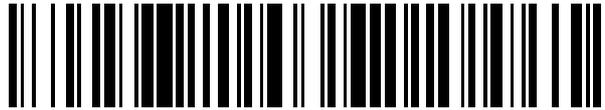


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 679**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18	(2006.01)
C08F 220/22	(2006.01)
D21H 19/20	(2006.01)
D21H 21/16	(2006.01)
C08F 220/24	(2006.01)
C08F 220/20	(2006.01)
C08F 220/36	(2006.01)
C08F 222/10	(2006.01)
D21H 17/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2010 PCT/JP2010/070142**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2011 WO11059039**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2010 E 10829998 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2500394**

54 Título: **Composición de agente resistente a agua/aceite, artículo tratado con la composición, y procedimientos para la producción de la composición y del artículo**

30 Prioridad:

13.11.2009 JP 2009260164

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAWANA, JUNSUKE y
SUGIMOTO, SHUICHIRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 596 679 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 resistente a agua/aceite, artículo tratado con la composición, y procedimientos para la producción de la composición y del artículo

5 La presente invención se refiere a una composición resistente a agua/aceite, a un artículo tratados con la misma, y a los procedimientos para su producción.

10 El papel resistente a agua/aceite (en lo sucesivo denominado papel fluorado resistente a agua/aceite) obtenido mediante el tratamiento del papel con una composición resistente a agua/aceite que contiene un copolímero fluorado que tiene grupos perfluoroalquilo (denominados en adelante como grupos R^F), tiene propiedades de barrera frente a líquidos tales como el agua o aceite y por lo tanto se utiliza como por ejemplo, papel de envolver para productos alimenticios o como un recipiente de envasado para productos alimenticios. Además, el papel fluorado resistente a agua/aceite tiene buena resistencia al agua y al aceite, mientras que mantiene la permeabilidad al aire, como diferencia con el papel resistente a agua/aceite que no sea del tipo fluorado, y por lo tanto, se utiliza también como papel de envolver para productos fritos que desfavorece la permanencia de la humedad restante en el interior, como papel de envolver para un agente de mantenimiento de la frescura que requiere permeabilidad al aire para su función, o como papel de envolver para un desoxidante.

Los siguientes dos tipos de métodos están disponibles como un método para el tratamiento del papel con una composición resistente a agua/aceite.

(1) Un método llamado de "encolado interno" en donde una composición resistente a agua/aceite se añade a una suspensión de pasta antes de la fabricación del papel.

20 (2) Un método llamado de "encolado externo" en donde una composición resistente a agua/aceite se aplica al papel en un revestimiento de prensa de encolado después de la fabricación del papel, se prensa en mojado y se seca preliminarmente, o una composición resistente a agua/aceite se aplica al papel después de la preparación del papel de base por medio de varias máquinas de revestimiento o varias máquinas de impresión.

25 Como una composición resistente a agua/aceite que contiene un copolímero fluorado, la siguiente es, por ejemplo, conocida.

30 Una composición resistente a agua/aceite que tiene un copolímero fluorado disperso o disuelto en un medio acuoso, en donde el copolímero fluorado es uno obtenido mediante la conversión de los grupos amino con un ácido para formar una sal en un copolímero fluorado obtenido por copolimerización de un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo (en lo sucesivo referido como un grupo R^f), un dialquilaminoalquil (met)acrilato y un monómero de vinilo tal como acetato de vinilo (Documento de Patente 1).

En tal composición resistente a agua/aceite, se emplea el ácido acético como el ácido a utilizar para la conversión de grupos amino para formar una sal, desde el punto de vista de la seguridad y el precio.

Sin embargo, la composición resistente a agua/aceite obtenida mediante el uso de ácido acético para la conversión de grupos amino para formar una sal, tiene los siguientes problemas.

35 (i) El copolímero fluorado que tiene grupos amino convertidos en forma de una sal es catiónico, y por lo tanto, si se utiliza un adyuvante aniónico en el momento del tratamiento del papel, no sólo no se puede obtener resistencia adecuada al agua/aceite, sino que también es probable que se formen aglomerados lo que conduce a problemas en la operación.

40 (ii) En el encolado externo, puede haber un caso en el que se utilice agua que tiene un pH alto (por ejemplo, agua que tiene un pH de al menos 8) como agua de dilución, o en el encolado interno, puede haber casos en los que se use una pulpa con un pH alto. También en tal caso, no sólo no puede obtenerse una resistencia al agua/aceite adecuada, sino que también es probable que se formen aglomerados, lo que conduce a un problema en la operación.

(iii) Hay un olor propio a ácido acético.

45 En los últimos años, ha habido una preocupación sobre la carga ambiental debida a los compuestos fluorados que tienen grupos R^F con al menos 8 átomos de carbono tales como el ácido perfluorooctanoico y su precursor, análogos, etc., y se está intentando por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos reducir su acumulación en el medio ambiente. Por lo tanto, se desea una composición sustituta resistente a agua/aceite que contenga un copolímero fluorado que tenga grupos R^F con un máximo de 6 átomos de carbono o perfluoropoliéter (Documento de Patente 2).

50

Sin embargo, una composición resistente a agua/aceite sustituta obtenida mediante la conversión de los grupos

amino con ácido acético para formar una sal en un copolímero fluorado que tiene grupos R^f con un máximo de 6 átomos de carbono o perfluoropoliéter, es inadecuada en su resistencia al agua/aceite, en comparación con una composición resistente a agua/aceite convencional obtenida mediante la conversión de los grupos amino con ácido acético para formar una sal en un copolímero fluorado que tiene grupos R^f con al menos 8 átomos de carbono.

5 Documento de Patente 1: documento de patente japonesa JP-A-2001-504546

Documento de Patente 2: documento de patente internacional WO2005/090423

El documento de patente de Estados Unidos US 4.147.851 describe copolímeros útiles en aplicaciones de repelencia al agua y aceite, que comprenden (i) de 50 a 85 por ciento en peso de unidades derivadas de un monómero de metacrilato o acrilato perfluoroalifático e (ii) de 50 a 15 por ciento en peso de unidades derivadas de un metacrilato o acrilato de dialquilaminoalquilo o el monómero correspondiente de metacrilamida o acrilamida en su forma de sal de amina, amonio cuaternario u óxido de amina. El documento de patente de Estados Unidos US 4.127.711 A divulga un terpolímero que contiene flúor, útil en aplicaciones de repelencia al agua y aceite, que comprende (i) de 55 a 80 por ciento en peso de unidades derivadas de un monómero de metacrilato o acrilato perfluoroalifático, (ii) de 15 a 35 por ciento en peso de unidades derivadas de un monómero de metacrilato o acrilato de óxido de polietileno no fluorado, e (iii) de 1 a 15 por ciento en peso de unidades derivadas de un monómero de metacrilato o acrilato de dialquilaminoetilo en la forma de base libre, sal de amina, amonio cuaternario u óxido de amina. El documento de patente internacional WO 2008/022985 A1 divulga copolímeros obtenidos a partir de metacrilatos de perfluoroalquiletilo de cadena corta copolimerizados con cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, un (met)acrilato de alquilo C_{12} - C_{22} y uno o más monómeros reticulables por el calor o monómeros reactivos de isocianato, que son útiles para el acabado resistente al agua y a la suciedad de sustratos fibrosos. El documento de patente japonesa JP S56-131612 A y el documento de patente europea EP 0 034 527 A1 divulgan copolímeros fluorados y sus aplicaciones de manera que impartan resistencia al agua y aceite a un material de base.

La presente invención consiste en proporcionar una composición resistente a agua/aceite que pueda impartir una resistencia suficiente al agua/aceite a un material base incluso aunque se use un copolímero fluorado que tiene grupos R^f con un máximo de 6 átomos de carbono o perfluoropoliéter, dicha resistencia al agua/aceite no está influenciada sustancialmente por un adyuvante o el pH del agua de dilución, y tiene poco olor; un artículo que tiene una suficiente resistencia al agua/aceite con una carga medioambiental baja; y procedimientos para su producción.

La composición resistente a agua/aceite de la presente invención es una composición resistente a agua/aceite que tiene un copolímero fluorado disperso o disuelto en un medio, en donde el copolímero fluorado es uno que tiene algunas o todas de los $-N(R^5)(R^6)$ en un copolímero fluorado que comprende de 50 a 98% en masa de unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y de 2 a 50% en masa de unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b), convertido para formar una sal con un ácido orgánico que comprende un ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0,

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

35 $(Z-Y)_nX$ (1)

en donde Z es un grupo $C_{1-6} R^f$ o un grupo representado por la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico divalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2,

40 $C_m F_{2m+1} O(CF_2 CF(CF_3) O)_d CF(CF_3)-$ (2)

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

$-C(R)=CH_2$ (3-1)

$-C(O)OC(R)=CH_2$ (3-2)

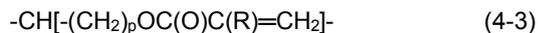
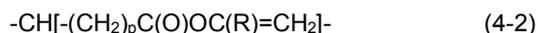
$-OC(O)C(R)=CH_2$ (3-3)

45 $-OCH_2-\phi-C(R)=CH_2$ (3-4)

$-OCH=CH_2$ (3-5)

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

$-CH[-(CH_2)_p C(R)=CH_2]-$ (4-1)



en 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,

5 Monómero (b): un compuesto representado por la siguiente fórmula (5):



en donde R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q es un grupo que tiene uno, alguno o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquileo C₂₋₃, sustituido con grupos hidroxilo, o un grupo alquileo C₂₋₄, y cada uno de R⁵ y R⁶, que son independientes entre sí, es un grupo bencilo o un grupo alquilo C₁₋₈, o R⁵ y R⁶ están unidos para formar un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, junto con el átomo de nitrógeno.

10 El ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0 es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido itacónico.

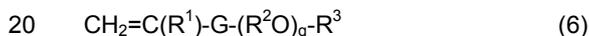
El ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0 es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido itacónico.

La composición resistente a agua/aceite de la presente invención preferiblemente contiene además un adyuvante.

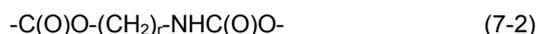
15 Puede contener, como adyuvante, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un agente potenciador de la resistencia del papel aniónico, un agente antiespumante aniónico, un agente de encolado aniónico y un agente quelante aniónico.

El copolímero fluorado anterior preferiblemente contiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (c):

Monómero (c): un compuesto representado por la siguiente fórmula (6):



en donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, G es un grupo representado por la siguiente fórmula (7-1) o (7-2), R² es un grupo alquileo C₂₋₄ y dos o más grupos alquileo diferentes en el número de átomos de carbono pueden estar contenidos en una molécula, q es un número entero de 1 a 50, y R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,



en donde r es un número entero de 0-4.

El copolímero fluorado anterior preferiblemente contiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (d):

30 Monómero (d): un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo glicidilo o un grupo oxialquileo y un grupo insaturado polimerizable, y que no tiene un grupo polifluoroalquilo, y cuando tiene un grupo polioxialquileo, tiene grupos polimerizables insaturados en ambos terminales (a condición de que se excluyen los monómeros (a) a (c)).

35 El papel resistente a agua/aceite de la presente invención es uno que tiene un material de base tratado con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención.

El proceso para producir una composición resistente a agua/aceite de la presente invención comprende una etapa de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende de 50 a 98% en masa del monómero anterior (a) y de 2 a 50% en masa del monómero anterior (b) para obtener un copolímero fluorado y una etapa de conversión de todos o algunos de -N(R⁵)(R⁶) en el copolímero fluorado para formar una sal con un ácido orgánico que comprende un ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0 que es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en el ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido itacónico, y la dispersión o disolución del copolímero fluorado en un medio.

40 El ácido orgánico anterior es preferiblemente de 5 a 80 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero fluorado.

El proceso para producir una composición resistente a agua/aceite de la presente invención preferiblemente contiene además una etapa de adición de un adyuvante.

5 El adyuvante puede ser al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un agente potenciador de la resistencia del papel aniónico, un agente antiespumante aniónico, un agente de encolado aniónico y un agente quelante aniónico.

La mezcla de monómeros anterior, preferiblemente, contiene además el monómero anterior (c).

La mezcla de monómeros anterior, preferiblemente, contiene además el monómero anterior (d).

10 El proceso para la producción de papel resistente a agua/aceite de la presente invención comprende el tratamiento de un material de base con la composición resistente a agua/aceite obtenida por el procedimiento de la presente invención.

15 La composición resistente a agua/aceite de la presente invención puede impartir una resistencia suficiente al agua/aceite a un material de base incluso aunque se utilice un copolímero fluorado que tiene grupos R^f con un máximo de 6 átomos de carbono o perfluoropoliéter, y la resistencia al agua/aceite no está sustancialmente influida por el pH del agua de dilución o el adyuvante usado en el momento del tratamiento del papel con la composición resistente a agua/aceite. Además, la composición tiene poco olor.

20 Mediante el proceso para producir una composición resistente a agua/aceite de la presente invención, es posible producir una composición resistente a agua/aceite, por la cual puede ser impartida una resistencia al agua/aceite suficiente a un material de base a pesar de que se utilice un copolímero fluorado que tiene grupos R^f con un máximo de 6 átomos de carbono o perfluoropoliéter, y la resistencia al agua/aceite no está sustancialmente influida por el pH del agua de dilución o el adyuvante usado en el momento del tratamiento del papel con la composición resistente a agua/aceite y además, tiene poco olor.

El artículo de la presente invención tiene una resistencia al agua/aceite suficiente con una carga ambiental baja.

Por medio del procedimiento para producir un artículo de la presente invención, es posible producir un artículo que tiene una resistencia al agua/aceite suficiente con una carga ambiental baja.

25 En esta memoria descriptiva, un compuesto representado por la fórmula (1) se conoce como el compuesto (1). Los compuestos representados por otras fórmulas también se harán referencia en la misma manera. Además, en esta memoria descriptiva, un grupo representado por la fórmula (2) se referirá como el grupo (2). Grupos representados por otras fórmulas serán referidos en la misma manera. Además, un (met)acrilato en la presente memoria significa un acrilato o un metacrilato. Además, un monómero en esta memoria descriptiva significa un compuesto que tiene un grupo insaturado polimerizable. Además, un grupo R^f en esta memoria descriptiva es un grupo que tiene uno, alguno o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo sustituido por átomos de flúor, y un grupo R^f es un grupo que tiene todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquilo sustituidos con átomos de flúor.

<Composición resistente a agua/aceite>

35 Una composición resistente a agua/aceite de la presente invención es una que tiene un copolímero fluorado disperso o disuelto en un medio, en donde el copolímero fluorado es uno que tiene algunas o todas de los $-N(R^5)(R^6)$ en un copolímero fluorado que comprende unidades estructurales basadas en un monómero (a) y unidades estructurales basadas en un monómero (b), y, según requiera el caso, unidades estructurales basadas en un monómero (c), unidades estructurales basadas en un monómero (d) y unidades estructurales basadas en un monómero (e), convertidas para formar una sal con un ácido orgánico específico, y, según requiera el caso, puede añadirse un adyuvante a la misma, o puede ser diluida con agua.

(Monómero (a))

El monómero (a) es un compuesto (1).



Z es un grupo $C_{1-6}R^f$ o un grupo (2),

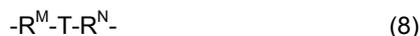


en donde m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4.

Z y C_mF_{2m+1} puede ser lineal o ramificado, pero preferiblemente lineal. Z es preferiblemente un grupo $C_{1-6}R^f$, más preferiblemente un grupo $C_{3-6}R^f$, más preferiblemente $F(CF_2)_4-$, $F(CF_2)_5-$ o $F(CF_2)_6-$.

Y es un grupo orgánico divalente o un enlace sencillo.

Y es preferiblemente un grupo orgánico divalente que no tiene ningún átomo de flúor, más preferiblemente un grupo (8).



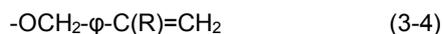
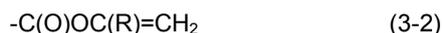
- 5 en donde cada uno de R^M y R^N , que son independientes el uno del otro, es un enlace sencillo o un grupo hidrocarburo C_{1-22} (que puede contener un átomo de oxígeno de éter), T es un enlace sencillo, $-OC(O)NH-$, $-C(O)NH-$, $-OC(O)O-$, $-C(O)O-$, $-SO_2NH-$, $-SO_2 N(R')$ o $-NHCONH-$, y R' es un grupo alquilo C_{1-6} .

- 10 El grupo (8) es preferiblemente un grupo alquileo C_{1-10} , $-CH=CHCH_2-$, $-(CH_2CH(R'')O)_jCH_2CH_2-$ (en donde j es un número entero de 1 a 10 y R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), $-C_2H_4OC(O)NHC_2H_4-$, $-C_2H_4OC(O)OC_2H_4-$ o $-C(O)OC_2H_4-$, más preferiblemente un grupo alquileo C_{1-10} , más preferiblemente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_{11}-$ o $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$.

n es 1 o 2.

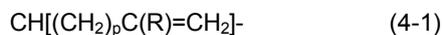
Cuando n es 2, dos (Z-Y) presentes en una molécula puede ser iguales o diferentes.

- 15 X es uno cualquiera de los grupos (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno cualquiera de los grupos (4-1) a (4-4) cuando n es 2.



- 20 $-OCH=CH_2 \quad (3-5)$

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



- 25 $-OC(O)CH=CHC(O)O- \quad (4-4)$

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

X es preferiblemente el grupo (3-3) o el grupo (4-4), más preferiblemente el grupo (3-3) ya que la solubilidad en un disolvente de este modo es excelente, y la polimerización en solución puede llevarse a cabo fácilmente.

- 30 R es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (tal como un átomo de flúor o un átomo de cloro) o un grupo alquilo C_{1-3} , por lo que la capacidad de polimerización es por lo tanto excelente. El grupo alquilo es más preferiblemente un grupo metilo.

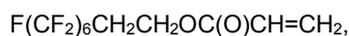
- 35 El monómero (a) es preferiblemente un compuesto en el que Z es un grupo C_{1-6} (preferiblemente C_{3-6}) R^F , Y es un grupo orgánico divalente que no tiene ningún átomo de flúor, X es el grupo (3-3) (cuando n es 1) o el grupo (4-4) (cuando n es 2), y R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, en particular preferiblemente un compuesto (1-1).



en donde s es un número entero de 1 a 6 (preferiblemente de 3 a 6), R es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno, e Y^1 es un grupo alquileo C_{1-10} .

Como el compuesto (1-1), se prefieren los siguientes compuestos.

- 40 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2,$

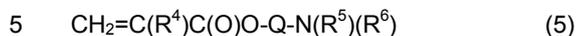




Como monómero (a), se puede utilizar un tipo solo, o dos o más tipos pueden utilizarse en combinación.

(Monómero (b))

El monómero (b) es un compuesto (5).



R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Q es un grupo que tiene uno, alguno o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquileo C_{2-3} sustituido con grupos hidroxilo, o un grupo alquileo C_{2-4} .

Q es preferiblemente un grupo alquileo C_{2-4} .

10 Cada uno de R^5 y R^6 , que son independientes entre sí, es un grupo bencilo o un grupo alquilo C_{1-8} , o R^5 y R^6 están unidos para formar un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, junto con el átomo de nitrógeno.

Cada uno de R^5 y R^6 es preferiblemente un grupo alquilo C_{1-8} , en particular preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo.

El monómero (b) incluye acrilatos y metacrilatos de los siguientes aminoalcoholes.

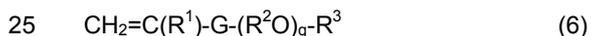
15 Dimetilamino-2-etanol, dietilamino-2-etanol, dipropilamino-2-etanol, diisobutilamino-2-etanol, N-terc-butilamino-2-etanol, N-terc-butyl-N-metilamino-2-etanol, morfolino-2-etanol, N-etil-N-(2-etil-hexil)amino-2-etanol, piperizino-2-etanol, (pirrolidinil-1)-2-etanol, dietilamino-3-propanol-1, dietilamino-2-propanol-1, dimetilamino-1-propanol-2, dietilamino-4-butanol-1, diisobutilamino-4-butanol-1, dimetilamino-1-butanol-2, y dimetilamino-4-butanol-2.

20 Estos ésteres se pueden sintetizar, por ejemplo, por un método divulgado en el documento de patente de Estados Unidos. Nº 2.138.763. El monómero (b) es particularmente preferiblemente metacrilato de dimetilaminoetilo o metacrilato de dietilaminoetilo.

Como el monómero (b), se puede utilizar un tipo solo, o dos o más tipos se pueden utilizar en combinación.

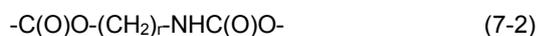
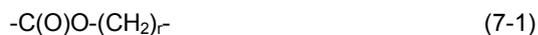
(Monómero (c))

El monómero (c) es un compuesto (6).



R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

G es un grupo (7-1) o un grupo (7-2).



30 en donde r es un número entero de 0 a 4.

G es preferiblemente el grupo (7-1).

R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} . Dos o más grupos alquileo diferentes en el número de átomos de carbono pueden estar contenidos en una molécula. En tal caso, la disposición de dos o más grupos oxialquileo diferentes en el número de átomos de carbono puede ser de bloque o aleatoria.

35 q es un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 9, más preferiblemente de 1 a 4.

R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

R^3 es más preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Como el monómero (c), se prefieren los siguientes compuestos.

2-Hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, 2-hidroxibutil (met)acrilato, 4-hidroxibutil (met)acrilato,

polioxietilenglicol mono(met)acrilato, polioxipropilenglicol mono(met)acrilato, y metoxipolioxietilenglicol (met)acrilato.

El monómero (c) es particularmente preferiblemente 2-hidroxietil metacrilato. Como el monómero (c), puede utilizarse un tipo solo, o dos o más tipos se pueden utilizar en combinación.

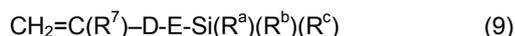
(Monómero (d))

- 5 El monómero (d) es un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo glicidilo o un grupo oxialquileno y un grupo insaturado polimerizable, y que no tiene un grupo R^f, y cuando tiene un grupo polioxialquileno, tiene grupos insaturados polimerizables en ambas terminales (a condición de que se excluyan los monómeros (a) a (c)).

- 10 Como el compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado y un grupo insaturado polimerizable, se pueden mencionar los siguientes compuestos.

- 15 Un aducto de 2-butanonaoxima de 2-isocianato etil (met)acrilato, un aducto de pirazol de 2-isocianato etil (met)acrilato, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de 2-isocianato etil (met)acrilato, un aducto de 3-metilpirazol de 2-isocianato etil (met)acrilato, un aducto de ε-caprolactama de 2-isocianato etil (met)acrilato, un aducto de 2-butanonaoxima de 3-isocianato propil (met)acrilato, un aducto de pirazol de 3-isocianato propil (met)acrilato, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de 3-isocianato propil (met)acrilato, un aducto de 3-metilpirazol de 3-isocianato propil (met)acrilato, un aducto de ε-caprolactama de 3-isocianato propil (met)acrilato, un aducto de 2-butanonaoxima de 4-isocianato butil (met)acrilato, un aducto de pirazol de 4-isocianato butil (met)acrilato, un aducto de 3,5-dimetilpirazol de 4-isocianato butil (met)acrilato, un aducto de 3-metilpirazol de 4-isocianato butil (met)acrilato, y un aducto de ε-caprolactama de 4-isocianato butil (met)acrilato.

- 20 Como el compuesto que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo insaturado polimerizable, un compuesto (9) puede ser mencionado.



- 25 en donde D es -C(O)O- o un enlace sencillo, E es un grupo alquileno C₁₋₄, cada uno de R^a, R^b y R^c, que son independientes uno de otro, es un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alcoxi C₁₋₆, y R⁷ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

El compuesto (9) puede ser, por ejemplo, 3-metacriloiloxipropil trimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropil dimetoximetilsilano, 3-metacriloiloxipropil trietoxisilano, 3-metacriloiloxipropil dietoxietilsilano o aliltrimetoxisilano.

Como el compuesto que tiene un grupo glicidilo y un grupo insaturado polimerizable, se pueden mencionar los siguientes compuestos.

- 30 Glicidil (met)acrilato, y polioxialquilenglicol monoglicidil éter (met)acrilato.

Como el compuesto que tiene un grupo oxialquileno y que tiene grupos insaturados polimerizables en ambas terminales, puede mencionarse un compuesto (10).



- 35 En donde L es -(C₂H₄O)_i-, -(C₃H₆O)_i-, -(C₄H₈O)_i-, un grupo alquileno C₁₋₁₅ lineal o ramificado, o un grupo que contiene -NHCO-, en donde i es un número entero de 1 a 200.

Cada D es independientemente -OC(O)-, -C(O)O- o un enlace sencillo.

Cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 40 El compuesto (10) puede ser etilenglicol di(met)acrilato, trietilenglicol di(met)acrilato, tetraetilenglicol di(met)acrilato, polietilenglicol di(met)acrilato, propilenglicol di(met)acrilato, polipropilenglicol di(met)acrilato, politetrametilenglicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, neopentil glicol di(met)acrilato, poli(etilenglicol-propilenglicol) di(met)acrilato, poli(etilenglicol-tetrametilenglicol) di(met)acrilato, poli(propilenglicol-tetrametilenglicol) di(met)acrilato, dietilenglicol diglicidil di(met)acrilato, polietilenglicol diglicidil di(met)acrilato, propilenglicol diglicidil di(met)acrilato, polipropilenglicol di(met)acrilato, glicerol diglicidil éter di(met)acrilato, 2-hidroxi-3-acriloiloxipropil metacrilato, aliloxipolietilenglicol mono (met)acrilato, aliloxipoli (etilenglicol-propilenglicol) mono (met)acrilato, glicerol di(met)acrilato, oxialquilenglicol mono (met)acrilato, monoisocianato etil(met)acrilato, o oxialquilenglicol diisocianatoetil (met)acrilato. El compuesto (10) es, preferiblemente, trietilenglicol di (met)acrilato.

Como monómero (d), se puede utilizar un tipo solo, o dos o más tipos se puede utilizar en combinación.

(Monómero (e))

El monómero (e) es un monómero distinto de los monómeros (a) a (d).

El monómero (e) puede ser, por ejemplo, etileno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, ácido (met)acrílico, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutanoato de vinilo, isodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, éter vinílico de cetilo, éter vinílico de dodecilo, éter vinílico de isobutilo, éter vinílico de etilo, éter vinílico de 2-cloroetilo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, diacetona modificada con metilol (met)acrilamida, alquil-cetona de vinilo, butadieno, isopreno, cloropreno, bencil (met)acrilato, un (met)acrilato que tiene un policiloxano, acetato de alilo, N-vinilcarbazol, maleimida o N-metilmaleimida.

10 (Copolímero fluorado)

La proporción de unidades estructurales basadas en el monómero (a) es de 50 a 98% en masa, preferiblemente de 60 a 90% en masa, más preferiblemente de 60 a 80% en masa, de unidades estructurales (100% en masa) basado en todos los monómeros, desde el punto de vista de la resistencia al agua/aceite.

15 La proporción de unidades estructurales basadas en el monómero (b) es de 2 a 50% en masa, preferiblemente de 5 a 30% en masa, más preferiblemente de 5 a 25% en masa, de unidades estructurales (100% en masa) basado en todos los monómeros, desde el punto de vista de la dispersabilidad o la solubilidad en el medio.

La proporción de unidades estructurales basadas en el monómero (c) es preferiblemente de 0 a 30% en masa de unidades estructurales (100% en masa) basado en todos los monómeros, y con miras a la mejora de la afinidad con la pulpa, es más preferiblemente de 1 a 25% en masa, particularmente preferiblemente de 5 a 20% en masa.

20 La proporción de unidades estructurales basadas en el monómero (d) es preferiblemente de 0 a 5% en masa de unidades estructurales (100% en masa) basado en todos los monómeros, y desde el punto de vista de la durabilidad, es más preferiblemente de 0 a 4 % en masa, particularmente preferiblemente de 0 a 2% en masa.

25 La proporción de unidades estructurales basadas en el monómero (e) es preferiblemente de 0 a 30% en masa de unidades estructurales (100% en masa) basado en todos los monómeros, y desde el punto de vista de la propiedad de formación de película y la propiedad de barrera, es más preferiblemente de 0 a 10% en masa, particularmente preferiblemente de 0 a 1% en masa.

30 La proporción de unidades estructurales basadas en un monómero se obtiene por un análisis de RMN (resonancia magnética nuclear) y un análisis elemental. Además, en el caso en que no se pueda obtener un análisis de RMN o un análisis elemental, se puede calcular sobre la base de la cantidad cargada del monómero en el momento de la preparación del copolímero fluorado.

El peso molecular promedio en masa del copolímero fluorado es preferiblemente de 5.000 a 100.000, más preferiblemente de 20.000 a 90.000. Cuando el peso molecular promedio en masa es al menos 5.000, la resistencia al agua/aceite será buena. Cuando el peso molecular promedio en masa es como máximo de 100.000, la propiedad de formación de película y la estabilidad en el líquido será buena.

35 El peso molecular promedio en masa del copolímero fluorado es un peso molecular calculado como el polimetacrilato de metilo obtenido mediante una medición por cromatografía de permeación en gel, utilizando una curva de calibración preparada mediante el uso de una muestra de metacrilato de polimetilo estándar.

(Ácido orgánico)

40 El ácido orgánico en la presente invención es un ácido orgánico que puede convertir todas o algunas de los -N(R⁵)(R⁶) en un copolímero fluorado para formar una sal con el ácido orgánico, y se prefiere que todos se conviertan en forma de sal con el ácido orgánico. La cantidad del ácido orgánico es preferiblemente una cantidad por medio de la cual sea posible convertir todos los -N(R⁵)(R⁶) en el copolímero fluorado para formar una sal.

45 Como el ácido orgánico, se usa un ácido orgánico que tiene un pKa (pKa1 en el caso donde hay una pluralidad de grupos carboxi en una molécula) de 2,0 a 4,0 que es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en el ácido láctico (pKa: 3,66), ácido cítrico (pKa1: 2,87), ácido málico (pKa1: 3,24), y ácido itacónico (pKa: 3,85), desde el punto de vista de la seguridad, la capacidad de dispersión en el agua y la estabilidad del polímero en forma de sal. Particularmente preferido es el ácido láctico o ácido málico.

50 Como el ácido orgánico, se pueden utilizar, además otros ácidos que tienen un pKa de menos de 2,0 o de más de 4,0, dentro de un rango que no ponga en peligro los efectos de la presente invención. Como otros tales ácidos orgánicos se pueden mencionar el ácido acético (pKa: 4,56), ácido adípico (pKa: 4,26, 5,03), ácido propiónico (pKa: 4,67), ácido oxálico (pKa: 1,04, 3,82), ácido maleico (pKa: 1,75), etc. El contenido de tales otros ácidos orgánicos es

preferentemente como máximo de 40% en masa, más preferiblemente como mucho 30% en masa, particularmente preferiblemente de 0 a 10% en masa, sobre la base de todos los ácidos orgánicos.

Los valores de pKa son los dados a conocer en "Kagaku Binran Kisoheh II" (3ª edición, compilado por la Sociedad Química de Japón, publicado por Maruzen).

5 (Medio)

La conversión de $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado para formar una sal con un ácido orgánico, puede llevarse a cabo mediante el uso de un medio.

Como el medio a utilizar para la conversión para formar una sal, se prefiere un medio acuoso desde el punto de vista de la eficiencia y seguridad de manipulación.

10 Como el medio acuoso, se puede mencionar el agua o una mezcla azeotrópica que contenga agua, y se prefiere el agua.

Como la mezcla azeotrópica que contiene agua, se prefiere una mezcla de agua con los siguientes compuestos.

15 El compuesto es preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en el propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y alcohol de diacetona.

El medio acuoso es preferiblemente uno en donde el contenido de un disolvente orgánico volátil es como máximo de 1% en masa.

20 El disolvente orgánico volátil significa un disolvente orgánico que se evapora cuando se almacena a temperatura ambiente. Específicamente, es un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de a lo sumo 100° C. En esta memoria, se considera que un disolvente que forma una mezcla azeotrópica junto con el agua no está incluido en dicho disolvente orgánico volátil.

La cantidad del medio se selecciona adecuadamente dentro de un rango de 150 a 100.000 partes en masa, preferiblemente de 150 a 1.000 partes en masa, por 100 partes en masa del copolímero fluorado.

(Adyuvante)

25 En el encolado interno, se pueden usar en combinación agentes de encolado interno conocidos por ser utilizados en una etapa común de preparación de los materiales de fabricación del papel. En esta memoria, no hay ninguna restricción particular con respecto a la naturaleza iónica de los agentes de encolado interno, el orden de adición de los agentes de encolado interno o el número de los agentes de encolado interno. Como tales agentes de encolado interno conocidos, pueden mencionarse un agente coagulante, un agente de retención, un agente de encolado, un agente potenciador de la resistencia del papel, un pigmento, un colorante, un agente de ajuste del pH, etc.

35 Ejemplos específicos del agente coagulante o agente de retención incluyen, por ejemplo, el sulfato de aluminio, cloruro de poliamonio, nitrato/sulfato de poliamonio, cloruro de polidialildimetil amonio, polietilenimina, poliamina, un copolímero de dialilamina/acrilamida, epiclorhidrina de poliamidamina, almidón catiónico, poli(acrilamida anfotérica, poli(acrilamida aniónica, poli(acrilamida catiónica, una resina epoxi de poliamida, una resina de epiclorhidrina de poliamina, sílice coloidal, una resina de polifenol, polivinilamina, una resina de fenol/formaldehído, óxido de polietileno, carboximetilcelulosa, bentonita, etc.

40 El adyuvante en el encolado externo puede, por ejemplo, ser un agente potenciador de la resistencia del papel (diversos almidones, resinas, etc.), un agente de encolado, un agente de penetración, un agente antiespumante, un agente quelante, un colorante, un pigmento, un tinte, un aglutinante, un ácido, un álcali, un alginato o sulfato de aluminio.

La resina como adyuvante puede ser, por ejemplo, alcohol de polivinilo, una resina de poliamidamina, una resina de epiclorhidrina de poliamidamina modificada, urea o un condensado o precondensado de melamina formaldehído, un metilol/dihidroxietileno/urea o su derivado, uronato, un metilol/etileno/urea, un metilol/propileno/urea, un metilol/triazona, o un condensado de dicianidamida/formaldehído.

45 El agente de penetración como adyuvante puede ser, por ejemplo, un agente de penetración de tipo alcohol dendrímico o un agente de penetración de tipo acetilenglicol.

El agente antiespumante como adyuvante puede ser, por ejemplo, un agente antiespumante de tipo silicona, un agente antiespumante de tipo alcohol dendrímico, o un agente antiespumante de tipo acetilenglicol.

En la presente invención, se puede utilizar un adyuvante aniónico, catiónico o no iónico.

El adyuvante aniónico es preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un agente potenciador de la resistencia del papel aniónico, un agente antiespumante aniónico, un agente de encolado aniónico y un agente quelante aniónico.

- 5 El agente potenciador de la resistencia del papel aniónico puede ser, por ejemplo, un fosfato de almidón, un almidón oxidado, un almidón anfotérico, un almidón modificado por enzimas, una goma guar carboximetilada, una goma guar oxidada, una carboximetilcelulosa NA, un alcohol de polivinilo aniónico, una resina acrílica, una poliacrilamida aniónica, una poliacrilamida anfotérica, un copolímero de acrilamida/ácido acrílico, un copolímero de estireno/butadieno, un copolímero de metacrilato de metilo/butadieno, un copolímero de acrilonitrilo/butadieno, un copolímero de acrilato, un copolímero de acrilonitrilo/estireno, una emulsión de partículas de complejo de sílice coloidal, o una emulsión de resina de olefina. Además, como materia prima para los diversos almidones anteriores, pueden, por ejemplo, ser mencionados el maíz, patata, trigo, tapioca, palma de sago o arroz.

El agente antiespumante aniónico puede, por ejemplo, ser un agente antiespumante de ácido graso, un agente antiespumante de cera o un derivado de alcohol alifático.

- 15 El agente de encolado aniónico puede, por ejemplo, ser un agente de encolado de jabón de colofonia, un agente de encolado de emulsión de colofonia, un agente de encolado de colofonia especialmente modificada, un ácido alquencil succínico, un anhídrido alquencil succínico, un dímero de cetona alquílica aniónica, una resina de olefina, una resina de estireno, una resina de estireno/acrílico, una resina de estireno/ácido maleico/acrílico, o un agente de encolado de cera.
- 20 El agente quelante aniónico puede ser, por ejemplo, el ácido etilendiamino tetraacético, o su sal, o el ácido dietilentriamino pentaacético o su sal.

- 25 Otros adyuvantes aniónicos incluyen, por ejemplo, un pigmento disperso en agua aniónico, un pigmento (por ejemplo, arcilla de caolín, talco, carbonato de calcio, óxido de titanio o sílice), un agente de prevención de escala, un anticéptico, un agente de liberación (sal de calcio de un ácido graso, o cera de polietileno), un aglutinante de revestimiento (tal como un copolímero de estireno/butadieno, un éster de ácido acrílico o un ácido poliláctico), etc.

El adyuvante catiónico puede, por ejemplo, ser un agente de encolado catiónico tal como la cera, AKD, ASA o una resina de estireno, o un agente potenciador de la resistencia del papel tal como un almidón catiónico, un alcohol polivinílico modificado por cationes, una poliacrilamida, una resina de epiclorhidrina de poliamida, una resina de epiclorhidrina de poliamina, una resina de melamina o una resina de poliamida epoxi.

- 30 El adyuvante no iónico puede ser, por ejemplo, un agente potenciador de la resistencia del papel no iónico tal como alcohol de polivinilo, o un agente antiespumante no iónico.

La cantidad de tal adyuvante es preferiblemente de 0,001 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa, por 100 partes en masa del medio.

<Proceso para producir una composición resistente a agua/aceite>

- 35 El proceso para producir una composición resistente a agua/aceite de la presente invención es un procedimiento que comprende las siguientes etapas (I) a (IV):

(I) una etapa de polimerización de los monómeros (a) y (b), y, según el caso, los monómeros (c), (d) y (e) para obtener un copolímero fluorado,

- 40 (II) una etapa de conversión de todos o algunos de los $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado para formar una sal con un ácido orgánico específico, y la dispersión o disolución del copolímero fluorado en un medio,

(III) como el caso requiera, una etapa de eliminación del disolvente usado en la etapa (I), y

(IV) como el caso requiera, una etapa de adición de un adyuvante o de dilución de la composición con un medio.

(Etapa (I))

- 45 Como el método de polimerización, pueden, por ejemplo, mencionarse un método de polimerización en solución o una polimerización en emulsión, y desde el punto de vista de la estabilidad de la polimerización, se prefiere un método de polimerización en solución.

El método de polimerización en solución es un método de polimerización de la mezcla de monómeros en un disolvente, si es necesario en presencia de un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena.

En cuanto al disolvente, se pueden mencionar los siguientes compuestos.

5 Una cetona (tal como acetona, metil etil cetona o metil isobutil cetona), un alcohol (tal como alcohol isopropílico), un alcohol de diacetona, un éster (tal como acetato de etilo o acetato de butilo), un éter (tal como diisopropil éter), un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo halogenado (tal como percloroetileno, tricloro-1,1,1-etano, triclorotrifluoroetano o dicloropentafluoropropano), N,N-dimetilformamida, N-metil-pirrolidona-2, butiroacetona, dimetilsulfóxido, glicol éter, agua, derivados de los mismos, etc.

Como disolvente, puede ser utilizado un tipo solo, o dos o más tipos pueden utilizarse en combinación.

10 Como disolvente, desde el punto de vista de la eficiencia de la operación en la etapa (III), se prefiere un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, o un disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con el agua.

15 Como disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, se prefiere uno que tenga un punto de ebullición a 1×10^5 Pa (en lo sucesivo denominado simplemente como un punto de ebullición) de a lo sumo 80° C. Específicamente, se pueden mencionar la acetona o el metanol. El disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con el agua puede ser, por ejemplo, el 2-propil alcohol, metil isobutil cetona, metil etil cetona, o un disolvente mixto de los mismos.

Como el iniciador de la polimerización, pueden, por ejemplo, ser preferidos el persulfato de amonio, persulfato de potasio, un peróxido (tal como el peróxido de bencilo, peróxido de laurilo, peróxido de succinilo o peroxipivalato de terc-butilo) o un compuesto azo.

20 El compuesto azo puede, por ejemplo, ser el dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobisisobutironitrilo, 1,1'-azobis(2-ciclohexano-1-carbonitrilo) o 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida}.

25 El iniciador de la polimerización es más preferiblemente el persulfato de amonio, dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato) o 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico).

El agente de transferencia de cadena puede ser, por ejemplo, un alquilmercaptano (tal como tercdodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano o estearilmercaptano), aminoetanotiol, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico o 2,4-difenil-4-metil-1-penteno.

30 Desde el punto de vista de la resistencia al agua/aceite, la proporción del monómero (a) es de 50 a 98% en masa, preferiblemente de 60 a 90% en masa, más preferiblemente de 60 a 80% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa).

Desde el punto de vista de la dispersabilidad o solubilidad en el medio, la proporción del monómero (b) es de 2 a 50% en masa, preferiblemente de 5 a 30% en masa, más preferiblemente de 5 a 25% en masa, en la mezcla de monómeros (100% en masa).

35 La proporción del monómero (c) es preferiblemente de 0 a 30% en masa en la mezcla de monómeros (100% en masa), y con miras a la mejora de la afinidad con la pulpa, es más preferiblemente de 1 a 25% en masa, en particular preferiblemente de 5 a 20% en masa.

40 La proporción del monómero (d) es preferiblemente de 0 a 5% en masa en la mezcla de monómeros (100% en masa), y desde el punto de vista de la durabilidad, es más preferiblemente de 0 a 4% en masa, particularmente preferiblemente de 0 a 2% en masa.

La proporción del monómero (e) es preferiblemente de 0 a 30% en masa en la mezcla de monómeros (100% en masa), y desde el punto de vista de la propiedad de formación de película y la propiedad de barrera, es más preferiblemente de 0 a 5% en masa, con especial preferencia de 0 a 1% en masa.

45 La concentración de la mezcla de monómeros es preferiblemente de 5 a 60% en masa, más preferiblemente de 10 a 40% en masa, en 100% en masa de todos los materiales (incluyendo el disolvente).

La cantidad del iniciador de la polimerización es preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

La cantidad del agente de transferencia de cadena es preferiblemente de 0 a 1 parte en masa, por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

La temperatura de polimerización está preferiblemente dentro de un intervalo desde la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la solución, y con el fin de utilizar de manera eficiente el iniciador de la polimerización, es preferiblemente al menos la temperatura de semivida del iniciador de la polimerización, más preferiblemente de 30 a 90° C.

5 (Etapa (II))

Se añade un ácido orgánico específico y un medio al copolímero fluorado obtenido en la etapa (I) para convertir parte o la totalidad de los $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado para formar una sal y de esta forma dispersar o disolver el copolímero fluorado en el medio.

10 El ácido orgánico y el medio se pueden añadir en el orden del ácido orgánico y luego el medio, o el ácido orgánico y el medio se pueden añadir al mismo tiempo.

Como ácido orgánico específico, se usa un ácido orgánico que comprenda el ácido orgánico descrito anteriormente que tiene un pKa de 2,0 a 4,0. La cantidad del ácido orgánico (incluyendo otros ácidos orgánicos) es preferiblemente de 5 a 80 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 50 partes en masa, en particular preferiblemente de 20 a 40 partes en masa, por 100 partes en masa del copolímero fluorado.

15 Como el medio, se puede usar el medio acuoso antes mencionado de la misma manera. La cantidad del medio que se utiliza en el momento de la conversión para formar una sal (no incluyendo el medio descrito después para la dilución) es preferiblemente de 200 a 600 partes en masa, más preferiblemente de 200 a 500 partes en masa, en particular preferiblemente de 250 a 450 partes en masa, por 100 partes en masa del copolímero fluorado desde el punto de vista de la dispersabilidad o solubilidad del copolímero fluorado en el medio.

20 (Etapa (III))

La eliminación del disolvente se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la eliminación de un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición bajo a partir del disolvente o la mezcla del disolvente con agua fuera del sistema por un método conocido tal como un tratamiento de eliminación (vaporización), destilación o burbujeo.

(Etapa (IV))

25 Como el caso lo requiera, se puede añadir el adyuvante descrito anteriormente, o la composición se puede diluir con un medio. La cantidad del adyuvante es preferiblemente de 0,001 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa, por 100 partes en masa del medio.

30 Como medio para la dilución, se prefiere el medio acuoso descrito anteriormente, y el agua es más preferida. La cantidad del medio de dilución se ajusta adecuadamente para el procesamiento dentro de un intervalo de 150 a 100.000 partes en masa por 100 partes en masa de la mezcla de monómeros.

(Efectos ventajosos)

35 En la composición resistente a agua/aceite de la presente invención y el procedimiento para su producción como se describe anteriormente, algunos o todos de los $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado se convierten para formar una sal con un ácido orgánico que comprende un ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0, y de esta forma el copolímero fluorado se dispersa o disuelve en un medio. Por lo tanto, en comparación con un caso convencional donde la conversión para formar una sal se lleva a cabo únicamente por ácido acético para dispersar o disolver el copolímero fluorado en un medio, es posible impartir una resistencia suficiente al agua/aceite a un material de base a pesar de que se utilice un copolímero fluorado que tenga grupos R^f con un máximo de 6 átomos de carbono o un perfluoropolíéter.

40 Además, todos o algunos de los $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado se convierten para formar una sal con un ácido orgánico que tiene un pKa relativamente bajo de esta forma dispersando o disolviendo el copolímero fluorado en un medio, por lo que es menos probable que el copolímero fluorado catiónico se aglomere por un adyuvante aniónico o agua de dilución que tenga un pH alto utilizado en el momento del tratamiento. Por lo tanto, la resistencia al agua/aceite no se ve influenciada sustancialmente por el adyuvante o el pH del agua de dilución utilizado en el momento del tratamiento.

45 Además, no se emplea el ácido acético, por lo que el olor es menor.

<Artículo>

El artículo de la presente invención es uno que tiene un material de base tratado con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención.

Puesto que la composición resistente a agua/aceite de la presente invención es adecuada para el tratamiento del papel, el artículo de la presente invención es preferiblemente papel resistente a agua/aceite que tiene papel tratado con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención.

5 Como el material de base, básicamente, puede mencionarse el papel, cartón, pasta de madera o materiales relacionados con los mismos.

10 Como otros materiales de base, por ejemplo, puede mencionarse la tela o tela no tejida utilizando celulosa o celulosa regenerada tejida como la base, tela o tela no tejida usando fibras naturales o artificiales (tales como algodón, acetato de celulosa, lana o seda) como la base, tela tejida o tela no tejida con fibras artificiales o fibras sintéticas (tales como fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de poliolefina, fibras de poliuretano o fibras de poliacrilonitrilo) como la base, cuero, material plástico, vidrio, madera, metal, porcelana, ladrillo, superficies recubiertas, etc.

<Procedimiento para producir el artículo>

El procedimiento para producir un artículo de la presente invención es un procedimiento que comprende el tratamiento de un material de base con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención.

15 El procedimiento para el tratamiento de un material de base con la composición resistente a agua/aceite puede ser, por ejemplo, un proceso que comprende el revestimiento de un material de base con la composición resistente a agua/aceite por medio de un medio de revestimiento que comprende la impregnación de un material de base con la composición resistente a agua/aceite, seguido del secado a una temperatura de temperatura ambiente o superior, y, según el caso requiera, la aplicación de un tratamiento térmico. Al llevar a cabo el secado, tratamiento térmico, etc.
20 se puede obtener una resistencia superior al agua/aceite.

25 El procedimiento para producir un artículo de la presente invención es adecuado para el procedimiento para la producción de papel resistente a agua/aceite, que comprende tratar el papel con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención, puesto que la composición resistente a agua/aceite de la presente invención es adecuada para el tratamiento de papel. Ahora, se describirá el proceso para la producción de papel resistente a agua/aceite.

Como un método para el tratamiento de papel con la composición resistente a agua/aceite, los siguientes dos tipos de métodos están disponibles.

(1) Un método llamado de "encolado interno" en donde la composición resistente a agua/aceite se añade a una suspensión de pasta antes de la fabricación del papel.

30 (2) Un método llamado de "encolado externo" en donde en el prensado del encolado después de la fabricación del papel, prensado en húmedo y secado preliminar, se aplica al papel la composición resistente a agua/aceite, o después de la fabricación del papel de base, se aplica la composición resistente a agua/aceite al papel por medio de varias máquinas de pintar o varias máquinas de impresión.

35 El encolado interno puede llevarse a cabo en cualquier etapa siempre que sea anterior a la adición de la suspensión de pasta (material de fabricación del papel) sobre un alambre de una máquina de fabricación de papel, y específicamente, se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una etapa de producción de la pasta o en una etapa de preparación del material de papel, preferiblemente en una etapa de preparación del material de papel.

40 Además, la máquina de fabricación de papel puede ser cualquier máquina con tal de que sea un aparato capaz de deshidratar la suspensión de pasta en el cable, e incluye, además de una máquina de hacer papel continuamente, tal como una máquina de papel Foundrinear, una máquina de moldeo de pulpa de tipo discontinuo, con la cual se añade la suspensión de pasta sobre un bastidor de moldeo formado por un alambre, y después la deshidratación se lleva a cabo por debajo del alambre para producir un producto moldeado.

Como material de pulpa, además de la madera, puede ser utilizado cualquier material siempre que contenga celulosa de planta, tal como hierba, bambú, paja de arroz, caña, bagazo, palma, etc.

45 Además, con respecto al método de fabricación de la pasta, se puede emplear un método de fabricación de la pasta conocido, tal como un método mecánico de fabricación de pasta, un método termo mecánico de fabricación de pasta, un método químico termo mecánico de fabricación de pasta, un método artesanal de fabricación de pasta, un método de fabricación de pasta al sulfito, un método de fabricación de destintado, un método de fabricación de pasta de reciclaje, y no está particularmente limitado.

50 En el encolado externo, pueden ser utilizados cualquiera de una prensa de encolado, un revestidor y una máquina de impresión.

En la prensa de encolado se pueden utilizar un rodillo revestidor de puerta análogo, rodillo de puerta de dos rodillos, prensa de encolado de medición, prensa de encolado de película, etc.

5 El aparato de revestimiento puede estar o bien en la máquina o fuera de la máquina, ya sea de una sola etapa o de múltiples etapas, o bien a un lado o a ambos lados. El aparato de revestimiento puede ser, por ejemplo, un revestidor de cuchilla, un revestidor de hoja de barilla, un revestidor de barra, un dispositivo de revestimiento fundido, un revestidor de cuchillo de aire, un revestidor de rodillo (tal como un rodillo de puerta o una prensa de encolado de medición), un revestimiento de cortina, un dispositivo de revestimiento por grabado o un dispositivo de revestimiento por pulverización.

10 Además, como otros medios de encolado externos, pueden mencionarse por ejemplo varios tipos de máquinas de impresión tales como de huecograbado, flexografía, offset, etc., recubridores, dispositivos de aplicación de barniz, pulverizadores, dispositivos para el cepillado, rellenos, rodillos, amortiguación de rotor, espumas, etc.

En la presente invención, se prefiere que después del encolado de prensa y revestimiento, el secado se lleve a cabo a una temperatura de temperatura ambiente o superior, y, según el caso, se aplique un tratamiento por calor. Al llevar a cabo el secado, tratamiento térmico, etc., puede obtenerse una resistencia superior al agua/aceite.

15 Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá en detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero debe entenderse que la presente invención no está de ninguna manera limitada por los mismos.

(Prueba de resistencia al aceite)

20 Se llevó a cabo una prueba con un kit mediante el siguiente método según el método TAPPI T559cm-02. En la prueba, se utilizó una solución de prueba en la que se mezclaron aceite de ricino, tolueno y n-heptano en una proporción en volumen como se muestra en la Tabla 1. El resultado de la prueba está representado por un N° del kit, y cuanto mayor sea el número, mejor es la resistencia al aceite. La prueba de kit es ampliamente utilizada para la evaluación de la resistencia al aceite del papel, ya que se puede obtener de este modo la resistencia de los aceites al papel de prueba en un corto período de tiempo (aproximadamente 20 segundos). El resultado de la evaluación tiene significado como un índice frente a la tensión superficial de la superficie del papel. Un aceite o grasa animal o vegetal por lo general tiene una tensión superficial de al menos 25 dinas/cm que corresponde a un N° de kit de 6-7.

30 El papel de prueba se colocó sobre una superficie negra plana y limpia, y se goteó una gota de la solución de prueba N° 16 del kit sobre el papel de prueba desde una altura de 13 mm. A la expiración de 15 segundos a partir de la caída de la gota (tiempo de contacto: 15 segundos), la solución de prueba goteada se eliminó mediante un papel de absorción limpio, después de lo cual se observó visualmente la superficie del papel de prueba en contacto con la solución de ensayo. Si se determinó que el color de la superficie estaba oscuro, la misma operación se llevó a cabo mediante el uso de la solución de prueba N° 15 del kit, y se repitió la misma operación reduciendo secuencialmente el N° de la solución del kit hasta que se llegó a la solución del N° del kit donde el color de la superficie ya no se volvió oscuro. La evaluación se realiza por el primer (mayor) N° de kit donde el color de la superficie ya no se vuelve oscuro.

Tabla 1

N° de Kit	Proporción de la mezcla (vol%)		
	Aceite de ricino	Tolueno	n-Heptano
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40

10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55
13	0	35	65
14	0	25	75
15	0	15	85
16	0	0	100

(Monómero (a))

C6FMA: $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$

(Monómero (b))

5 DEAEMA: dietilaminoetilo metacrilato

(Monómero (c))

HEMA hidroxietilmetacrilato

(Monómero (d))

3ED: trietilenglicol dimetacrilato

10 (Iniciador de polimerización)

DAIB: dimetil-2,2'-azobisisobutirato

(solución B de copolímero fluorado)

15 En un recipiente de vidrio de 1 litro, se cargaron 132,8 g de C6FMA (pureza: 99,6%), 15,8 g de HEMA, 26,3 g de DEAEMA, 0,2 g de 3ED, 524,9 g de acetona y 1,4 g de DAIB, y la sustitución de nitrógeno se repitió tres veces. La polimerización se llevó a cabo a 65° C durante 20 horas a una velocidad rotacional de agitación de 350 rpm, para obtener una solución de copolímero B fluorado de un color amarillo pálido que tenía una concentración de contenido de sólidos de 25,2% en masa.

(Soluciones de copolímero fluorado A, D y E)

20 Se obtuvieron soluciones de copolímero fluorado A, D y E de la misma manera que para la solución de copolímero fluorado B, excepto que las cargas se cambiaron como se muestra en la tabla 2. El peso molecular promedio en masa (Mw) del copolímero fluorado en la solución de copolímero A fluorado fue de 62.000.

Tabla 2

Solución de copolímero fluorado		B	A	D	E
Cargas (g)	C6FMA	132,8	133,0	133,0	134,6
	HEMA	15,8	19,5	15,8	0
	DEAEMA	26,3	21,0	26,3	42,0
	3ED	0,2	1,5	0	0
	Acetona	524,9	525,0	524,9	523,4
	DAIB	1,4	1,4	1,4	1,4
Unidades estructurales	Monómero (a)	75,8	76,0	76,0	76,2
	Monómero (b)	15,0	12,0	15,0	23,8

ES 2 596 679 T3

(masa%)	monómero (c)	9,0	11,15	9,0	0
	Monómero (d)	0,1	0,85	0	0

(Composición resistente a agua/aceite 1)

5 Se añadió a 50 g de la solución de copolímero fluorado B, 45 g de agua y 2,1 g de ácido DL-málico, seguido de agitación durante 15 minutos. Se eliminó a presión reducida, la acetona a 65° C para obtener una dispersión acuosa transparente de color naranja pálido. La concentración de contenido sólido se ajustó para que fuera de 20% en masa por agua de intercambio iónico para obtener una composición resistente a agua/aceite 1.

(Composiciones resistentes al agua/aceite 2 a 13, W a Z)

10 Las composiciones resistentes al agua/aceite 2 a 13, W a Z, se obtuvieron de la misma manera que la composición 1 resistente a agua/aceite excepto que las cantidades cargadas se cambiaron como se muestra en las Tablas 3, 4 y 5.

En esta memoria, en las Tablas 3, 4 y 5, los espacios en blanco significan que la cantidad cargada es "0".

Tabla 3

Composición resistente a agua/aceite		1	2	3	4	5	6	7
Cargas (g)	Solución de copolímero fluorado	B	B	B	B	B	A	A
		50	50	50	50	50	50	50
	Agua	45	43	41	44	44	45	45
	Ácido acético						0,7	0,7
	Ácido láctico				2,7	1,4		1,1
	Ácido DL-málico	2,1	4,2	6,2		2,1	1,7	
	Ácido cítrico							
	Ácido itacónico							
Cantidad (partes en masa) por 100 partes en masa de copolímero fluorado								
Ácido orgánico		16,8	33,6	49,6	21,6	28	19,2	14,4
medio		360	344	328	352	352	360	360

Tabla 4

composición resistente a agua/aceite		8	9	10	11	12	13
Cargas (g)	Solución de copolímero fluorado	B	B	B	B	B	E
		50	50	50	50	50	50
	Agua	45	41	45	43	43	40
	Ácido acético						
	Ácido láctico						
	Ácido DL-málico					4,2	6,6
	Ácido cítrico	1,9	5,8				
	Ácido itacónico			2,0	4,0		
Cantidad (partes en masa) por 100 partes en masa de copolímero fluorado							

Ácido orgánico	15,2	46,4	16	32	33,6	52,8
medio	360	328	360	344	344	320

Tabla 5

composición resistente a agua/aceite (Ejemplos comparativos)		W	X	Y	Z
Cargas (g)	Solución de copolímero fluorado	A	B	B	E
		50	50	50	50
	Agua	46	46	46	46
	Ácido acético	0,7	0,9	0,9	1,5
	Ácido láctico				
	Acido DL-málico				
	Acido cítrico				
	Acido itacónico				
Cantidad (partes en masa) por 100 partes en masa de copolímero fluorado					
Ácido orgánico		5,6	7,2	7,2	12
medio		368	368	368	368

5 En los siguientes ejemplos, los ejemplos 5 a 17, 19, 21, 23, 24, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 36, 38, 39 y 41 son ejemplos de trabajo de la presente invención, y los ejemplos 1 a 4, 18, 20, 22, 25, 28, 31, 34, 37 y 40 son ejemplos comparativos.

(Ejemplo 1)

10 En un recipiente de vidrio de 500 ml, se cargaron 30 g de almidón oxidado y 270 g de agua. La solución se agitó a una velocidad de rotación de agitación de 100 rpm y se calentó de temperatura ambiente a 95° C durante un período de 20 minutos y, a continuación, se mantuvo durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa semitransparente. Entonces, la concentración de almidón oxidado se ajustó al 10% en masa con agua de intercambio iónico para obtener una dispersión de almidón oxidado.

15 Dentro de un recipiente de 100 ml de vidrio para ser sellado herméticamente, se añadieron 1,5 g de composición W resistente a agua/aceite, 30 g de la dispersión de almidón oxidado obtenido como se describió anteriormente, 0,3 g de un agente de penetración no iónico (tipo acetilenglicol) y 68,2 g de agua de intercambio iónico a 60° C, y se mezclaron a fondo y después se mantuvieron en un baño de agua a 60° C, y se utilizó la mezcla obtenida de este modo como una solución de prueba.

20 Papeles A, B y C que tenían un tamaño de 15 cm x 25 cm fueron tratados con la solución de ensayo por un método de prensa de encolado. A continuación, los papeles A, B y C tratados con la solución de ensayo se calentaron y se secaron a 105° C durante 1 minuto para obtener los papeles de prueba. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplos 5-15)

25 Las soluciones de prueba se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la composición W resistente a agua/aceite se cambió a composiciones resistentes al agua/aceite 1 a 11, para obtener los papeles de prueba. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplos 2 a 4, 16 y 17)

30 Las soluciones de prueba se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la composición W resistente a agua/aceite se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite X a Z, 12 y 13, para obtener los papeles de prueba. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Composición resistente a agua/aceite	Polímero	Ácido orgánico	Adjuvante 1		Adjuvante 2		Composición en contenido sólido	Agua	Prueba de resistencia al aceite			
				Masa %	Tipo	Masa%	Tipo			Papel A	Papel B	Papel C	Papel D
Ej. 1	W	A	Ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	0,5	2,5	1,5	
Ej. 2	X	B	Ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	1			
Ej. 3	Y	D	Ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	2,5			
Ej. 4	Z	E	Ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	1,5			
Ej. 5	1	B	Ácido málico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	3	3		
Ej. 6	2	B	Ácido málico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	3,5	4		
Ej. 7	3	B	Ácido málico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	3		3	
Ej. 8	4	B	Ácido láctico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	3	4,5		
Ej. 9	5	B	Ácido málico + ácido láctico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	3,5	4		
Ej. 10	6	A	Ácido málico + ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	2,5	3,5		
Ej. 11	7	A	Ácido láctico + ácido acético	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	Masa %	96,4	2,5	3,5		

Ej. 12	8	B	Ácido cítrico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4			3,5	
Ej. 13	9	B	Ácido cítrico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4			3,5	
Ej. 14	10	B	Ácido itacónico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4			3	
Ej. 15	11	B	Ácido itacónico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4			3	
Ej. 16	12	D	Ácido málico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4	3,5			
Ej. 17	13	E	ácido málico	Almidón oxidado	3	Agente de penetración	0,3	0,3	96,4	2,5			

(Ejemplo 18)

Se añadió a agua de intercambio iónico, 0,1% en masa de tetraacetato de etilendiamina tetrasodio (en lo sucesivo, EDTA-4Na) para ajustar el pH a 10,4 de este modo obteniéndose agua añadida de EDTA (agua de intercambio iónico que tiene EDTA-4Na disuelto).

- 5 En un recipiente de vidrio de 500 ml, se cargaron 30 g de almidón oxidado y 270 g del agua con EDTA añadido obtenido como se describió anteriormente. La solución se agitó a una velocidad de rotación de agitación de 100 rpm y se calentó desde temperatura ambiente a 95° C durante un período de 20 minutos, y después se mantuvo durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa semitransparente. Después, la concentración de almidón oxidado se ajustó a 10% en masa con agua de intercambio iónico para obtener una dispersión de almidón oxidado.
- 10 Se añadió a un recipiente de 100 ml de vidrio para ser sellado herméticamente, 1,5 g de una composición W resistente a agua/aceite, 30 g de la dispersión de almidón oxidado obtenida como se describió anteriormente, 0,3 g de un agente de penetración no iónico (tipo acetilenglicol) y 68,2 g del agua añadida con EDTA a 60° C obtenida como se describió anteriormente, y se mezclaron a fondo y, a continuación, se mantuvieron en un baño de agua a 60° C, y se utilizó la mezcla obtenida de este modo como una solución de prueba.
- 15 Se trató el papel C que tenía un tamaño de 15 cm x 25 cm, con la solución de prueba por un método de encolado de prensa. A continuación, el papel C tratado con la solución de prueba se calentó y se secó a 105° C durante 1 minuto para obtener papel de prueba. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestra en la Tabla 7.

(Ejemplo 19)

- 20 Se preparó una solución de prueba, y se obtuvo papel de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 18, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a la composición resistente a agua/aceite 2. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestra en la Tabla 7.

(Ejemplo 20)

- 25 Se añadió a agua de intercambio iónico 0,1% en masa de EDTA-4Na para ajustar el pH a 10,4 para obtener agua con EDTA añadido.

En un recipiente de 100 ml de vidrio para ser sellado herméticamente, se añadió 1,5 g de una composición resistente a agua/aceite W, 0,3 g de un agente no iónico de penetración (tipo acetilenglicol) y 98,2 g de agua añadida con EDTA a 60° C obtenida como se ha descrito anteriormente, y se mezcló a fondo, después se mantuvo en un baño de agua a 60° C, y se utilizó la mezcla obtenida de este modo como una solución de prueba.

- 30 Se trató el papel C que tenía un tamaño de 15 cm x 25 cm, con la solución de prueba por un método de encolado de prensa. A continuación, el papel C tratado con la solución de prueba se calentó y se secó a 105° C durante 1 minuto para obtener papel de prueba. Los resultados de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 21

- 35 Se preparó una solución de prueba, y se obtuvo papel de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a la composición resistente a agua/aceite 2. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7

	Composición resistente a agua/aceite	Polímero	Ácido orgánico	Adjuvante 1		Adjuvante 2		Contenido de sólidos en la composición	Agua	Agua de dilución	Prueba de resistencia al aceite				
				Tipo	Masa%	Tipo	Masa%				Papel A	Papel B	Papel C	Papel D	
Ej.18	W	A	Ácido acético	Almidón oxidado	3	0,3	agente de penetración	0,3	96,4	10					
Ej.19	2	B	Ácido málico	Almidón oxidado	3	0,3	agente de penetración	0,3	96,4	10				3	
Ej.20	W	A	Ácido acético			0,3	agente de penetración	0,3	99,4	10				0	
Ej.21	2	B	Ácido málico			0,3	agente de penetración	0,3	99,4	10				4	

(Ejemplo 22)

En un recipiente de vidrio de 100 ml que se cierra herméticamente, se añadieron 1,5 g de la composición resistente a agua/aceite W y 98,5 g de agua de intercambio iónico a 60° C y se mezcló a fondo, después se mantuvo en un baño de agua a 60° C, y la mezcla obtenida se utilizó como solución de prueba.

- 5 El papel D que tenía un tamaño de 15 cm x 25 cm, se trató con la solución de prueba por un método de encolado de prensa. A continuación, el papel D tratado con la solución de prueba se calentó y se secó a 105° C durante 1 minuto para obtener el papel de prueba. Los resultados de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplos 23 y 24)

- 10 Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 22, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo 25)

- 15 En un recipiente de vidrio de 500 ml, se cargaron 30 g de un almidón modificado de éter de hidroxietilo (denominado en lo sucesivo HES) y 270 g de agua. La solución se agitó a una velocidad de rotación de agitación de 100 rpm y se calentó de temperatura ambiente a 95° C durante un período de 20 minutos, y después se mantuvo durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa semitransparente. Después, la concentración de HES se ajustó a 10% en masa con agua de intercambio iónico para obtener una dispersión HES.

- 20 En un recipiente de vidrio de 100 ml que cierra herméticamente, se añadieron 1,5 g de la composición resistente a agua/aceite W, 30 g de la dispersión de HES obtenida como se ha descrito anteriormente, y 68,5 g de agua de intercambio iónico a 60° C, después se mantuvo en un baño de agua a 60° C, y la mezcla así obtenida se utilizó como solución de prueba.

- 25 Se trató el papel D que tenía un tamaño de 15 cm x 25 cm, con la solución de prueba por un método de encolado de prensa. A continuación, el papel D tratado con la solución de prueba se calentó y se secó a 105° C durante 1 minuto para obtener el papel de prueba. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestra en la Tabla 8.

(Ejemplos 26 y 27)

- 30 Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo 28)

- 35 En un recipiente de vidrio de 500 ml, se cargaron 30 g de un alcohol polivinílico completamente saponificado (en lo sucesivo denominado PVA) y 270 g de agua. La solución se agitó a una velocidad de rotación de agitación de 100 rpm y se calentó de temperatura ambiente a 95° C durante un período de 20 minutos, y después se mantuvo durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa semitransparente. Después, la concentración de PVA se ajustó a 10% en masa con agua de intercambio iónico para obtener una dispersión PVA.

- 40 En un recipiente de 100 ml de vidrio que cierra herméticamente, se añadieron 1,5 g de la composición resistente a agua/aceite W, 30 g de la dispersión de PVA obtenida como se ha descrito anteriormente, y 68,5 g de agua de intercambio iónico a 60° C y se mezclaron completamente, y después se mantuvo en un baño de agua a 60° C, y la mezcla así obtenida se utilizó como solución de prueba.

- Se trató el papel D que tenía un tamaño de 15 cm x 25 cm, con la solución de prueba por un método de encolado de prensa. A continuación, el papel D tratado con la solución de prueba se calentó y se secó a 105° C durante 1 minuto para obtener papel de prueba. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel de prueba se muestra en la Tabla 8.

- 45 (Ejemplos 29 y 30)

Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 28, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	Composición resistente a agua/aceite	Polímero	Ácido orgánico	Adjuvante 1		Adjuvante 2		Contenido de sólidos en la composición	Agua	Prueba de resistencia al aceite			
				Tipo	Masa%	Tipo	Masa%			Papel A	Papel B	Papel C	Papel D
Ej.22	W	A	Ácido acético					0,3	99,7				4
Ej.23	2	B	Ácido málico					0,3	99,7				5
Ej.24	5	B	Ácido málico+ Ácido acético					0,3	99,7				5,5
Ej.25	W	A	Ácido acético	HES	3			0,3	96,7				5
Ej.26	2	B	Ácido málico	HES	3			0,3	96,7				6
Ej.27	5	B	Ácido málico+ Ácido láctico	HES	3			0,3	96,7				6,5
Ej.28	W	A	Ácido acético	PVA	3			0,3	96,7				5,5
Ej.29	2	B	Ácido málico	PVA	3			0,3	96,7				7
Ej.30	5	B	Ácido málico+ Ácido láctico	PVA	3			0,3	96,7				7

(Ejemplo 31)

En un recipiente de 100 ml de vidrio que cierra herméticamente, se añadieron 5,0 g de la composición resistente a agua/aceite W, 70 g de etanol (de aquí en adelante referido como EtOH) y 25 g de agua de intercambio iónico y se mezclaron completamente, para obtener una solución de prueba.

- 5 La solución de prueba se aplicó a los tableros de papel blanco A y B que tenían un tamaño de 15 cm x 25 cm por medio de una barra mayer del No. 4. A continuación, los tableros de papel blanco A y B tratados con la solución de prueba se calentaron y se secaron a 105° C durante 1 minuto para obtener los papeles de prueba. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplos 32 y 33)

- 10 Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplo 34)

- 15 En un recipiente de vidrio de 500 ml, se cargaron 30 g de PVA y 270 g de agua. La solución se agitó a una velocidad de rotación de agitación de 100 rpm y se calentó desde temperatura ambiente a 95° C durante un período de 20 minutos, y después se mantuvo durante 30 minutos para obtener una dispersión acuosa semitransparente. Después, la concentración de PVA se ajustó a 10% en masa con agua de intercambio iónico para obtener una dispersión de PVA.

- 20 En un recipiente de 100 ml de vidrio que cierra herméticamente, se añadieron 5 g de la composición resistente a agua/aceite W, 40 g de EtOH, 10 g de dispersión de PVA obtenida como se describió anteriormente y 45 g de agua de intercambio iónico y se mezclaron completamente, para obtener la solución de prueba.

- 25 La solución de prueba se aplicó a los tableros blancos A y B que tenían un tamaño de 15 cm x 25 cm por medio de una barra mayer del N° 4 y los tableros blancos A y B tratados con la solución de prueba se calentaron y secaron a, 105° C durante 1 minuto para obtener los papeles de prueba. El resultado de la prueba de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestra en la Tabla 9.

(Ejemplos 35 y 36)

Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 34, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 9.

- 30 (Ejemplo 37)

En un recipiente de 100 ml de vidrio que cierra herméticamente, se añadieron 5,0 g de composición resistente a agua/aceite W, 5 g de un agente de penetración no iónico (tipo acetilenglicol) y 90 g de agua de intercambio iónico y se mezclaron a fondo para obtener una solución de prueba.

- 35 La solución de prueba se aplicó a los tableros blancos A y B que tenían un tamaño de 15 cm x 25 cm por medio de una barra mayer del N° 4. A continuación, los tableros blancos A y B tratados con la solución de prueba se calentaron y se secaron a 105° C durante 1 minuto para obtener los papeles de prueba. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplos 38 y 39)

- 40 Se prepararon soluciones de prueba, y se obtuvieron los papeles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a las composiciones resistentes al agua/aceite 2 y 5. Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite de los papeles de prueba se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

	Composición resistente a agua/aceite	Polímero	Ácido orgánico	Adjuvante 1		Adjuvante 2		Contenido de sólidos en la composición	Agua	Prueba de resistencia al aceite	
				Tipo	Masa%	Tipo	Masa%			Tablero blanco A	Tablero blanco B
Ej.31	W	A	Ácido acético	EtOH	70			1	29,0	5	3,5
Ej.32	2	B	Ácido málico	EtOH	70			1	29,0	7	7,5
Ej.33	5	B	Ácido málico+ Ácido láctico	EtOH	70			1	29,0	6	6,5
Ej.34	W	A	Ácido acético	EtOH	40	PVA	1	1	58,0	6	5
Ej.35	2	B	Ácido málico	EtOH	40	PVA	1	1	58,0	8	9
Ej.36	5	B	Ácido málico+ Ácido láctico	EtOH	40	PVA	1	1	58,0	8	9
Ej.37	W	A	Ácido acético			Agente de penetración	5	1	94,0	3	3
Ej.38	2	B	Ácido málico			Agente de penetración	5	1	94,0	5	4,5
Ej.39	5	B	Ácido málico+ Ácido láctico			Agente de penetración	5	1	94,0	4	4

(Ejemplo 40)

5 Por medio de un desintegrador, se desintegró pasta de bagazo blanqueada en condiciones de una concentración de pulpa del 3% en masa durante 10 minutos para obtener una papilla de pasta. La papilla de pasta se diluyó con agua a 1,2% en masa, y después, se añadieron, con agitación, al contenido de sólidos de la pulpa, 0,03% en masa de un agente coagulante (una resina de epiclohidrina de poliamina) y 0,5% en masa (como contenido sólido) de la composición resistente a agua/aceite W a intervalos de 3 minutos.

A continuación, se preparó un papel hecho a mano según JIS P8222. En este caso, el peso de la base de hoja fue de 300 g/m², y el secado del asiento se llevó a cabo en condiciones de 170° C y 80 segundos. Los resultados de la prueba de resistencia al aceite del papel hecho a mano se muestran en la Tabla 10.

10 (Ejemplo 41)

El papel hecho a mano se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 40, excepto que la composición resistente a agua/aceite W se cambió a la composición resistente a agua/aceite 2. El resultado de la prueba de resistencia al aceite del papel hecho a mano se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10

	Composición resistente a agua/aceite	Polímero	Ácido orgánico	Aditivo		Contenido sólido en la composición Masa%	Prueba de resistencia al aceite 3
				Tipo	Masa%		
Ej.40	W	A	Ácido acético	Agente coagulante	0,03	0,5	3,5
Ej.41	2	B	Ácido málico	Agente coagulante	0,03	0,5	

15

El papel resistente a agua/aceite obtenido por tratamiento de papel con la composición resistente a agua/aceite de la presente invención es excelente en cuanto a la resistencia al agua/aceite y tiene poco olor, y por lo tanto es útil como, por ejemplo, un recipiente de envasado para productos alimenticios, papel de embalaje de productos alimenticios, papel de envolver para agentes que mantengan la frescura, papel de envolver para desoxidantes, etc.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición resistente a agua/aceite que tiene un copolímero fluorado disperso o disuelto en un medio acuoso, en donde el copolímero fluorado es uno que tiene alguno o todos de $-N(R^5)(R^6)$ en un copolímero fluorado que comprende de 50 a 98% en masa de unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (a) y de 2 a 50% en masa de unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (b), convertido para formar una sal con un ácido orgánico que comprende un ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0, que es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en el ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido itacónico;

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



- 10 en donde Z es un grupo polifluoroalquilo C_{1-6} o un grupo representado por la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico divalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno cualquiera de los grupos representados por la siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2,

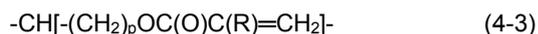
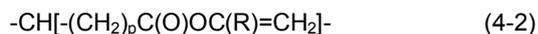


- 15 en donde m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4,



- 20 $-OCH=CH_2 \quad (3-5)$

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



- 25 $-OC(O)CH=CHC(O)O- \quad (4-4)$

en 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 compuesto representado por la siguiente fórmula (5):



- 30 en donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q es un grupo que tiene uno, alguno o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquileo C_{2-3} , sustituido con grupos hidroxilo, o un grupo alquileo C_{2-4} , y cada uno de R^5 y R^6 , que son independientes entre sí, es un grupo bencilo o un grupo alquilo C_{1-8} , o R^5 y R^6 están unidos para formar un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, junto con el átomo de nitrógeno.

2. La composición resistente a agua/aceite según la reivindicación 1, que contiene además un adyuvante.

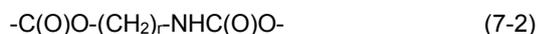
- 35 3. La composición resistente a agua/aceite según la reivindicación 2, que contiene, como el adyuvante, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un agente potenciador de la resistencia del papel aniónico, un agente antiespumante aniónico, un agente de encolado aniónico y un agente quelante aniónico.

4. La composición resistente a agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero fluorado contiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (c):

Monómero (c): un compuesto representado por la siguiente fórmula (6):

- 40 $CH_2=C(R^1)-G-(R^2O)_q-R^3 \quad (6)$

en donde R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, G es un grupo representado por la siguiente fórmula (7-1) o (7-2), R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} y dos o más grupos alquileo diferentes en el número de átomos de carbono pueden estar contenidos en una molécula, q es un número entero de 1 a 50, y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,



en donde r es un número entero de 0-4.

5. La composición resistente a agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero fluorado contiene además unidades estructurales basadas en el siguiente monómero (d):

10 Monómero (d): un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo glicidilo o un grupo oxialquileo y un grupo insaturado polimerizable, y que no tiene un grupo polifluoroalquilo, y cuando tiene un grupo polioxialquileo, tiene grupos polimerizables insaturados en ambos terminales (a condición de que se excluyen los monómeros (a) a (c)).

15 6. Un papel resistente a agua/aceite que tiene un material de base tratado con la composición resistente a agua/aceite como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Un procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite que comprende:

una etapa de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende de 50 a 98% en masa del monómero siguiente (a) y de 2 a 50% en masa del monómero siguiente (b) para obtener un copolímero fluorado y

20 una etapa de conversión de todos o algunos de $-N(R^5)(R^6)$ en el copolímero fluorado para formar una sal con un ácido orgánico que comprende un ácido orgánico que tiene un pKa de 2,0 a 4,0 que es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en el ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido itacónico, y la dispersión o disolución del copolímero fluorado en un medio.

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



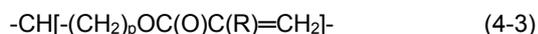
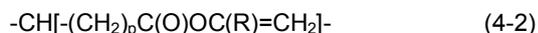
25 en donde Z es un grupo polifluoroalquilo C_{1-6} o un grupo representado por la siguiente fórmula (2), Y es un grupo orgánico divalente o un enlace sencillo, n es 1 o 2, y X es uno cualquiera de los grupos representados por la siguientes fórmulas (3-1) a (3-5) cuando n es 1, o uno cualquiera de los grupos representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-4) cuando n es 2,



30 en donde m es un número entero de 1 a 6, y d es un número entero de 1 a 4,



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



en 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 compuesto representado por la siguiente fórmula (5):



5 en donde R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Q es un grupo que tiene uno, alguno o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquileo C_{2-3} , sustituido con grupos hidroxilo, o un grupo alquileo C_{2-4} , y cada uno de R^5 y R^6 , que son independientes entre sí, es un grupo bencilo o un grupo alquilo C_{1-8} , o R^5 y R^6 están unidos para formar un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo, junto con el átomo de nitrógeno.

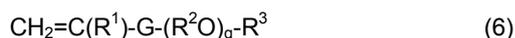
8. El procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite según la reivindicación 7, en donde el ácido orgánico es de 5 a 80 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero fluorado.

10 9. El procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite según la reivindicación 7 o 8, que contiene además una etapa de añadir un adyuvante.

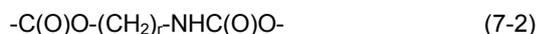
10. El procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite según la reivindicación 9, en donde el adyuvante es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un agente potenciador de la resistencia del papel aniónico, un agente antiespumante aniónico, un agente de encolado aniónico y un agente quelante aniónico.

15 11. El procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la mezcla de monómeros contiene además el siguiente monómero (c):

Monómero C: un compuesto representado por la siguiente fórmula (6):



20 en donde R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, G es un grupo representado por la siguiente fórmula (7-1) o (7-2), R^2 es un grupo alquileo C_{2-4} y dos o más grupos alquileo diferentes en el número de átomos de carbono pueden estar contenidos en una molécula, q es un número entero de 1 a 50, y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,



25 en donde r es un número entero de 0-4.

12. El procedimiento para producir una composición resistente a agua/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la mezcla de monómeros contiene además el siguiente monómero (d):

30 Monómero (d): un compuesto que tiene un grupo isocianato bloqueado, un grupo alcoxisililo, un grupo glicidilo o un grupo oxialquileo y un grupo insaturado polimerizable, y que no tiene un grupo polifluoroalquilo, y cuando tiene un grupo polioxialquileo, tiene grupos insaturados polimerizables en ambas terminales (a condición de que se excluyan los monómeros (a) a (c)).

13. Un procedimiento para producir un papel resistente a agua/aceite que comprende tratar un material de base con la composición resistente a agua/aceite obtenida por el procedimiento como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.

35