

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 137**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/00** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08L 33/06** (2006.01)

**C08F 220/22** (2006.01)

**C09D 133/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2011 E 11742277 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2537907**

54 Título: **Composición de agente antiadherente**

30 Prioridad:

**15.02.2010 JP 2010030189**

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

**17.05.2016**

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)  
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**INOUE, HIROAKI y  
SUGIMOTO, SHUICHIRO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 570 137 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de agente antiadherente

5 La presente invención se relaciona con el uso de una composición para la fabricación de papel antiadherente.

Hasta la fecha, como artículos que tienen antiadherencia sobre su superficie, se conocen un material protector para la cara adherente de notas de reposición, láminas o cintas adherentes sensibles a la presión, una película antiadherente, un papel antiadherente y similares. Como método para impartir antiadherencia a la superficie de un artículo, se conoce un método de tratamiento de la superficie de un artículo con, v.g., una composición de agente antiadherente de tipo silicona o de tipo flúor. Sin embargo, con respecto a un agente antiadherente de tipo silicona, normalmente se une fácilmente un compuesto de silicona que forma una capa antiadherente a un substrato, lo cual resulta problemático cuando se realizan repetidamente la unión y la separación. Por otro lado, como agente antiadherente de tipo flúor, se conoce una composición de agente antiadherente que tiene, v.g., un compuesto de fosfato que tiene un grupo polifluoroalquilo (de aquí en adelante, se hará referencia a un grupo polifluoroalquilo como un grupo R<sup>F</sup>) de al menos 8 átomos de carbono disuelto o disperso en un medio. Además, también se conoce una composición de agente antiadherente que tiene un copolímero de un acrilato que tiene un grupo alicíclico C<sub>5-18</sub> y un acrilato que tiene un grupo perfluoroalquilo de al menos 8 átomos de carbono (Documento de patente 1).

20 Sin embargo, en los últimos años, la EPA (Environmental Protection Agency de los Estados Unidos) ha señalado que un compuesto que tiene un grupo perfluoroalquilo (de aquí en adelante, se hará referencia a un grupo perfluoroalquilo como grupo R<sup>F</sup>) que tiene al menos 8 átomos de carbono tiene una gran carga ambiental, es decir, que dicho compuesto se descompone en el ambiente o en el organismo y su producto de descomposición se acumulará. Por consiguiente, se ha deseado disponer de una composición de agente antiadherente que tenga un fluorocopolímero con unidades estructurales basadas en un monómero con un grupo R<sup>F</sup> de a lo sumo 6 átomos de carbono y con unidades estructurales basadas en un monómero con un grupo R<sup>F</sup> de al menos 8 átomos de carbono lo más reducido posible y que pueda impartir una adhesión y una antiadherencia moderadas.

30 JP-A-2001-131505 desvela un agente de tratamiento antiadherente no basado en silicona que se utiliza para adhesivos, que contiene el copolímero de una mezcla de monómeros consistente en un 60 a un 99,5% en peso de un monómero de polifluoroalquilvinilo y un 0,5 a un 40% en peso de un monómero de polifluoroalquil vinil éter. Documento de patente 1: JP-A-2006-37069 (Reivindicaciones).

35 La presente invención proporciona una composición para uso en la fabricación de papel antiadherente y que puede impartir una adhesión y una antiadherencia moderadas a la superficie de un artículo y tiene una baja carga ambiental.

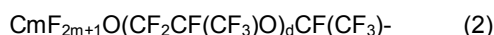
La presente invención proporciona:

40 [1] El uso de una composición para la fabricación de papel antiadherente, consistiendo dicha composición en un fluorocopolímero que tiene unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b) y un medio, donde la razón de masas de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) con respecto a las unidades estructurales basadas en el monómero (b) (unidades estructurales basadas en el monómero (a)/unidades estructurales basadas en el monómero (b)) es de 1/1 a 1/10:

monómero (a): un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):

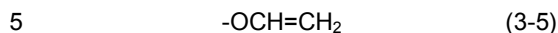
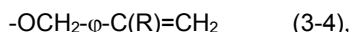
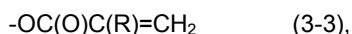


50 donde Z es un grupo polifluoroalquilo C<sub>1-6</sub> o un grupo representado por la siguiente fórmula (2),  
Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,  
n es 1 ó 2, y  
X es cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, y es cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2:

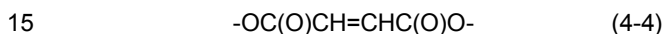
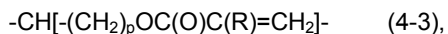
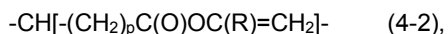
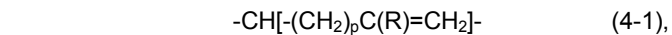


60 donde m es un número entero de 1 a 6 y d es un número entero de 1 a 4;





donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y φ es un grupo fenileno;



donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y p es un número entero de 0 a 4;

20 monómero (b): un (met)acrilato que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo C<sub>18-30</sub>.

[2] Uso según [1], donde el fluorocopolímero tiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (c):

25 monómero (c): una olefina halogenada.

[3] Uso según [1] o [2], donde el fluorocopolímero tiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (d):

30 monómero (d): un monómero que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional entrecruzable.

[4] Uso según cualquiera de [1] a [3], que además contiene un surfactante no iónico y un surfactante catiónico.

35 [5] Uso según cualquiera de [1] a [4], donde el medio es al menos un medio acuoso seleccionado entre el grupo consistente en agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol.

[6] Uso según cualquiera de [1] a [5], donde el fluorocopolímero está disperso en forma de partículas en el medio y el tamaño medio de partícula del fluorocopolímero es de 10 a 1.000 nm.

40 La utilización de la composición para la fabricación de papel antiadherente de la presente invención puede impartir una adhesión y una antiadherencia moderadas a la superficie de un artículo y tiene una baja carga ambiental.

45 En esta memoria descriptiva, se hará referencia a un compuesto representado por la fórmula (1) como un compuesto (1). Lo mismo se aplica a compuestos representados por otras fórmulas. Además, en esta memoria descriptiva, se hará referencia a un grupo representado por la fórmula (2) como un grupo (2). Lo mismo se aplica a grupos representados por otras fórmulas. Además, en esta memoria descriptiva, un (met)acrilato significa un acrilato o un metacrilato. Además, en esta memoria descriptiva, un grupo R<sup>f</sup> es un grupo que tiene algunos o todos de los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo substituido por átomos de flúor, y un grupo R<sup>F</sup> es un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo substituido por átomos de flúor. Además, en esta memoria descriptiva, un monómero significa un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable.

50 <Composición de agente antiadherente>

La composición para uso en la presente invención consiste en un fluorocopolímero y un medio como componentes esenciales y contiene un surfactante y aditivos según lo requiera el caso.

55 (Fluorocopolímero)

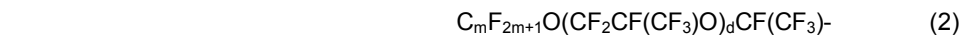
60 El fluorocopolímero en la presente invención es un fluorocopolímero que tiene unidades estructurales basadas en un monómero (a) y unidades estructurales basadas en un monómero (b) como unidades estructurales esenciales, y, según lo requiera el caso, tiene unidades estructurales basadas en los monómeros (c) a (e).

Monómero (a):

El monómero (a) es un compuesto (1):



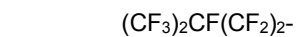
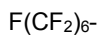
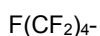
donde Z es un grupo R<sup>f</sup> C<sub>1-6</sub> de la siguiente fórmula (2):



donde m es un número entero de 1 a 6 y d es un número entero de 1 a 4.

El número de átomos de carbono en el grupo R<sup>f</sup> es preferiblemente de 4 a 6. El grupo R<sup>f</sup> puede ser lineal o ramificado, y es preferiblemente lineal.

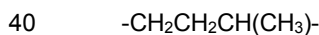
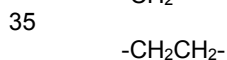
15 Como Z, se pueden mencionar los grupos siguientes.



Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo.

El grupo orgánico bivalente es preferiblemente un grupo alquileo. El grupo alquileo puede ser lineal o ramificado. El grupo alquileo puede tener -O-, -NH-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -CD<sup>1</sup>=CD<sup>2</sup>- (donde cada uno de D<sup>1</sup> y D<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo) o similar.

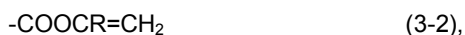
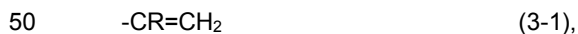
30 Como Y, se pueden mencionar los grupos siguientes.



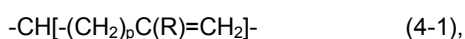
y similares.

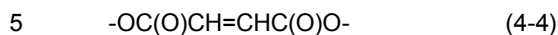
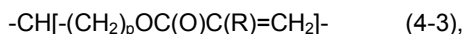
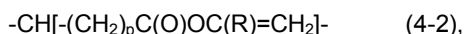
45 n es 1 ó 2.

X es cualquiera de los grupos (3-1) a (3-5) cuando n es 1, y es cualquiera de los grupos (4-1) a (4-4) cuando n es 2:



60 donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y  $\varphi$  es un grupo fenileno;





donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y p es un número entero de 0 a 4.

10 El compuesto (1) es preferiblemente un (met)acrilato que tiene un grupo  $R^F$   $C_{1-6}$ , más preferiblemente un metacrilato que tiene un grupo  $R^F$   $C_{1-6}$ , en particular preferiblemente un metacrilato que tiene un grupo  $R^F$   $C_{4-6}$ , teniendo en cuenta la polimerizabilidad con otro monómero, la flexibilidad de una película de revestimiento del fluorocopolímero, la adhesión del fluorocopolímero a un artículo, la solubilidad en el medio, la facilidad de la polimerización de la emulsión y similares.

15 Monómero (b):

El monómero (b) es un (met)acrilato que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo  $C_{18-30}$ . Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es de al menos 18, se obtendrá una antiadherencia favorable. Cuando el número de átomos de carbono en el grupo alquilo es de a lo sumo 30, el punto de fusión es relativamente bajo, lo que permite una fácil manipulación. Específicamente, es preferiblemente (met)acrilato de estearilo o (met)acrilato de behenilo, y, con vistas a una excelente estabilidad mecánica de la composición de agente antiadherente que se puede obtener, es en particular preferiblemente acrilato de behenilo. El monómero (b) puede ser usado solo o como combinación de dos o más de ellos. En caso de utilizar (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de behenilo en combinación como monómero (b), el contenido en (met)acrilato de behenilo es preferiblemente de al menos un 5% en masa en base a la totalidad del monómero (b).

Monómero (c):

30 El monómero (c) es una olefina halogenada. Al tener unidades estructurales basadas en el monómero (c), mejorará la resistencia de una película de revestimiento que incluya el fluorocopolímero y mejorará la adhesión entre la película de revestimiento y el artículo.

35 La olefina halogenada es preferiblemente un cloruro de olefina o un fluoruro de olefina; concretamente, puede ser cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno o fluoruro de vinilideno. Considerando la adhesión entre el fluorocopolímero y el artículo y la resistencia de la película de revestimiento, es en particular preferiblemente cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

Monómero (d):

40 El monómero (d) es un monómero que no tiene grupo  $R^f$  y que tiene un grupo funcional entrecruzable. El grupo funcional entrecruzable es preferiblemente un grupo funcional que tiene al menos un enlace entre un enlace covalente, un enlace iónico y un enlace de hidrógeno, o un grupo funcional capaz de formar una estructura entrecruzada por interacción de dicho enlace. Al tener unidades estructurales basadas en el monómero (d), mejorará la resistencia térmica o la resistencia a la abrasión de la película de revestimiento del fluorocopolímero. El número de átomos de carbono en el monómero (d) es preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 2 a 12.

50 Dicho grupo funcional es preferiblemente un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo amino, un grupo alcoximetilamida, un grupo silanol, un grupo amonio, un grupo amida, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo oxazolona, un grupo carboxilo, un grupo alquenoilo, un grupo ácido sulfónico o similar. Es en particular preferiblemente un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo amino o un grupo carboxilo.

El monómero (d) es preferiblemente un (met)acrilato, una acrilamida, un éter vinílico o un éster vinílico.

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

60 (Met)acrilato de 2-isocianatoetilo, (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un aducto de 2-butanonaóxima de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de pirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de  $\epsilon$ -caprolactama de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un aducto de 2-butanonaóxima de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo y un aducto de pirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo.

Un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un aducto de 3-metilpirazol de (met)acrilato



- La proporción total de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) y las unidades estructurales basadas en el monómero (b) es preferiblemente del 70 al 100% en masa, más preferiblemente del 70 al 90% en masa, en particular preferiblemente del 70 al 80% en masa, con respecto a las unidades estructurales (100% en masa) basadas en todos los monómeros, con vistas a la fuerza de adherencia.
- 5 La proporción de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) en el fluorocopolímero es preferiblemente del 1 al 45% en masa, más preferiblemente del 10 al 30% en masa, en particular preferiblemente del 15 al 20% en masa, con vistas a la fuerza de adherencia de la composición de agente antiadherente.
- 10 La proporción de las unidades estructurales basadas en el monómero (b) en el fluorocopolímero es preferiblemente del 55 al 99% en masa, más preferiblemente del 55 al 90% en masa, en particular preferiblemente del 55 al 85% en masa, con vistas a la fuerza de adherencia de la composición de agente antiadherente.
- 15 La proporción de las unidades estructurales basadas en el monómero (c) en el fluorocopolímero es preferiblemente del 0 al 30% en masa, más preferiblemente del 5 al 25% en masa, en particular preferiblemente del 10 al 25% en masa, con vistas a la adhesión a un artículo y a la resistencia de la película de revestimiento.
- 20 La proporción de las unidades estructurales basadas en el monómero (d) en el fluorocopolímero es preferiblemente del 0 al 20% en masa, más preferiblemente del 0 al 10% en masa, en particular preferiblemente del 0,5 al 5% en masa, con vistas a la fuerza de adherencia, a la resistencia térmica y a la resistencia a la abrasión de la película de revestimiento.
- 25 La proporción de las unidades estructurales basadas en el monómero (e) en el fluorocopolímero es preferiblemente del 0 al 15% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 10% en masa, en particular preferiblemente del 0,1 al 5% en masa, con vistas a efectos tales como un mejoramiento en la resistencia térmica y la resistencia a la abrasión de la película de revestimiento, y a la supresión de la decoloración.
- 30 La razón de masas de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) con respecto a las unidades estructurales basadas en el monómero (b) (unidades estructurales basadas en el monómero (a)/unidades estructurales basadas en el monómero (b)) en el fluorocopolímero es de 1/1 a 1/10. Es preferiblemente de 1/2 a 1/5, más preferiblemente de 1/2,5 a 1/4.
- 35 La proporción de las unidades estructurales basadas en un monómero en la presente invención es calculada en base a la cantidad de carga del monómero en la preparación del fluorocopolímero.
- 40 El peso molecular medio másico (Mp) del fluorocopolímero es de al menos 40.000, preferiblemente de al menos 50.000, aún preferiblemente de al menos 80.000. Cuando el peso molecular medio másico (Mp) del fluorocopolímero es de al menos 40.000, se obtendrán una buena repelencia dinámica al agua y una buena repelencia al agua tras el secado al aire. Por otro lado, el peso molecular medio másico (Mp) del fluorocopolímero es preferiblemente de a lo sumo 1.000.000, en particular preferiblemente de a lo sumo 500.000, desde el punto de vista de la propiedad de formación de película y de la estabilidad de almacenamiento.
- 45 El peso molecular medio numérico (Mn) del fluorocopolímero es preferiblemente de al menos 20.000, en particular preferiblemente de al menos 30.000. Por otro lado, el peso molecular medio numérico (Mn) del fluorocopolímero es preferiblemente de a lo sumo 500.000, en particular preferiblemente de a lo sumo 200.000.
- 50 El peso molecular medio másico (Mp) y el peso molecular medio numérico (Mn) del fluorocopolímero son pesos moleculares calculados con poliestireno medidos por cromatografía de permeación por gel (GPC).
- (Medio)
- 55 El medio puede, por ejemplo, ser agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol, un compuesto halogenado, un hidrocarburo, una cetona, un éster, un éter, un compuesto nitrogenado o un ácido orgánico, y por cuestiones de solubilidad y de eficacia de manejo, es preferiblemente al menos un medio acuoso seleccionado entre el grupo consistente en agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol.
- 60 El alcohol puede, por ejemplo, ser metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metilpropanol, 1,1-dimetiletanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 1,1-dimetilpropanol, 3-metil-2-butanol, 1,2-dimetilpropanol, 1-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 4-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 1-heptanol, 2-heptanol o 3-heptanol.
- El glicol y el éter de glicol pueden, por ejemplo, ser etilenglicol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de

etilenglicol monobutil éter, propilenglicol, éteres de glicol, tales como propilenglicol monometil éter, propilenglicol monoetil éter, propilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol, dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol monoetil éter, tripropilenglicol, tripropilenglicol monometil éter, polipropilenglicol o hexilenglicol.

5 El compuesto halogenado puede, por ejemplo, ser un hidrocarburo halogenado o un éter halogenado.

El hidrocarburo halogenado puede, por ejemplo, ser un hidroc fluorocarburo, un hidrof fluorocarburo o un hidrobromocarburo.

10 El éter halogenado puede, por ejemplo, ser un hidrof fluoroeéter.

El hidrof fluoroeéter puede, por ejemplo, ser un hidrof fluoroeéter de tipo separación o un hidrof fluoroeéter de tipo no separación. El hidrof fluoroeéter de tipo separación es un compuesto donde un grupo  $R^F$  o un grupo perfluoroalquileo y un grupo alquilo o un grupo alquileo se unen a través de un átomo de oxígeno etérico. El hidrof fluoroeéter de tipo no separación es un hidrof fluoroeéter que contiene un grupo alquilo o alquileo parcialmente fluorado.

15 El hidrocarburo puede, por ejemplo, ser un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alicíclico o un hidrocarburo aromático.

20 El hidrocarburo alifático puede, por ejemplo, ser pentano, 2-metilbutano, 3-metilpentano, hexano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, heptano, octano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,3-trimetilhexano, decano, undecano, dodecano, 2,2,4,6,6-pentametilheptano, tridecano, tetradecano o hexadecano.

25 El hidrocarburo alicíclico puede, por ejemplo, ser ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano.

El hidrocarburo aromático puede, por ejemplo, ser benceno, tolueno o xileno.

30 La cetona puede, por ejemplo, ser acetona, metiletilcetona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona o metilisobutilcetona.

El éster puede, por ejemplo, ser acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo, lactato de metilo, lactato de etilo o lactato de pentilo.

35 El éter puede, por ejemplo, ser éter diisopropílico, dioxano o tetrahidrofurano.

El compuesto nitrogenado puede, por ejemplo, ser piridina, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

40 El ácido orgánico puede, por ejemplo, ser ácido acético, ácido propiónico, ácido málico o ácido láctico.

Como medio, se puede usar un tipo solo o se pueden usar dos o más tipos mezclados. En caso de usar el medio como una mezcla de dos o más tipos, se prefiere usarlo mezclado con agua. Utilizando un medio mixto, es fácil controlar la solubilidad o la dispersibilidad del fluorocopolímero y ajustar la propiedad de penetración en un artículo, la humectabilidad, la velocidad de secado con solventes, etc. durante el procesado.

45

(Surfactante)

50 El surfactante puede, por ejemplo, ser un surfactante de tipo hidrocarbonado o un surfactante de tipo fluorado, y cada uno de ellos puede, por ejemplo, ser un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, un surfactante catiónico o un surfactante anfotérico.

Como surfactante, desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, se prefiere usar un surfactante no iónico y un surfactante catiónico o un surfactante anfotérico en combinación, o usar un surfactante aniónico solo, y es más preferible usar un surfactante no iónico y un surfactante catiónico en combinación.

55

La proporción entre el surfactante no iónico y el surfactante catiónico (surfactante no iónico/surfactante catiónico) es preferiblemente de 97/3 a 40/60 (razón másica).

60 En una combinación específica de un surfactante no iónico y un surfactante catiónico, es posible reducir la cantidad total de los surfactantes a un nivel de a lo sumo 5% en masa en base al fluorocopolímero (100% en masa), mediante lo cual la hidrof ilicidad de la composición de agente antiadherente tiende a ser pequeña y se puede impartir una excelente antiadherencia a un artículo.



El surfactante no iónico es preferiblemente al menos un miembro seleccionado entre el grupo consistente en los surfactantes s<sup>1</sup> a s<sup>6</sup>.

Surfactante s<sup>1</sup>:

5 El surfactante s<sup>1</sup> es un polioxialquilén monoalquil éter, un polioxialquilén monoalquenil éter, un polioxialquilén monoalcapolienil éter o un polioxialquilén monopolifluoroalquil éter.

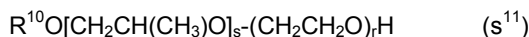
10 El surfactante s<sup>1</sup> es preferiblemente un polioxialquilén monoalquil éter, un polioxialquilén monoalquenil éter o un polioxialquilén monopolifluoroalquil éter. Como surfactante s<sup>1</sup>, se puede usar un solo tipo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

15 Como grupo alquilo, alquenilo, alcapolienilo o polifluoroalquilo (de aquí en adelante, se puede hacer referencia, en general, a los grupos alquilo, alquenilo, alcapolienilo y polifluoroalquilo como un grupo R<sup>s</sup>), se prefiere un grupo C<sub>4-26</sub>. El grupo R<sup>s</sup> puede ser lineal o ramificado. El grupo R<sup>s</sup> ramificado es preferiblemente un grupo alquilo secundario, un grupo alquenilo secundario o un grupo alcapolienilo secundario. El grupo R<sup>s</sup> puede tener algunos o todos los átomos de hidrógeno substituidos por átomos de flúor.

20 Un ejemplo específico del grupo R<sup>s</sup> puede, por ejemplo, ser un grupo octilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo estearilo (un grupo octadecilo), un grupo behenilo (un grupo docosilo), un grupo oleílo (un grupo 9-octadecenilo), un grupo heptadecilfluorooctilo, un grupo tridecilfluorohexilo, un grupo 1H,1H,2H,2H-tridecilfluorooctilo o un grupo 1H,1H,2H,2H-nonafuorohexilo.

25 La cadena de polioxialquileo (de aquí en adelante, se hará referencia a él como POA) es preferiblemente una cadena donde se unen al menos dos de una cadena de polioxietileno (de aquí en adelante, se hará referencia a él como POE) y/o una cadena de polioxipropileno (de aquí en adelante, se hará referencia a él como POP). La cadena de POA puede ser una cadena compuesta de un tipo de cadena POA o una cadena compuesta de dos o más tipos de cadenas POA. Cuando está compuesta de dos o más tipos de cadenas POA, las cadenas POA respectivas se unen preferiblemente en forma de bloque.

30 El surfactante s<sup>1</sup> es más preferiblemente un compuesto (s<sup>11</sup>).



35 donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo de al menos 8 átomos de carbono o un grupo alquenilo de al menos 8 átomos de carbono, r es un número entero de 5 a 50 y s es un número entero de 0 a 20. R<sup>10</sup> puede ser uno en el que algunos de los átomos de hidrógeno estén substituidos por átomos de flúor.

40 Cuando r es al menos 5, el fluorocopolímero se vuelve soluble en agua y se disolverá de manera uniforme en un medio acuoso, gracias a lo cual la propiedad de penetración de la composición de agente antiadherente en un artículo será buena. Cuando r es a lo sumo 50, se suprimirá la hidrofiliidad y la fuerza de adherencia será buena.

45 Cuando s es a lo sumo 20, el fluorocopolímero se vuelve soluble en agua y se disolverá de manera uniforme en un medio acuoso, gracias a lo cual la propiedad de penetración de la composición de agente antiadherente en un artículo será buena.

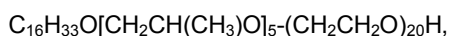
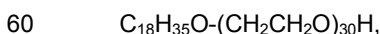
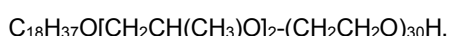
En caso de que r y s sean al menos 2, las cadenas de POE y las cadenas de POP se unirán en forma de bloques.

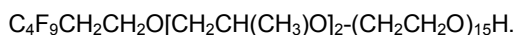
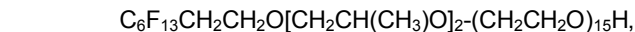
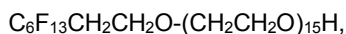
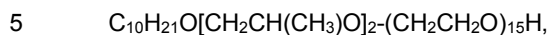
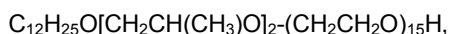
50 R<sup>10</sup> es preferiblemente lineal o ramificado.

r es preferiblemente un número entero de 10 a 30.

s es preferiblemente un número entero de 0 a 10.

55 El compuesto (s<sup>11</sup>) puede, por ejemplo, ser los siguientes compuestos, mediante lo cual las cadenas de POE y las cadenas de POP se unen en forma de bloques.





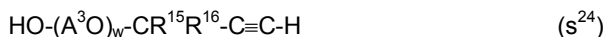
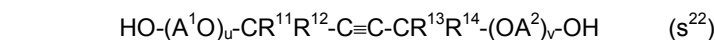
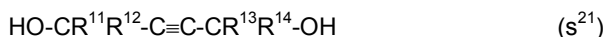
Surfactante  $s^2$ :

15 El surfactante  $s^2$  es un surfactante no iónico constituido por un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.

El surfactante  $s^2$  es preferiblemente un surfactante no iónico constituido por un compuesto que tiene un triple enlace carbono-carbono y uno o dos grupos hidroxilo en su molécula.

20 El surfactante  $s^2$  puede tener una cadena de POA en su molécula. La cadena de POA puede ser una cadena de POE, una cadena de POP, una cadena en la que se unen aleatoriamente una cadena de POE y una cadena de POP o una cadena en la que se unen una cadena de POE y una cadena de POP en forma de bloques.

25 El surfactante  $s^2$  es preferiblemente los compuestos ( $s^{21}$ ) a ( $s^{24}$ ).



35 Cada uno de  $A^1$  a  $A^3$  es un grupo alquileo.

Cada uno de  $u$  y  $v$  es un número entero de al menos 0 y  $(u+v)$  es un número entero de al menos 1.

$w$  es un número entero de al menos 1.

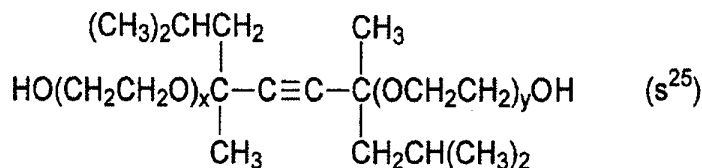
40 En caso de que cada uno de  $u$ ,  $v$  y  $w$  sea al menos 2, cada uno de  $A^1$  a  $A^3$  puede ser igual o diferente.

45 La cadena de POA es preferiblemente una cadena de POE, una cadena de POP o una cadena que contiene una cadena de POE y una cadena de POP. El número de unidades repetitivas de la cadena de POA es preferiblemente de 1 a 50.

Cada uno de  $R^{11}$  a  $R^{16}$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

50 El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-12}$ , más preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-4}$ . El grupo alquilo puede, por ejemplo, ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo o un grupo isobutilo.

El compuesto ( $s^{22}$ ) es preferiblemente un compuesto ( $s^{25}$ ):



55 donde cada uno de  $x$  e  $y$  es un número entero de 0 a 100.

Como compuesto ( $s^{25}$ ), se puede usar sólo un tipo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

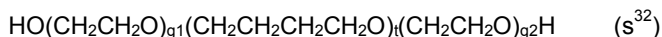
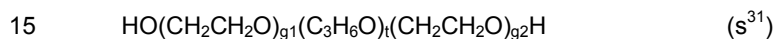
El compuesto ( $s^{25}$ ) es preferiblemente un compuesto donde x e y son 0, un compuesto donde la suma de x e y es de 1 a 4 como media o un compuesto donde la suma de x e y es de 10 a 30 como media.

Surfactante  $s^3$ :

5 El surfactante  $s^3$  es un surfactante no iónico constituido por un compuesto en el que se unen una cadena de POE y una cadena de POA que tiene al menos dos oxialquilenos que tienen al menos 3 átomos de carbono unidos de manera continua y ambos extremos son grupos hidroxilo.

10 Dicha cadena de POA es preferiblemente polioxitetrametileno (al que de aquí en adelante se hará referencia como POT) y/o una cadena de POP.

El surfactante  $s^3$  es preferiblemente un compuesto ( $s^{31}$ ) o un compuesto ( $s^{32}$ ):



g1 es un número entero de 0 a 200.

20 t es un número entero de 2 a 100.

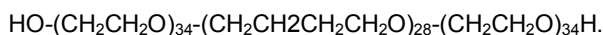
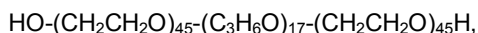
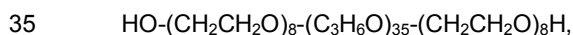
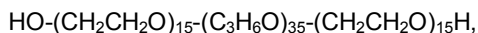
g2 es un número entero de 0 a 200.

25 Cuando g1 es 0, g2 es un número entero de al menos 2. Cuando g2 es 0, g1 es un número entero de al menos 2.

-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O- puede ser -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- o una mezcla de -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-.

La cadena de POA está en forma de bloque.

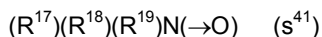
30 El surfactante  $s^3$  puede, por ejemplo, ser los siguientes compuestos:



40 Surfactante  $s^4$ :

El surfactante  $s^4$  es un surfactante no iónico que tiene un resto de óxido de amina en su molécula.

45 El surfactante  $s^4$  es preferiblemente un compuesto ( $s^{41}$ ):

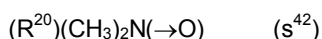


Cada uno de R<sup>17</sup> a R<sup>19</sup> es un grupo hidrocarbonado monovalente.

50 En la presente invención, un surfactante que tiene un óxido de amina es considerado como un surfactante no iónico.

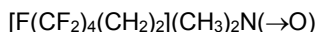
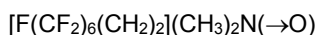
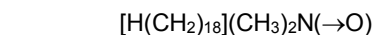
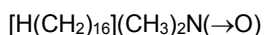
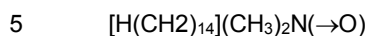
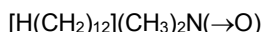
Como compuesto ( $s^{41}$ ), se puede usar sólo un tipo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

55 El compuesto ( $s^{41}$ ) es preferiblemente un compuesto ( $s^{42}$ ) desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión del fluorocopolímero.



60 R<sup>20</sup> es un grupo alquilo C<sub>6-22</sub>, un grupo alqueno C<sub>6-22</sub>, un grupo fenilo que tiene un grupo alquilo C<sub>6-22</sub> unido al mismo, un grupo fenilo que tiene un grupo alqueno C<sub>6-22</sub> unido al mismo o un grupo fluoroalquilo C<sub>6-13</sub>. R<sup>20</sup> es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>8-22</sub>, un grupo alqueno C<sub>8-22</sub> o un grupo polifluoroalquilo C<sub>4-9</sub>.

El compuesto ( $s^{42}$ ) puede, por ejemplo, ser los siguientes compuestos:



15 Surfactante  $s^5$ :

El surfactante  $s^5$  es un surfactante no iónico constituido por un polioxietilén mono(fenil sustituido) éter o su condensado.

20 El grupo fenilo sustituido es preferiblemente un grupo fenilo sustituido por un grupo hidrocarbonado monovalente, más preferiblemente un grupo fenilo sustituido por un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo estirilo.

25 El surfactante  $s^5$  es preferiblemente un condensado de un polioxietilén mono(alquilfenil) éter, un condensado de un polioxetilén mono(alquenilfenil) éter, un polioxietilén mono(alquilfenil) éter, un polioxietilén mono(alquenilfenil) éter o un polioxietilén mono[(alquil)(estiril)fenil] éter.

30 El polioxietilén mono(fenil sustituido) éter o su condensado pueden, por ejemplo, ser un condensado de formaldehído de polioxietilén mono(nonilfenil) éter, polioxietilén mono(nonilfenil) éter, polioxietilén mono(octilfenil) éter, polioxietilén mono(oleilfenil) éter, polioxietilén mono[(nonil)(estiril)fenil] éter o polioxietilén mono[(oleil)(estiril)fenil] éter.

Surfactante  $s^6$ :

35 El surfactante  $s^6$  es un surfactante no iónico constituido por un éster de ácido graso de un poliol.

El poliol representa glicerol, sorbitán, sorbit, poliglicerina, polietilenglicol, polioxietilén gliceril éter, polioxietilén sorbitán éter o polioxietilén sorbit éter.

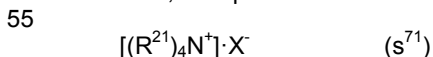
40 El surfactante  $s^6$  puede ser un éster 1:1 (razón molar) de ácido esteárico y polietilenglicol, un éster 1:4 (razón molar) de un éter de sorbit con polietilenglicol y ácido oleico, un éster 1:1 (razón molar) de un éter de polioxietilenglicol con sorbitán y ácido esteárico, un éster 1:1 (razón molar) de un éter de polietilenglicol con sorbitán y ácido oleico, un éster 1:1 (razón molar) de ácido dodecanoico y sorbitán, un éster 1:1 ó 2:1 (razón molar) de ácido oleico y decaglicerol o un éster 1:1 ó 2:1 (razón molar) de ácido esteárico y decaglicerol.

45 Surfactante  $s^7$ :

En caso de que el surfactante contenga un surfactante catiónico, dicho surfactante catiónico es preferiblemente el surfactante  $s^7$ .

50 El surfactante  $s^7$  es un surfactante catiónico en forma de una sal de amonio sustituido.

El surfactante  $s^7$  es preferiblemente una sal de amonio que tiene al menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno sustituido por un grupo alquilo, un grupo alquenilo o una cadena de POA que tiene un grupo hidroxilo terminal, más preferiblemente un compuesto ( $s^{71}$ ):



60  $R^{21}$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-22}$ , un grupo alquenilo  $C_{2-22}$ , un grupo fluoroalquilo  $C_{1-9}$  o una cadena de POA que tiene un grupo hidroxilo terminal. Cuatro  $R^{21}$  pueden ser iguales o diferentes, siempre que los cuatro  $R^{21}$  no sean simultáneamente átomos de hidrógeno.

$R^{21}$  es preferiblemente un grupo alquilo de cadena larga  $C_{6-22}$ , un grupo alquenilo de cadena larga  $C_{6-22}$  o un grupo fluoroalquilo  $C_{1-9}$ .

En caso de que  $R^{21}$  sea un grupo alquilo distinto del grupo alquilo de cadena larga,  $R^{21}$  es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo.

5 En caso de que  $R^{21}$  sea una cadena de POA con un grupo hidroxilo terminal, la cadena de POA es preferiblemente una cadena de POE.

$X^-$  es un contraión.

10  $X^-$  es preferiblemente un ion cloro, un ion ácido etilsulfúrico o un ion ácido acético.

El compuesto ( $s^{71}$ ) puede, por ejemplo, ser cloruro de monoesteariltrimetilamonio, etilsulfato de monoestearildimetilmonoetilamonio, cloruro de mono(estearil)monometildi(polietilenglicol)amonio, cloruro de monofluorohexiltrimetilamonio, cloruro de di(alquil de sebo de vaca)dimetilamonio o acetato de dimetilmonococoamina.

15 Surfactante  $s^8$ :

En caso de que el surfactante contenga un surfactante anfotérico, dicho surfactante anfotérico es preferiblemente el surfactante  $s^8$ .

20 El surfactante  $s^8$  es una alanina, una imidazolinio betaína, una amidobetaína o una ácido acético betaína.

El grupo hidrofóbico es preferiblemente un grupo alquilo de cadena larga  $C_{6-22}$ , un grupo alquenoilo de cadena larga  $C_{6-22}$  o un grupo fluoroalquilo  $C_{1-9}$ .

25 El surfactante  $s^8$  puede, por ejemplo, ser dodecilbetaína, estearilbetaína, dodecilcarboximetilhidroxietilimidazolinio betaína, ácido dodecildimetilaminoacético betaína o una amida de ácido graso ácido propildimetilaminoacético betaína.

30 Surfactante  $s^9$ :

Como surfactante, se puede usar el surfactante  $s^9$ :

35 El surfactante  $s^9$  es un surfactante polimérico constituido por un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio de un monómero hidrofílico con un monómero hidrofóbico de tipo hidrocarbonado y/o un monómero hidrofóbico fluorado, o un producto hidrofóbicamente modificado de un copolímero hidrofílico.

40 El surfactante  $s^9$  puede, por ejemplo, ser un copolímero de bloques o aleatorio de (met)acrilato de polietilenglicol con un acrilato de alquilo de cadena larga, un copolímero de bloques o aleatorio de (met)acrilato de polietilenglicol con un fluoro(met)acrilato, un copolímero de bloques o aleatorio de acetato de vinilo con un alquil de cadena larga vinil éter, un copolímero de bloques o aleatorio de acetato de vinilo con un éster de alquilo de cadena larga-vinilo, un polímero de estireno con anhídrido maleico, un condensado de alcohol polivinílico con ácido esteárico, un condensado de alcohol polivinílico con estearilmercaptano, un condensado de polialilamina con ácido esteárico, un condensado de polietilenimina con alcohol estearílico, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa o hidroxietilmetilcelulosa.

50 Como productos comerciales del surfactante  $s^9$ , se incluyen, por ejemplo, el polímero MP (Producto N°: MP-103 o MP-203), fabricado por KURARAY CO., LTD., las resinas SMA, fabricadas por Elf Atochem Inc., METOLOSE, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., EPOMIN RP, fabricado por NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd., y Surfion (Producto N°: S-381 o S-393), fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

En caso de que el medio sea un solvente orgánico, o de que la razón de mezcla del solvente orgánico sea grande, el surfactante  $s^9$  es preferiblemente el surfactante  $s^{91}$ .

55 Surfactante  $s^{91}$ : Un surfactante polimérico constituido por un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio de un monómero lipofílico con un monómero fluorado (o su producto modificado con polifluoroalquilo).

El surfactante  $s^{91}$  puede, por ejemplo, ser un copolímero de un acrilato de alquilo con un fluoro(met)acrilato, o un copolímero de un alquil vinil éter con un fluoroalquil vinil éter.

60 Como productos comerciales del surfactante  $s^{91}$ , se incluye Surfion (Producto N°: series S-383 o SC-100), fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd.

Como combinación de surfactantes, desde el punto de vista de una excelente antiadherencia de la composición de agente antiadherente, y desde el punto de vista de la estabilidad de la emulsión obtenida, se prefieren una combinación de los surfactantes  $s^1$ ,  $s^2$  y  $s^7$ , una combinación de los surfactantes  $s^1$ ,  $s^3$  y  $s^7$  o una combinación de los surfactantes  $s^1$ ,  $s^2$ ,  $s^3$  y  $s^7$ , y es más preferida una combinación tal en la que el surfactante  $s^7$  es un compuesto ( $s^{71}$ ).

5 La cantidad total de surfactantes es preferiblemente del 1 al 6% en masa en base al fluorocopolímero (100% en masa).

(Aditivos)

10 Los aditivos incluyen, por ejemplo, un penetrante, un desespumante, un agente de absorción de agua, un agente antiestático, un agente antiarrugas, un agente para el ajuste de la textura, una ayuda de formación de película, un polímero hidrosoluble (tal como poliacrilamida o alcohol polivinílico), un agente termoendurecedor (tal como una resina de melamina o una resina de uretano), un agente curante epoxi (tal como dihidrazida del ácido isoftálico, dihidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido sebáico, dihidrazida del ácido dodecanodioico, 1,6-hexametilenbis(N,N-dimetilsemicarbazida), 1,1,1',1'-tetrametil-4,4'-(metilen-di-p-fenil)disemicarbazida o espiroglicol), un catalizador termoendurecedor, un catalizador entrecruzante, una resina sintética y un estabilizador de fibras.

20 (Método para producir una composición de agente antiadherente)

La composición de agente antiadherente para uso en la presente invención es producida, por ejemplo, por el método siguiente (i) o (ii):

25 (i) Un método que consiste en polimerizar una mezcla monomérica que comprende los monómeros (a) y (b) y que contiene además los monómeros (c), (d) y (e) según lo requiera el caso, en un medio en presencia de un surfactante y de un iniciador de la polimerización, para obtener una solución, dispersión o emulsión del fluorocopolímero, y añadir otro medio, otro surfactante y aditivos, según lo requiera el caso.

30 (ii) Un método que consiste en polimerizar una mezcla monomérica que comprende los monómeros (a) y (b) y que contiene además los monómeros (c), (d) y (e) según lo requiera el caso, en un medio en presencia de un surfactante y de un iniciador de la polimerización, para obtener una solución, dispersión o emulsión del fluorocopolímero, separar luego el fluorocopolímero y añadir un medio, un surfactante y, si es necesario, aditivos al fluorocopolímero.

35 El método de polimerización para el fluorocopolímero para uso en la presente invención puede, por ejemplo, ser un método de polimerización en dispersión, un método de polimerización en emulsión o un método de polimerización en suspensión.

40 El método para producir una composición de agente antiadherente es preferiblemente un método en el cual se polimerizan los monómeros (a) y (b) y además los monómeros (c), (d) y (e) según lo requiera el caso mediante polimerización en emulsión en un medio acuoso en presencia de un surfactante y de un iniciador de la polimerización, para obtener una emulsión del fluorocopolímero.

45 Con objeto de mejorar el rendimiento del fluorocopolímero, se prefiere preemulsionar la mezcla que comprende los monómeros, el surfactante y el medio acuoso antes de la polimerización en emulsión. Por ejemplo, se mezcla la mezcla que comprende los monómeros, el surfactante y el medio acuoso y se dispersa mediante una homomezcladora o un emulsionador de alta presión.

50 El iniciador de la polimerización puede, por ejemplo, ser un iniciador de polimerización térmica, un iniciador de fotopolimerización, un iniciador de polimerización por radiación, un iniciador de polimerización de radicales o un iniciador de polimerización iónica, y se prefiere un iniciador de polimerización de radicales hidrosoluble o soluble en aceites.

55 Como iniciador de la polimerización de radicales, se emplea un iniciador común, tal como un iniciador de la polimerización de tipo azo, un iniciador de la polimerización de tipo peróxido o un iniciador de tipo redox, dependiendo de la temperatura de polimerización. Como iniciador de la polimerización de radicales, se prefiere en particular un compuesto de tipo azo, y, en caso de llevar a cabo la polimerización en un medio acuoso, es más preferida una sal de un compuesto de tipo azo. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 20 a 150°C. La cantidad de iniciador de la polimerización de radicales es preferiblemente de 0,1 a 1 parte en masa, más preferiblemente de 0,3 a 0,6 partes en masa, por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

60 En el momento de la polimerización de los monómeros, se puede emplear un agente controlador del peso molecular. El agente controlador del peso molecular es preferiblemente un compuesto aromático, un mercaptoalcohol o un

- 5 mercaptano, en particular preferiblemente un alquilmcaptano. El agente controlador del peso molecular puede, por ejemplo, ser mercaptoetanol, n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, estearilmercaptano o dímero de  $\alpha$ -metilestireno ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ , donde Ph es un grupo fenilo). La cantidad del agente controlador del peso molecular es preferiblemente de 0,1 a 3 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.
- 10 Desde el punto de vista de la fuerza de adherencia de la composición de agente antiadherente, la proporción del monómero (a) en la mezcla monomérica es preferiblemente del 1 al 45% en masa, más preferiblemente del 10 al 30% en masa, en particular preferiblemente del 15 al 20% en masa.
- 15 Desde el punto de vista de la fuerza de adherencia de la composición de agente antiadherente, la proporción del monómero (b) en la mezcla monomérica es preferiblemente del 5 al 99% en masa, más preferiblemente del 55 al 90% en masa, en particular preferiblemente del 55 al 85% en masa.
- 20 Desde el punto de vista de la adhesión a un artículo y de la resistencia de la película de revestimiento, la proporción del monómero (c) en la mezcla monomérica es preferiblemente del 0 al 30% en masa, más preferiblemente del 5 al 25% en masa, en particular preferiblemente del 10 al 25% en masa.
- 25 Desde el punto de vista de la fuerza de adherencia, de la resistencia térmica y de la resistencia a la abrasión de la película de revestimiento, la proporción del monómero (d) en la mezcla monomérica es preferiblemente del 0 al 20% en masa, más preferiblemente del 0 al 10% en masa, en particular preferiblemente del 0,5 al 5% en masa.
- Desde el punto de vista de efectos tales como un mejoramiento en la resistencia térmica y la resistencia a la abrasión de la película de revestimiento y la supresión de la decoloración, la proporción del monómero (e) en la mezcla monomérica es preferiblemente del 0 al 15% en masa, más preferiblemente del 0,1 al 10% en masa, en particular preferiblemente del 0,1 al 5% en masa.
- 30 La razón másica del monómero (a) con respecto al monómero (b) (unidades estructurales basadas en el monómero (a)/unidades estructurales basadas en el monómero (b)) en la mezcla monomérica es de 1/1 a 1/10. Es preferiblemente de 1/2 a 1/5, en particular preferiblemente de 1/2,5 a 1/4.
- 35 En la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención, se prefiere que el fluorocopolímero esté disperso en forma de partículas en el medio. El tamaño medio de partícula del fluorocopolímero es preferiblemente de 10 a 1.000 nm, más preferiblemente de 10 a 300 nm, en particular preferiblemente de 10 a 200 nm. Cuando el tamaño medio de partícula está dentro de dicho rango, no habrá necesidad de usar un surfactante, un dispersante, etc. en gran cantidad, la antiadherencia será buena y las partículas dispersas pueden estar presentes de manera estable en el medio sin que se produzca precipitación. Se puede medir el tamaño medio de partícula mediante, *v.g.*, un aparato de dispersión de luz dinámica o un microscopio electrónico.
- 40 Inmediatamente después de la producción de la composición de agente antiadherente, la concentración de contenido sólido de la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención es preferiblemente del 25 al 40% en masa en base a la composición de agente antiadherente (100% en masa).
- 45 En caso de tratar el sustrato, se prefiere diluir la composición de agente antiadherente inmediatamente después de la producción con el medio antes descrito.
- 50 En caso de tratar el sustrato, la concentración de contenido sólido de la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención es preferiblemente del 0,2 al 5% en masa en base a la composición de agente antiadherente (100% en masa).
- 55 Se calcula la concentración de contenido sólido de la composición de agente antiadherente a partir de la masa de la composición de agente antiadherente antes de calentar y la masa después de secarla en una secadora de convección a 120°C durante 4 horas.
- 60 La composición de agente antiadherente antes descrita para uso en la presente invención, que comprende una combinación de unidades estructurales específicas, puede impartir una antiadherencia moderada a la superficie de un artículo, y es también excelente en cuanto a durabilidad y textura.
- <Artículo>
- Al tratar con la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención, es posible impartir antiadherencia a la superficie del papel.

En caso de usar la composición de agente antiadherente como agente antiadherente entre dos sustratos diferentes, los sustratos pueden ser papel y vidrio, papel y fibras o similar.

5 Con respecto al papel antiadherente obtenido por tratamiento con la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención, el sustrato objeto al que se une una vez el papel antiadherente y se separa después puede ser vidrio o tela.

10 El método de tratamiento puede, por ejemplo, ser un método de revestimiento o de impregnación de un artículo con la composición de agente antiadherente mediante un procedimiento de revestimiento conocido, seguido de secado.

15 La fuerza de adherencia de un artículo de la presente invención es un índice de la adhesión cuando se une una cinta adhesiva sensible a la presión o un sustrato revestido con un componente adhesivo sensible a la presión a un artículo, y se puede medir, *v.g.*, mediante un medidor de tensión. La fuerza de adherencia de un artículo es preferiblemente de 0,1 a 0,6 N, más preferiblemente de 0,15 a 0,5 N, en condiciones de medición como las descritas en los siguientes Ejemplos. Si la fuerza de adherencia es mayor de 0,6 N, cuando se separan los sustratos éstos pueden romperse. Por otro lado, si la fuerza de adherencia es menor de 0,1 N, la adhesión para unir los sustratos puede no ser suficiente.

20 Tratando un artículo con la composición de agente antiadherente para uso en la presente invención, es posible impartir una antiadherencia de gran calidad al artículo. Además, es posible impartir una excelente adhesión a la superficie e impartir antiadherencia incluso curando a una baja temperatura. Además, es posible mantener el rendimiento de manera estable sin deterioro substancial del rendimiento por abrasión. Además, es posible impartir una excelente antiadherencia incluso en condiciones de secado a baja temperatura.

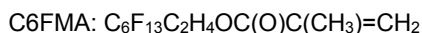
## 25 Ejemplos

Se describirá ahora la presente invención con detalle haciendo referencia a los Ejemplos, pero habría que entender que la presente invención no se restringe en modo alguno a ellos.

30 Los Ejemplos 1 a 7 son Ejemplos de la presente invención, y el Ejemplo 8 es un Ejemplo Comparativo.

(Abreviaturas)

35 Monómero (a):



Monómero (b):

40 BeA: acrilato de behenilo  
StA: acrilato de estearilo

Monómero (c):

45 VCM: cloruro de vinilo

Monómero (d):

50 HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo  
HEA: acrilato de 2-hidroxietilo  
NMAM: N-metilolacrilamida  
TAC: cianurato de trialilo  
MOI-BP: Un aducto de 3,5-dimetilpirazol de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo (fabricado por SHOWA DENKO K.K., Karenz MOI-BP)

55 Monómero (e):

DOM: maleato de di-2-etilhexilo

60 Surfactante s<sup>1</sup>:

PEO-20: solución acuosa al 10% en masa de polioxietilén oleil éter (fabricada por Kao Corporation, EMULGEN E430, aproximadamente 26 mol de aducto de óxido de etileno)



Surfactante s<sup>7</sup>:

STMC: solución acuosa al 10% en masa de cloruro de monoesteariltrimetilamonio (fabricada por Lion Corporation, ARQUAD 18-63)

Surfactante s<sup>3</sup>:

P-204: solución acuosa al 10% en masa de polímero de óxido de etileno óxido de propileno (fabricada por NOF Corporation, PRONONE 204, proporción de óxido de etileno: 40% en masa)

Agente controlador del peso molecular:

nDoSH: n-dodecilmercaptano

Iniciador de la polimerización:

VA-061A: solución acuosa al 10% en masa de un acetato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., VA-061)

Medio:

DPG: dipropilenglicol

Agua: agua desionizada

### Ejemplo 1

En un vaso de precipitados de vidrio, se introdujeron 43,3 g de C6FMA, 146,4 g de BeA, 10,2 g de DOM, 2,5 g de HEMA, 2,5 g de nDoSH, 63,7 g de PEO-20, 12,7 g de P-204, 12,7 g de STMC, 76,4 g de DPG y 314,5 g de agua, se calentó después a 60°C durante 30 minutos y se mezcló por medio de una homomezcladora (fabricada por NIHONSEIKI KAISHA LTD., Biomixer), para obtener un líquido mixto.

Se trató el líquido mixto obtenido a 40 MPa por medio de una máquina emulsionadora de alta presión (fabricada por APV Rannie, Mini lab) manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 60°C, para obtener un líquido emulsionado. Se puso el líquido emulsionado obtenido en un reactor de acero inoxidable y se enfrió hasta una temperatura de a lo sumo 40°C. Se añadieron 12,7 g de VA-061, se substituyó la fase de vapor por nitrógeno, se introdujeron 52,2 g de VCM y se llevó a cabo una reacción de polimerización a 60°C durante 15 horas con agitación, para obtener una emulsión de un copolímero. En la Tabla 2 se muestran las proporciones (razón másica) de las unidades estructurales basadas en los respectivos monómeros.

### Ejemplos 2 a 8

Se obtuvo una emulsión de un copolímero del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto por el hecho de que se cambió el tipo o la cantidad de carga de los respectivos monómeros, como se identifica en la Tabla 1. En la Tabla 2 se muestran las proporciones (razón másica) de las unidades estructurales basadas en los respectivos monómeros.

Tabla 1

	Composición monomérica (g masa)									
	C6FMA (a)	BeA (b)	StA (b)	VCM (c)	DOM (e)	HEMA (d)	HEA (d)	N-MAM (d)	TAC (d)	MOI-BP (d)
Ej. 1	43,2	146,1		52,1	10,2	2,5				
Ej. 2	45,7	152,5		53,4		2,5				
Ej. 3	48,3	203,3						2,5		
Ej. 4	45,7	91,5	61,0	53,4				2,5		
Ej. 5	45,7	50,8	102,9	53,4				1,3		
Ej. 6	45,7	25,4	128,3	53,4				*1,3		
Ej. 7	45,7		153,7	53,4			1,3			
Ej. 8	127,1		116,9						5,1	5,1

Tabla 2

	Composición monomérica (g masa)											(a)/(b)	Tamaño de partícula (nm)
	C6FMA (a)	BeA (b)	StA (b)	VCM (c)	DOM (e)	HEMA (d)	HEA (d)	N-MAM (d)	TAC (d)	MOI-BP (d)			
Ej. 1	17	57,5		20,5	4	1						17/78	193
Ej. 2	18	60		21		1						18/81	182
Ej. 3	19	80					1					19/80	188
Ej. 4	18	36	24	21			1					18/60	159
Ej. 5	18	20	40,5	21			0,5					18/60,5	142
Ej. 6	18	10	50,5	21			0,5					18/60,5	120
Ej. 7	18		60,5	21			0,5					18/60,5	126
Ej. 8	50		46						2			50/46	135

<Evaluación de la antiadherencia>

(Preparación del sustrato)

5 Se diluyeron cada una de las composiciones de agente antiadherente de los Ejemplos 1 a 8 y 10 g de almidón oxidado (fabricado por NIHON SHOKUJIN KAKO CO., LTD., MS-3600) con 80 a 90 g de agua (concentración de contenido sólido de la composición de agente antiadherente: 2% en masa), y se aplicó el líquido diluido a un papel PPC y se secó a 100°C durante 60 segundos. La cantidad de revestimiento del líquido diluido era de aproximadamente 30 g/m<sup>2</sup>.

10

(Antiadherencia)

15 Sobre el sustrato tratado, se unió una cinta de poliéster (fabricada por NITTO DENKO CORPORATION) que tenía una longitud de 25 mm, y se aplicaron sobre ello dos vueltas de rodillo con 2 kg de presión. Se colocó el sustrato al que se había unido la cinta de poliéster en un medidor de tensión para evaluar la fuerza de adherencia. En cuanto a las condiciones de medición del medidor de antiadherencia, la velocidad era de 300 mm/min, la anchura de agarre era de 25 mm y la distancia de arrancamiento era de 50 mm. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

20

Tabla 3

	Fuerza de adherencia (N)
Ej. 1	0,24
Ej. 2	0,32
Ej. 3	0,35
Ej. 4	0,40
Ej. 5	0,19
Ej. 6	0,45
Ej. 7	0,20
Ej. 8	0,81

<Evaluación de la estabilidad mecánica>

25 Se diluyó cada una de las composiciones de agente antiadherente de los Ejemplos 1 a 8 con agua que tenía una dureza ajustada a 150 con carbonato de calcio y se añadió DIMAFIX ES (fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.) como una sustancia aniónica. En esa ocasión, se ajustó la concentración de la composición de agente antiadherente para que fuera de 6 g/l y se ajustó la concentración de la sustancia aniónica para que fuera 0,15 g/l. Se agitó el líquido mixto con una homomezcladora, se le sometió a filtración a través de una tela tejida negra y se evaluó visualmente el grado de precipitados mediante cinco graduaciones, desde la puntuación 5, que era favorable, hasta la puntuación 1. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

30

Tabla 4

	Estabilidad mecánica (puntuación)
Ej. 4	4
Ej. 6	4
Ej. 7	2

35 La composición de agente antiadherente es útil para la fabricación de papel antiadherente.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición para la fabricación de papel antiadherente, consistiendo dicha composición en un fluorocopolímero que tiene unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b), y un medio, donde la razón másica de las unidades estructurales basadas en el monómero (a) con respecto a las unidades estructurales basadas en el monómero (b) (unidades estructurales basadas en el monómero (a)/unidades estructurales basadas en el monómero (b)) es de 1/1 a 1/10:

monómero (a): un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):

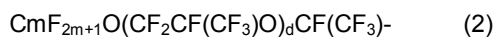


donde Z es un grupo polifluoroalquilo  $C_{1-6}$  o un grupo representado por la siguiente fórmula (2),

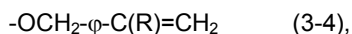
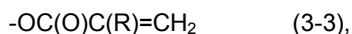
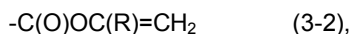
Y es un grupo orgánico bivalente o un enlace sencillo,

n es 1 ó 2, y

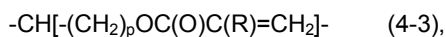
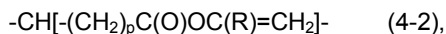
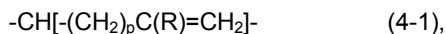
X es cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, y es cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2:



donde m es un número entero de 1 a 6 y d es un número entero de 1 a 4;



donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y  $\varphi$  es un grupo fenileno;



donde R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno y p es un número entero de 0 a 4;

monómero (b): un (met)acrilato que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo alquilo  $C_{18-30}$ .

2. Uso según la Reivindicación 1, donde el fluorocopolímero tiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (c):

monómero (c): una olefina halogenada.

3. Uso según la Reivindicación 1 ó 2, donde el fluorocopolímero tiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (d):

monómero (d): un monómero que no tiene ningún grupo polifluoroalquilo y que tiene un grupo funcional entrecruzable.

4. Uso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, que además contiene un surfactante no iónico y un surfactante catiónico.

5. Uso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, donde el medio es al menos un medio acuoso seleccionado entre el grupo consistente en agua, un alcohol, un glicol, un éter de glicol y un éster de glicol.

6. Uso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el fluorocopolímero está disperso en forma de partículas en el medio y el tamaño medio de partícula del fluorocopolímero es de 10 a 1.000 nm.