMC Co., Ltd., un agente reforzador del papel en condiciones húmedas) y la agitación continuó durante 1 minuto, después se añadieron 1,3 g de la dispersión acuosa diluida (SD1) que contenía un 1 % en peso de copolímero que contiene flúor y la agitación continuó durante 1 minuto.

La suspensión de pasta resultante se transformó en un papel con una máquina de fabricación de papel manual convencional descrita en JIS P8222 (la máquina de fabricación de papel manual se modificó para dar un papel que tenía un tamaño de 25 cm x 25 cm).

El papel húmedo resultante se prensó entre hojas de papel de filtro a una presión de 3,5 kg/cm² para absorber suficientemente el agua contenida en el papel húmedo. El papel húmedo se secó sobre un secador de tambor (115 °C x 70 segundos) para obtener un papel resistente al agua y al aceite.

- 5 El gramaje del papel resultante era de 70 g/m². La resistencia al agua (valor de Cobb) de esta hoja de papel manual era de 100 g/m² o mayor, y la resistencia al aceite (valor de Kit) era de 7, y la resistencia al aceite (valor AGR) era del 100 % y la resistencia al aceite (valor RP-2) era del 100 %.

Ejemplos 2 y 3 (Evaluación en el proceso de aplicación interna)

- 10 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron las dispersiones acuosas (SD2 y SD3) que contenían el copolímero que contiene flúor en lugar de la dispersión acuosa (SD1) que contiene el copolímero que contiene flúor en el Ejemplo 1. Se evaluaron la resistencia al agua y la resistencia al aceite de los papeles resistentes al agua y al aceite obtenidos, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 15 Ejemplos Comparativos 1 - 4 (Evaluación en el proceso de aplicación interna)

- 20 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron las dispersiones acuosas (RD1 - RD4) que contenía el copolímero que contiene flúor en lugar la dispersión acuosa (SD1) que contiene el copolímero que contiene flúor en el Ejemplo 1. Se evaluaron la resistencia al agua y la resistencia al aceite de los papeles resistentes al agua y al aceite obtenidos, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 (Resultados de evaluación en el proceso de aplicación interna)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Copolímero que contiene flúor (Solución n.º)	S1	S2	S3	RS1	RS2	RS3	RS4
C8FA	-	-	-	-	77	-	-
C6FA	72	72	72	72	-	72	72
NVP	8	8	8	-	8	8	8
AE-200	-	-	2	8	-	-	-
HEMA	15	15	10	15	5	10	-
AA	5	5	8	5	-	-	8
DMAEMA	-	-	-	-	10	10	12
Agente de transferencia de cadena (L-SH) (pep) ¹⁾	-	0,03	-	-	-	-	-
Resistencia al aceite: valor AGR (%)	0	0	0	20	60	90	90
Resistencia al aceite: RP-2 (%)	0	0	0	10	24	32	46
Resistencia al aceite: valor de Kit	7	7	7	7	7	7	7
Resistencia al agua: valor de Cobb (g/m ²)	25	24	24	25	27	26	28
Estabilidad de la dispersión	Buena	Buena	Buena	Buena	Moderada	Moderada	Mala
1) pep: partes en peso							

A partir de los resultados de la Tabla 2, se entiende que la resistencia al aceite, la resistencia al agua y la estabilidad de la dispersión de los Ejemplos 1 a 3 son todas buenas, mientras que en el Ejemplo Comparativo 1, la resistencia al aceite (AGR y RP-2) es mala, y en los Ejemplos Comparativos 2 a 4, la resistencia al aceite (AGR y RP-2) y la estabilidad de la dispersión son malas.

5 Ejemplo 4 (Evaluación en el proceso de aplicación en superficie)
"Preparación de un papel que se va a ensayar"

10 Se produjo un papel que se va a ensayar usando una máquina de papel de ensayo instalada en la Universidad de Michigan Occidental en Estados Unidos. Se muestra a continuación el proceso de producción.
Los tipos de pasta usados fueron LBKP (pasta Kraft blanqueada procedente de árboles de hoja ancha) y NBKP (pasta Kraft blanqueada procedente de árboles de hoja acicular), y su relación era 6/4 (L/N) y la frescura de la pasta era de 400 ml (frescura estándar canadiense).

15 En una suspensión de la pasta que tenía una concentración de aproximadamente el 2 %, se añadió un almidón cationizado Stayloc 400 (producido por Tate y Lyle) al 2 % en peso, basado en el peso de la pasta seca, y además se añadió un agente de encolado Hercon 70 (producido por Hercules corp.) al 0,0375 % en peso, basado en el peso de la pasta secada. Se produjo un papel a partir de una suspensión de pasta usando una máquina de Fourdrinier. El gramaje del papel obtenido era de 60 g/m² y el espesor era de 0,01 mm. La resistencia al agua (valor de Cobb) era de 80, y la resistencia al aceite (valor de Kit) era de 0.

20 El papel resistente al agua y al aceite (papel tratado) se produjo en el procedimiento descrito a continuación usando, como un agente resistente al agua y al aceite, la dispersión de solución acuosa (SD1) que contenía el copolímero que contiene flúor obtenida en el Ejemplo de Preparación 1.

25 Se preparó una solución acuosa de almidón disolviendo almidón etilado PenfordGum 290 (producido por Penford Products corp.) en un agua caliente a 80 °C o más durante 30 minutos. La dispersión de solución acuosa (SD1) que contenía el copolímero que contiene flúor obtenida en el Ejemplo de Preparación 1 se diluyó de manera que el contenido de sólido de la solución de almidón era de 1,5 % en peso y el contenido en sólidos de la dispersión acuosa (SD1) del copolímero que contiene flúor era de 0,2 % en peso, para dar la composición resistente al agua y al aceite.

30 El papel preparado anteriormente se sumergió en la composición resistente al agua y al aceite durante 5 minutos y se secó a 115 °C durante 70 segundos para obtener un papel en bruto para el ensayo. Los resultados de la evaluación de la resistencia al agua y la resistencia al aceite obtenidos se muestran en la Tabla 3.

35 Ejemplos 5 y 6 (Evaluación en el proceso de aplicación en superficie)
Usando, como el agente resistente al agua y al aceite, las dispersiones de solución acuosa (SD2 y SD3) que contenían el copolímero que contiene flúor obtenidas en los Ejemplos de Preparación 2 y 3, las composiciones resistentes al agua y al aceite se obtuvieron diluyendo las dispersiones de solución acuosa (SD2 y SD3) para ajustar el contenido de sólidos al 0,2 % en peso. Usando cada composición, se evaluaron la resistencia al agua y la resistencia al aceite de la misma manera que en el Ejemplo 4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

45 Ejemplos Comparativos 5 - 8 (Evaluación en el proceso de aplicación en superficie)
Usando, como el agente resistente al agua y al aceite las dispersiones de solución acuosa (RD1 - RD4) que contenían el copolímero que contiene flúor obtenidas en los Ejemplos de Preparación Comparativos 1 - 4, las composiciones resistentes al agua y al aceite se obtuvieron diluyendo las dispersiones de solución acuosa (RD1 - RD4) para ajustar el contenido de sólidos al 0,2 % en peso. Usando cada composición, se evaluaron la resistencia al agua y la resistencia al aceite de la misma manera que en el Ejemplo 4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 (Resultados de la evaluación en el proceso de aplicación en superficie)

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 5 RS1	Ejemplo Comparativo 6 RS2	Ejemplo Comparativo 7 RS3	Ejemplo Comparativo 8 RS4
Copolímero que contiene flúor (Solución n.º)	S1	S2	S3	-	77	-	-
C8FA	-	-	-	-	77	-	-
C6FA	72	72	72	72	-	72	72
NVP	8	8	8	-	8	8	8
AE-200	-	-	2	8	-	-	-
HEMA	15	15	10	15	5	10	-
AA	5	5	8	5	-	-	8
DMAEMA	-	-	-	-	10	10	12
Agente de transferencia de cadena (L-SH) (pep) ¹⁾	-	0,03	-	-	-	-	-
Resistencia al aceite: valor AGR (%)	0	0	0	18	36	76	80
Resistencia al aceite: RP-2 (%)	0	0	0	5	16	24	25
Resistencia al aceite: valor de Kit	8	8	8	8	9	8	7
Resistencia al agua: valor de Cobb (g/m ²)	18	17	19	17	16	17	20
Estabilidad de la dispersión	Buena	Buena	Buena	Buena	Moderada	Moderada	Mala

¹⁾ pep: partes en peso

A partir de los resultados de la Tabla 3, se entiende que la resistencia al aceite, la resistencia al agua y la estabilidad de la dispersión de los Ejemplos 4 - 6 son todas buenas, mientras que en el Ejemplo Comparativo 5, la resistencia al aceite (valor AGR y valor RP-2) es mala, y en los Ejemplos Comparativos 6 - 8, la resistencia al aceite (valor AGR y valor RP-2) y la estabilidad de la dispersión son malas.

5

Aplicabilidad industrial

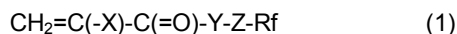
La presente invención comprende el copolímero que contiene flúor medioambientalmente benigno que tiene un grupo fluoroalquilo $C_1 - C_6$, y que puede utilizarse para el agente resistente al agua y al aceite para dar al papel una resistencia al agua y al aceite superior para el papel. La presente invención puede utilizarse también para el proceso de tratamiento mediante el agente y el papel tratado con el mismo.

10

REIVINDICACIONES

1. Un agente, que es un agente resistente al agua y al aceite para papel, que comprende un copolímero que contiene flúor que comprende unidades de repetición derivadas de:

(i) un monómero que contiene flúor (a) que tiene un grupo fluoroalquilo de la fórmula:



donde

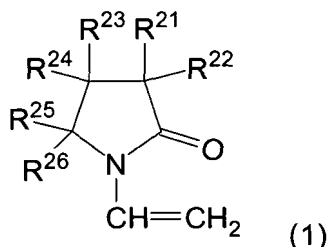
X es H, alquilo C_{1-21} lineal o ramificado, F, Cl, Br, I, CFX^1X^2 (donde X^1 y X^2 son H, F, Cl, Br o I), ciano, fluoroalquilo- C_{1-21} lineal o ramificado, o un grupo bencilo o fenilo opcionalmente sustituido;

Y es -O- o -NH-;

Z es un grupo alifático- C_{1-10} , un grupo aromático o cicloalifático C_{6-10} , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ donde R^1 es alquilo C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ donde Z^1 es H o acetilo, $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ o $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ donde m es un número entero de 1-10 y n es un número entero de 0-10, y

Rf es un fluoroalquilo- C_{1-6} lineal o ramificado;

(ii) un monómero de vinilpirrolidona (b) de la fórmula:



donde cada $\text{R}^{21}-\text{R}^{26}$ es independientemente H o alquilo C_{1-4} ;

(iii) un monómero (c) que tiene un grupo donador de aniones, y

(iv) un monómero de (met)acrilato sin flúor (d) que es al menos uno de (met)acrilato de oxialquileno, di(met)acrilato de oxialquileno y un éster de (met)acrilato que tiene un grupo alquilo.

2. El agente de la reivindicación 1, donde Rf en el monómero (a) es un grupo perfluoroalquilo, y preferentemente perfluoroalquilo C_{4-6} .

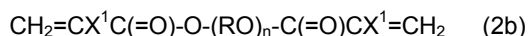
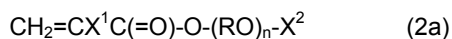
3. El agente de la reivindicación 1, donde el monómero (b) es al menos uno de N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona y N-vinil-3,3-dimetil-2-pirrolidona.

4. El agente de la reivindicación 1, donde el monómero (c) tiene además un doble enlace carbono-carbono y, preferentemente, es al menos uno de ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido vinilsulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, ácido acrilamida-terc-butilsulfónico y sales de los mismos.

5. El agente de la reivindicación 1, donde en el monómero (c), el grupo donador de aniones es un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico.

6. El agente de la reivindicación 1, donde el monómero (d)

- es al menos uno de (met)acrilato de oxialquileno o di(met)acrilato oxialquileno de las fórmulas (2a) y (2b):



donde

X^1 es H o metilo,

X^2 es H o un grupo hidrocarburo C_{1-22} saturado o insaturado,

R es alquilenos C_{2-6} , y

n es un número entero de 1-90.

- y preferentemente es metacrilato de 2-hidroxietilo, y acrilato de ω -hidroxi-polioxitileno que tiene un grado de

polimerización medio (n) del grupo polioxietileno de 2-10 o una mezcla de los mismos.

7. El agente de la reivindicación 1, donde la relación en peso (a):(b):(c):(d) de los monómeros (a), (b), (c) y (d) en el copolímero que contiene flúor es (40-90):(1-30):(1-30):(1-40).

8. El agente de la reivindicación 1, donde

(i) el monómero (a) es al menos un monómero donde Rf es perfluoroalquilo C₄₋₆,

(ii) el monómero (b) es al menos uno de 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,

(iii) el monómero (c) es al menos uno de ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, y

(iv) el monómero (d) es al menos uno de metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de ω-hidroxi-polioxietileno que tiene un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno de 2-10, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de t-butilo.

9. El agente de la reivindicación 1, donde

(i) el monómero (a) es F(CF₂)₄CH₂CH₂OCOCH=CH₂, F(CF₂)₆CH₂CH₂OCOCH=CH₂ o una mezcla de los mismos,

(ii) el monómero (b) es N-vinil-2-pirrolidona,

(iii) el monómero (c) es ácido metacrílico o ácido acrílico, y

(iv) el monómero (d) es metacrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de ω-hidroxi-polioxietileno que tiene un grado de polimerización medio (n) del grupo polioxietileno de 2-10, o una mezcla de los mismos.

10. Un proceso de tratamiento de papel para que sea resistente al agua y al aceite, que comprende aplicar el agente de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a todo el papel, incluyendo las partes internas del papel.

11. El proceso de la reivindicación 10, donde el agente se aplica a una pasta en una etapa de fabricación de papel, preferentemente en una cantidad tal que la relación en peso de los átomos de flúor es de 0,01-1,0 % en peso, basado en el peso de la pasta.

12. Un proceso de tratamiento de papel para que sea resistente al agua y al aceite, que comprende aplicar el agente de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a la superficie del papel, preferentemente en una cantidad tal que la relación en peso de los átomos de flúor sea de 0,005-0,6 % en peso, basado en el peso del papel.

13. Un papel tratado con el agente de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

14. Una composición de tratamiento de papel, que comprende el agente de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y un aditivo.