

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 126**

51 Int. Cl.:

D21H 21/16 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/JP2013/057186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13137386**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13761072 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2826918**

54 Título: **Agente resistente al agua/resistente al aceite para papel**

30 Prioridad:

16.03.2012 JP 2012060215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2020

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
 Umeda Center Building 4-12 Nakazaki-Nishi 2-
 chome, Kita-ku
 Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**UEHARA, TETSUYA;
 KUSUMI, KAYO y
 MATSUDA, MICHIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 786 126 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente resistente al agua/resistente al aceite para papel

Campo técnico

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

Técnica anterior

10 La composición de copolímero que comprende un grupo polifluoroalquilo C₆-C₁₂ de cadena larga (en lo sucesivo denominado "grupo Rf") se ha utilizado anteriormente como el agente resistente al agua y al aceite para papel. Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) señaló que el grupo Rf de cadena larga produce ácido perfluoro-octanoico (en lo sucesivo denominado "PFOA") que podría tener una influencia en el medio ambiente. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar un agente resistente al agua y al aceite para el papel mediante el uso de un copolímero que contiene flúor que tiene un grupo Rf de cadena corta. Sin embargo, la resistencia al agua y la resistencia al aceite tienden a disminuir junto con la disminución del número de carbonos del grupo Rf, y la resistencia al agua y al aceite no es satisfactoria. Por lo tanto, se deben realizar más mejoras para proporcionar un papel que tenga suficiente resistencia al agua y al aceite.

15 Por ejemplo, Maekawa *et al.* propusieron una composición resistente al agua y al aceite que comprende un copolímero que contiene flúor, que comprende un monómero de (met)acrilato que contiene flúor, que tiene preferiblemente un grupo Rf C₁ a C₆, un monómero catiónico que contiene nitrógeno tal como metacrilato de dietilaminoetilo y mono(met)acrilato de polioxietilenglicol (WO2005/090423A1). Esta composición resistente al agua y al aceite tiene el problema de que las burbujas de la disolución acuosa se producen fácilmente debido a que contienen mono(met)acrilato de polioxietilenglicol con alta hidrofiliia, aunque se mejora la resistencia al agua y al aceite del papel.

20 Los documentos de patente WO 2011/099650 A1 y WO 2011/027877 A1 describen un agente resistente al agua y al aceite para papel, un procedimiento de tratamiento mediante el agente y el papel tratado con el mismo.

25 El documento de patente EP 2 295 479 A1 describe un copolímero, un método para su producción, una composición repelente al aceite que contiene dicho copolímero, y un artículo tratado con dicha composición repelente al aceite.

El documento de patente EP 1 600 481 A1 describe una composición en emulsión acuosa repelente al agua y al aceite.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente 1: WO2005/090423 A1

30 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente resistente al agua y al aceite para papel, que tenga menos burbujas y una excelente estabilidad del producto.

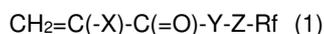
Medios para resolver los problemas

35 Sorprendentemente, los autores de la presente memoria descubrieron que, cuando se añade una composición que comprende al menos un polipropilenglicol o derivados del mismo (es decir, un compuesto de polipropilenglicol) a una disolución acuosa de un copolímero que contiene flúor, la disolución acuosa presenta un efecto desespumante superior y un efecto superior de prevención de burbujas, y mantiene una estabilidad del producto, completando así la presente invención.

40 La presente invención proporciona una composición (por ejemplo, un agente de tratamiento superficial, especialmente un agente resistente al agua y al aceite para papel), que comprende:

(I) un copolímero que contiene flúor que comprende unidades repetidas derivadas de:

(a) un monómero que contiene flúor que tiene un grupo fluoroalquilo, representado por la fórmula general:



45 en donde,

X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX¹X² (donde cada uno de X¹ y X² es un

átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un grupo bencilo sustituido o no sustituido o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

Y es -O- o grupo -NH-;

- 5 Z es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

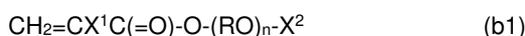
un grupo -CH₂CH₂N(R¹)SO₂- en donde R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

un grupo -CH₂CH(OZ¹)CH₂- en donde Z¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo,

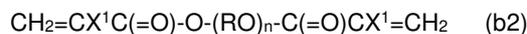
un grupo -(CH₂)_m-SO₂-(CH₂)_n- o un grupo -(CH₂)_m-S-(CH₂)_n- en donde m es de 1 a 10 y n es de 0 a 10, y

- 10 R_f es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

(b) un monómero de (met)acrilato que no contiene un átomo de flúor y representado por las fórmulas generales:



y



- 15 en donde,

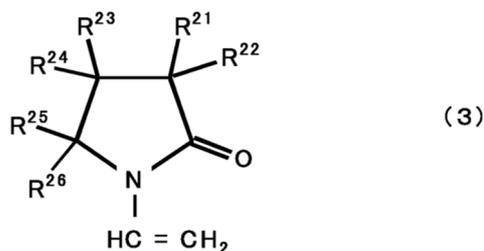
- X¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
- X² es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁ a C₂₂ saturado o insaturado,
- R es un grupo alquileo C₂ a C₆, y
- n es un número entero de 1 a 90, y

- 20 (II) un compuesto de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio en número de 300 a 5.000, preferiblemente de 500 a 3.000, en donde el peso molecular medio en número se determina mediante cromatografía de permeación en gel.

En la presente invención, el polímero que contiene flúor puede contener uno o ambos de

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

- 25 (d) un monómero representado por la fórmula general:



en donde R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ y R²⁶ son, iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 30 La presente invención también proporciona un método para tratar papel con el agente resistente al agua y al aceite anteriormente mencionado, y también proporciona un papel resistente al agua y al aceite obtenido mediante dicho método de tratamiento.

Efecto de la invención

- 35 La presente invención proporciona el agente resistente al agua y al aceite que comprende un copolímero que contiene flúor, agente que tiene menos burbujas y proporciona al papel una resistencia superior frente al agua y al aceite. La presente invención proporciona el método para tratar el papel con el agente resistente al agua y al aceite, y el papel resistente al agua y al aceite obtenido mediante la utilización del agente resistente al agua y al aceite.

Modo para llevar a cabo la invención

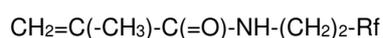
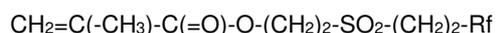
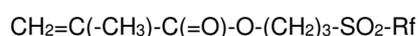
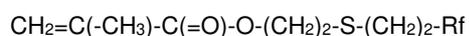
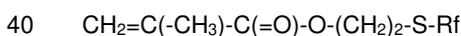
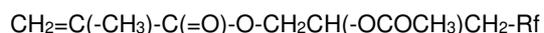
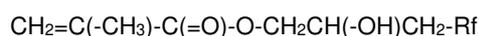
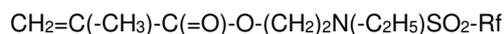
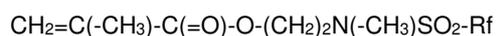
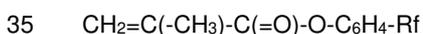
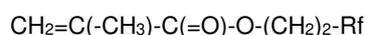
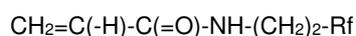
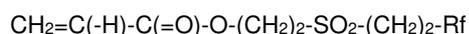
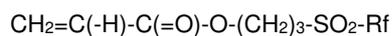
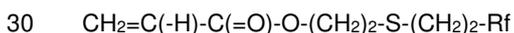
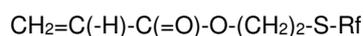
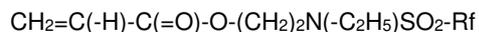
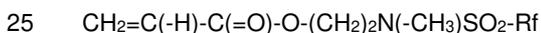
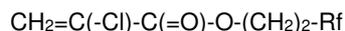
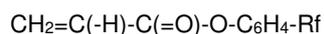
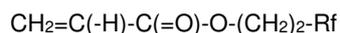
El agente resistente al agua y al aceite para papel de la presente invención contiene el compuesto de polipropilenglicol (II), a saber, polipropilenglicol y/o derivados del mismo (II), además del copolímero que contiene flúor (I) (por ejemplo, una dispersión polimérica que contiene flúor, particularmente una dispersión acuosa polimérica que contiene flúor).

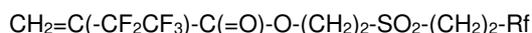
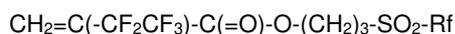
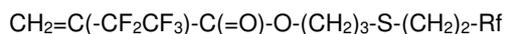
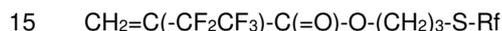
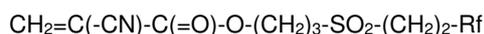
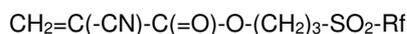
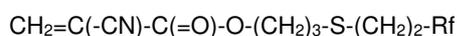
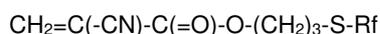
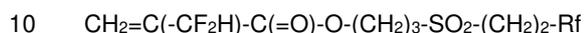
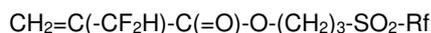
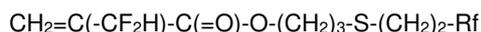
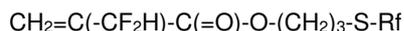
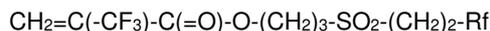
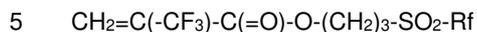
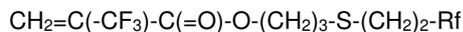
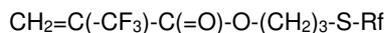
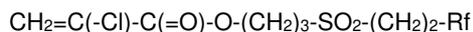
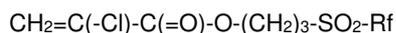
5 Preferiblemente, la dispersión polimérica que contiene flúor contiene agua, el copolímero que contiene flúor (I) y el compuesto de polipropilenglicol (II). En la dispersión polimérica que contiene flúor, la concentración del copolímero que contiene flúor puede ser del 0,01 al 70% en peso, por ejemplo, del 0,1 al 40% en peso, particularmente del 0,2 al 30% en peso. La concentración del compuesto de polipropilenglicol (II) en la dispersión de copolímero que contiene flúor puede ser del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 5% en peso.

10 El copolímero que contiene flúor usado en la presente invención se explica de la manera siguiente. El monómero que contiene flúor (a) puede estar sustituido por, entre otros, un átomo de halógeno en su posición α . Por lo tanto, X en la Fórmula (1) puede ser un grupo alquilo C_1 a C_{21} lineal o ramificado, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (en donde X^1 y X^2 son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo), un grupo ciano, un grupo fluoroalquilo C_1 a C_{21} lineal o ramificado, grupo bencilo sustituido o no sustituido, o un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

15 En la Fórmula (1), el grupo Rf es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo. El número de carbonos del grupo Rf puede ser de 1 a 6, particularmente de 4 a 6, y especialmente de 6. Los ejemplos del grupo Rf incluyen $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-CF_2CF_2CF_2CF_3$, $-CF_2CF(CF_3)_2$, $-C(CF_3)_3$, $-(CF_2)_4CF_3$, $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$, $-CF_2C(CF_3)_3$, $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$, $-(CF_2)_5CF_3$ y $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$. Especialmente, $-(CF_2)_5CF_3$ es preferido.

Ejemplos no limitativos del monómero que contiene flúor (a) se ejemplifican como sigue:





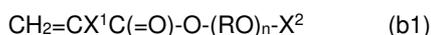
en donde Rf es un grupo fluoroalquilo C₁ a C₆, preferiblemente un grupo fluoroalquilo C₄ a C₆.

20 El grupo fluoroalquilo (Rf) en el monómero que contiene flúor (a) puede ser, preferiblemente un grupo perfluoroalquilo, más preferiblemente un grupo perfluoroalquilo C₄ a C₆.

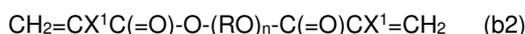
El monómero que contiene flúor (a) puede ser una mezcla de dos o más tipos de monómeros.

El monómero exento de flúor (b) es un monómero de (met)acrilato que no contiene un átomo de flúor.

25 El (met)acrilato de oxialquileno o el di(met)acrilato de oxialquileno es un compuesto representado por las fórmulas generales:



y



en donde X¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

30 X² es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁ a C₂₂ saturado o insaturado,

R es un grupo alquileo C₂ a C₆, y

n es un número entero de 1 a 90.

35 Preferiblemente, el monómero exento de flúor puede ser (met)acrilato de oxialquileno representado por la fórmula general (b1) en la que X² es un átomo de hidrógeno, R es un grupo hidrocarbonado saturado que tiene 2 átomos de carbono, y n es una media de 10 o menos, y puede ser particularmente preferiblemente uno o una mezcla de metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de ω-hidroxi-polióxietileno (un grado medio de polimerización (n) de los grupos de polióxietileno es de 3 a 10). Los ejemplos de acrilato de ω-hidroxi-polióxietileno incluyen BLEMMER AE-200 (n = 4,5) fabricado por NOF Corporation.

40 El monómero (c) es un compuesto que tiene un grupo donador de aniones y un doble enlace carbono-carbono. El grupo donador de aniones puede ser un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico. El monómero (c) puede ser preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido

maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido vinilsulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido vinilbencensulfónico, ácido acrilamida-terc-butilsulfónico y sales de los mismos. El monómero (c) especialmente preferido es el ácido (met)acrílico.

5 El monómero de vinilpirrolidona (d) representado por la fórmula general (3) es un compuesto de N-vinil-2-pirrolidona que puede tener un sustituyente alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, en el anillo. El número de sustituyentes alquilo en el anillo es de 0 a 6. Preferiblemente, el monómero de vinilpirrolidona (d) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona y N-vinil-3,3-dimetil-2-pirrolidona.

10 Cada uno de los monómeros (a), (b), (c) y (d) puede estar solo o en una mezcla de al menos dos. En el copolímero que contiene flúor, la cantidad del monómero (b) puede ser de 1 a 300 partes en peso, por ejemplo, de 5 a 100 partes en peso, la cantidad del monómero (c) puede ser de 0 a 80 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 40 partes en peso, la cantidad del monómero (d) puede ser de 0 a 80 partes en peso, por ejemplo, de 1 a 40 partes en peso, en función de 100 partes en peso de monómero (a).

15 Un ejemplo de la relación en peso de los monómeros (a):(b):(c):(d) incluye 50-85:1-50:0-15:0-25, por ejemplo, 60-80:2-15:1-10:1-20.

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

20 El copolímero que contiene flúor en la presente invención puede estar en forma de una dispersión acuosa dispersa en agua, y puede autoemulsionarse, puede dispersarse en agua en forma de una sal neutralizada o puede emulsionarse utilizando un emulsionante.

25 El polímero que contiene flúor en la presente invención se puede preparar mediante cualquiera de los métodos de polimerización convencionales. Las condiciones para la reacción de polimerización se pueden seleccionar arbitrariamente. El método de polimerización incluye, por ejemplo, una polimerización en disolución, una polimerización en suspensión y una polimerización en emulsión.

30 En una polimerización en disolución, se puede utilizar un método para disolver el monómero o monómeros en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador de polimerización, reemplazar la atmósfera por nitrógeno, y agitar la mezcla con calentamiento a una temperatura dentro del intervalo de 30°C a 120°C durante un período de tiempo de 1 hora a 10 horas. Los ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen azobisisobutironitrilo, ácido 4,4-azobis(4-cianopentanoico), propionato de dimetil-2,2-azobismetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo. El iniciador de polimerización se puede utilizar en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 20 partes en peso, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, en función de 100 partes en peso del total de los monómeros.

35 El disolvente orgánico es inerte para el monómero o monómeros y disuelve el monómero o monómeros, y ejemplos del mismo incluyen acetona, cloroformo, HCHC225, alcohol isopropílico, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, metiletil-cetona, metilisobutil-cetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorodifluoroetano y triclorotrifluoroetano. El disolvente orgánico se puede utilizar en una cantidad dentro del intervalo de 50 a 2.000 partes en peso, por ejemplo, de 50 a 1.000 partes en peso, en función de 100 partes en peso del total de los monómeros.

45 En una polimerización en emulsión, se puede utilizar un método para emulsionar monómeros en agua en presencia de un iniciador de polimerización y un agente emulsionante, reemplazando la atmósfera por nitrógeno y polimerizando con agitación, por ejemplo, a la temperatura dentro del intervalo de 50°C a 80°C durante un período de tiempo de 1 hora a 10 horas. Como iniciador de la polimerización se utilizan, por ejemplo, iniciadores solubles en agua (p. ej., peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, perbenzoato de t-butilo, hidroperóxido de 1-hidroxiclohexilo, peróxido de 3-carboxipropionilo, peróxido de acetilo, dihidrocloruro de azobisisobutilamidina, azobisisobutironitrilo, peróxido de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio) e iniciadores solubles en aceite (p. ej., azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato de t-butilo y peroxidicarbonato de diisopropilo). El iniciador de polimerización se puede utilizar en una cantidad dentro del intervalo de 0,01 a 10 partes en peso, en función de 100 partes en peso de los monómeros.

55 Con el fin de obtener una dispersión polimérica en agua, que sea superior en estabilidad de almacenamiento, es deseable que los monómeros se emulsionen en agua utilizando un dispositivo emulsionante con la capacidad de aplicar una fuerte energía de rotura (por ejemplo, un homogeneizador de alta presión y un homogeneizador ultrasónico) y luego se polimeriza mediante el iniciador de polimerización soluble en aceite. Como agente emulsionante, se pueden utilizar diversos agentes emulsionantes tales como un agente emulsionante aniónico, un agente emulsionante catiónico y un agente emulsionante no iónico en la cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 20 partes en peso, en función de 100 partes en peso de los monómeros. El agente emulsionante aniónico y/o el agente

5 emulsionante catiónico y/o el agente emulsionante no iónico son preferidos. Cuando los monómeros no están completamente compatibilizados, se añade preferiblemente a estos monómeros un agente compatibilizante (por ejemplo, un disolvente orgánico soluble en agua y un monómero de bajo peso molecular) con la capacidad de compatibilizarlos de manera suficiente. Mediante la adición del agente compatibilizante, se puede mejorar la capacidad de emulsión y polimerización.

10 Los ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y etanol. El disolvente orgánico soluble en agua se puede utilizar en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, en función de 100 partes en peso de agua. Los ejemplos del monómero de bajo peso molecular incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo. El monómero de bajo peso molecular se puede utilizar en la cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 partes en peso, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso, en función de 100 partes en peso del total de monómeros.

15 En el caso de que el copolímero que contiene flúor de la presente invención comprenda un monómero que tenga un grupo donador de aniones, tal como un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico, el copolímero que contiene flúor se puede neutralizar mediante un álcali dando como resultado la dispersión acuosa en la forma de una sal. Por lo tanto, la cantidad de un disolvente volátil se puede reducir o eliminar para eventualmente proporcionar un agente resistente al agua y al aceite medioambientalmente benigno para la fabricación de papel.

El compuesto de polipropilenglicol (II) en la presente invención es polipropilenglicol y/o un derivado del mismo. El peso molecular medio del compuesto de polipropilenglicol (II) es de 300 a 5.000, más preferiblemente de 500 a 3.000.

20 El peso molecular medio (peso molecular medio en número) del compuesto de polipropilenglicol (II) se determina utilizando cromatografía por permeación en gel en las siguientes condiciones.

Disolvente de desarrollo: DMF

Velocidad de flujo: 0,7 ml/min

Columna: 2 columnas de PLgel MIXED-D

25 Temperatura de columna: 65°C

Detector: RI (fabricado por Shodex)

Cantidad de muestra: 1 mg/ml, 100 µL

30 Generalmente, el derivado de polipropilenglicol es un compuesto que tiene un grupo polioxiopropileno y otro grupo polioxiálquileno (el número de átomos de carbono de los grupos alquileno es de 2 a 6, preferiblemente 2 o 4). La relación en peso del grupo polioxiopropileno y el otro grupo polioxiálquileno puede ser de 99:1 a 30:70, por ejemplo, de 95:5 a 40:60, particularmente de 90:10 a 60:40. También se puede utilizar preferiblemente un derivado de polipropilenglicol que se preparó añadiendo óxido de etileno a ambos extremos de una molécula de polipropilenglicol. Los ejemplos del derivado incluyen un aducto de óxido de alquileno (excepto óxido de propileno) (el alquileno (excepto propileno) tiene, por ejemplo, de 2 a 4 (específicamente 2 o 4) átomos de carbono y la cantidad de óxido de alquileno puede ser del 1 al 60% por peso, particularmente del 3 al 50% en peso, en función del derivado), por ejemplo, un aducto de óxido de etileno (por ejemplo, la cantidad de óxido de etileno puede ser del 5 al 60% en peso, basado en el derivado) o un aducto de óxido de butileno (por ejemplo, la cantidad de óxido de butileno puede ser del 5 al 30% en peso, en función del derivado). El derivado de polipropilenglicol que se puede utilizar preferiblemente para la presente invención incluye:

40 un derivado en el que se añade óxido de etileno a ambos extremos del polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de 300 a 5.000, más preferiblemente de 500 a 3.000 y

en el que la relación de adición de dicho óxido de etileno es del 15% en masa o menos, preferiblemente del 12% en masa o menos, más preferiblemente del 10% en masa o menos, en función del peso molecular medio del derivado de polipropilenglicol, y

45 un derivado en el que se añade óxido de etileno a ambos extremos del polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de 1.000 a 2.500, preferiblemente de 1.500 a 2.300, más preferiblemente de 1.800 a 2.100 y en el que la relación de adición de dicho óxido de etileno es mayor que las cantidades anteriormente mencionadas, y la relación de adición de dicho óxido de etileno es del 30% en masa o menos, preferiblemente del 25% en masa o menos, más preferiblemente del 20% en masa o menos, en función del peso molecular medio del derivado de polipropilenglicol. En la presente invención, el "peso molecular medio" del compuesto de polipropilenglicol (II) significa un peso molecular medio en número.

Los ejemplos específicos del derivado de polipropilenglicol que son particularmente preferibles incluyen; entre los polímeros de bloque de polioxi-etilen-polioxiopropileno, un compuesto en el que el peso molecular medio del resto de polipropilenglicol es de 900, y la velocidad de adición de óxido de etileno es del 10%; un compuesto en el que el peso

molecular medio del resto de polipropilenglicol es de 1.800 y la velocidad de adición de óxido de etileno es del 10%; un compuesto en el que el peso molecular medio del resto de polipropilenglicol es de 3.000, y la velocidad de adición de óxido de etileno es del 10%; un compuesto en el que el peso molecular medio del resto de polipropilenglicol es 1.800, y la velocidad de adición de óxido de etileno es del 20%; un compuesto en el que el peso molecular medio del resto de polipropilenglicol es 2.100, y la velocidad de adición de óxido de etileno es del 20%; pero el derivado de polipropilenglicol no se limita a estos. En la presente memoria, la "velocidad de adición" del óxido de etileno significa una relación de adición (en masa) de unidades de óxido de etileno (-C₂H₄O-) ocupadas en el peso molecular medio de derivado de polipropilenglicol.

El compuesto de polipropilenglicol (II) puede estar solo o una mezcla de al menos dos. La concentración del compuesto de polipropilenglicol (II) en la dispersión de copolímero que contiene flúor de la presente invención puede ser del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 5% en peso.

La presente invención también proporciona un método para tratar el papel para que sea resistente al agua y al aceite, en donde el método comprende la etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención a todo el papel, incluidas las partes internas del papel. Este método de tratamiento se denomina en lo sucesivo "procedimiento de aplicación interna". En este método, el agente resistente al agua y al aceite de la presente invención que comprende un copolímero que contiene flúor se aplica a la pasta papelera en una etapa de la fabricación de papel. Específicamente, es preferible aplicar el agente resistente al agua y al aceite en una cantidad en la que la proporción de los átomos de flúor sea, por ejemplo, del 0,01 al 1,0% en peso, en función del peso de la pasta papelera.

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

El agente resistente al agua y al aceite para papel de la presente invención se puede utilizar ya sea en el procedimiento de aplicación superficial o en el procedimiento de aplicación interna. Se prefiere el procedimiento de aplicación interna en el que se aplica el agente de tratamiento de papel a todas las partes del papel, incluidas las partes internas, ya que el procedimiento de aplicación interna proporciona una buena compatibilidad del agente resistente al agua y al aceite con la pasta papelera, y por lo tanto el procedimiento puede suprimir la disminución de la resistencia al agua y al aceite producida por un pliegue o una corrugación del papel. Por otro lado, el procedimiento de aplicación superficial tiene una amplia aplicabilidad, ya que, en el procedimiento de aplicación superficial, (i) el agente resistente al agua y al aceite se aplica a un área cercana alrededor de la superficie del papel y, por lo tanto, mejora eficazmente la resistencia al agua y al aceite alrededor de la superficie mediante el copolímero que contiene flúor, (ii) el procedimiento no necesita mucha agua en la etapa de tratamiento, reduciendo así la cantidad de aguas residuales, y (iii) el procedimiento es sencillo.

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

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

La presente invención también proporciona un papel obtenido mediante el procedimiento de aplicación interna o el procedimiento de aplicación superficial.

La producción del copolímero que contiene flúor de la presente invención se puede llevar a cabo polimerizando monómeros (a) y (b), y opcionalmente se puede utilizar (c) y/o (d) en un medio líquido.

El medio líquido es preferiblemente disolvente soluble en agua o dispersable en agua. El medio líquido puede ser una mezcla que comprende el disolvente soluble en agua o dispersable en agua. El monómero y el medio líquido están preferiblemente en forma de una disolución en la que el monómero está disuelto o disperso en el medio líquido. La polimerización puede ser una polimerización en disolución o una polimerización en emulsión, preferiblemente una polimerización en disolución en vista de la estabilidad de la reacción de polimerización.

En la presente invención, las unidades repetidas derivadas del monómero (c) (el grupo donador de aniones) se pueden neutralizar con una base (tal como una disolución acuosa de base inorgánica u orgánica) después de realizar la copolimerización; o la copolimerización se puede llevar a cabo utilizando el monómero (c) neutralizado con la base de antemano. Cuando los monómeros se polimerizan después de que el monómero (c) se neutraliza con la base de antemano, la neutralización con una disolución acuosa básica después de la copolimerización no es necesaria (puede no realizarse).

Los ejemplos de la base inorgánica u orgánica incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, tri-sec-butilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2- metil-1-propanol, 2-aminometil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, bis(hidroximetil)metilaminometano, tris(hidroximetil)aminometano, lisina y arginina. Entre estos, por ejemplo, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el amoníaco, la trietilamina, la dietanolamina y la trietenolamina son preferidos desde el punto de vista de la mejora de la estabilidad de dispersión del copolímero que contiene flúor obtenido en el agua o en el medio acuoso.

La mezcla de polímeros después de la copolimerización puede diluirse, si es necesario, añadiendo el medio líquido (por ejemplo, agua o una disolución acuosa que contenga bases inorgánicas u orgánicas). Los ejemplos no limitativos de los disolventes orgánicos solubles en agua o dispersables en agua utilizados en la copolimerización incluyen cetonas (por ejemplo, acetona o metil etil cetona), alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol e isopropanol), éteres (por ejemplo, metil o etil éter de etilenglicol o propilenglicol, éster acetato de los mismos, tetrahidrofurano y dioxano), acetonitrilo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, butilactona y sulfóxido de dimetilo. Entre ellos, metil etil cetona (MEK), N-metil-2-pirrolidona (NMP), una mezcla de N-metil-2-pirrolidona y acetona, isopropanol o metanol son preferidos como disolventes. La concentración total de monómero en la disolución puede estar en el intervalo del 20 al 70% en peso, preferiblemente, del 40 al 60% en peso.

La copolimerización se puede llevar a cabo utilizando al menos un iniciador en el intervalo del 0,1 al 3,0% en peso en función del peso total de los monómeros. Se pueden utilizar los siguientes iniciadores: peróxidos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de succinilo y perpivalato de terc-butilo, o compuestos azo tales como 2,2-azobis-isobutílnitrilo, 4,4-azobis (ácido 4-cianopentanoico) y azodicarbonamida.

Se puede utilizar un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del copolímero. Los ejemplos de agente de transferencia de cadena, son preferiblemente alquilmercaptano (por ejemplo, dodecilmercaptano, laurilmercaptano y estearilmercaptano), aminoetanotiol, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, y ácido 2-mercaptopropiónico. La cantidad de agente de transferencia de cadena utilizada puede estar en el intervalo de 0,001 a 5, preferiblemente de 0,01 a 2 partes en peso, en función de 100 partes en peso de los monómeros totales en la copolimerización.

La copolimerización se puede llevar a cabo generalmente en el intervalo de 40°C hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

La etapa de dilución se puede llevar a cabo añadiendo un medio líquido, por ejemplo, agua o una disolución acuosa de una base inorgánica u orgánica fuerte o moderada a la disolución orgánica de copolímero que contiene flúor en un disolvente orgánico. Las bases descritas anteriormente son ilustrativas de una base de este tipo utilizable para la etapa de dilución. Entre ellas, se utiliza preferiblemente hidróxido de sodio o amoníaco. Se prefiere que la cantidad de la disolución acuosa y la concentración de la base sea suficiente en primer lugar para neutralizar el grupo de ácido carboxílico o el grupo de ácido sulfónico y para obtener una dispersión acuosa estable.

Con el fin de neutralizar el grupo de ácido carboxílico y el grupo de ácido sulfónico, ventajosamente, la cantidad de base está en el intervalo de 0,05 a 5 eq., preferiblemente de 0,1 a 3 eq., en función del monómero (c).

El contenido sólido final de la disolución de copolímero que contiene flúor después de la dilución puede variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, se puede seleccionar un intervalo del 5 al 35% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso.

El papel al que se va a aplicar el agente resistente al agua y al aceite que comprende el copolímero que contiene flúor de la presente invención, se puede producir mediante el método convencional de fabricación de papel. Se pueden utilizar ambos procedimientos: el procedimiento de aplicación interna, en el que el agente de tratamiento se añade a la suspensión de pasta papelera antes de la fabricación del papel, y el procedimiento de aplicación superficial, en el que el agente de tratamiento se aplica al papel después de la fabricación del papel.

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

El sustrato de papel así tratado presenta una resistencia superior al agua y al aceite generalmente después del tratamiento térmico a temperatura ambiente o a alta temperatura, o si fuese necesario dependiendo de la naturaleza del sustrato de papel, al acompañar un tratamiento térmico que puede estar en un intervalo de temperatura superior de 70°C o más.

El sustrato de papel tratado con el método de la presente invención incluye un papel crudo para cartón yeso, un papel crudo revestido, un papel que contiene madera, un liner general o un corrugado, un papel bobinado blanco neutro, un liner neutro, un liner anticorrosión, un papel combinado con metal y un papel kraft. El siguiente sustrato de papel se ejemplifica más a fondo: un papel neutro para imprimir y escribir, un papel crudo con revestimiento neutro, un papel neutro para PPC, un papel neutro sensible al calor, un papel neutro sensible a la presión, un papel neutro para chorro de tinta, y un documento neutral para la industria de la información. Se ejemplifican otros papeles tales como un papel molde formado por moldeo, especialmente, un recipiente de papel moldeado. Se puede producir un recipiente moldeado de pasta papelera mediante el procedimiento descrito en el documento de patente JP9-183429A.

Los siguientes materiales se pueden utilizar como materiales de partida de pasta papelera para papel: una pasta papelera química blanqueada o sin blanquear, tal como una pasta papelera kraft o una pasta papelera de sulfito, una pasta papelera de alto rendimiento blanqueada o sin blanquear, tal como una pasta papelera grande, una pasta papelera mecánica o una pasta papelera termomecánica, y una pasta papelera residual, tal como papel residual de periódico, revista, cartón o papel deshebrado, pasta papelera no de madera, tal como pasta papelera de bagazo, pasta papelera de kenaf o pasta papelera de bambú. Las mezclas también se pueden utilizar entre los materiales de pasta papelera anteriormente mencionados y cualquiera de las fibras sintéticas tales como poliamida, poliimida, poliéster, poliolefina y alcohol polivinílico.

Cuando se aplican el procedimiento de aplicación superficial y el procedimiento de aplicación interna, se puede añadir opcionalmente un agente de encolado, además del agente resistente al agua y al aceite, para mejorar la resistencia al agua del papel. Los ejemplos del agente de encolado son un agente de encolado catiónico, un agente de encolado aniónico y un agente de encolado de colofonia (por ejemplo, un agente de encolado de colofonia ácida, un agente de encolado de colofonia neutra). Entre ellos, son preferidos un copolímero de estireno-ácido acrílico, un anhídrido alquénilsuccínico y un dímero de alquilceteno. La cantidad del agente de encolado puede ser del 0,001 al 5% en peso, en función de la cantidad de pasta papelera.

Si fuese necesario, se pueden utilizar otros agentes generalmente añadidos al agente de tratamiento de papel: por ejemplo, un agente reforzante del papel como el almidón, diversos almidones modificados, tales como la carboximetilcelulosa, la poliamida-poliamina-epiclorohidrina (PAE), el cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC) y la poliacrilamida (PAM), un adyuvante de retención, un colorante, un colorante fluorescente, una carga, un agente de control de limo, un agente antideslizante y un agente desespumante.

En el procedimiento de aplicación superficial, los agentes de tratamiento de papel se pueden aplicar al papel mediante una prensa de encolado, revestimiento (por ejemplo, un revestidor de rodillos con compuerta, un revestidor de cuchilla bill y un revestidor de barra) y un aparato de pulverización.

Ejemplos

Los siguientes son ejemplos que explican específicamente la presente invención. Estos ejemplos son para la explicación de la presente invención, pero no limitan la presente invención. Los términos "partes" y "%" significan, si no se especifica, "partes en peso" y "% en peso", respectivamente.

Los métodos de ensayo utilizados son los siguientes:

Ensayo de estabilidad

Se observó la estabilidad de la dispersión del copolímero que contiene flúor en agua (una dispersión acuosa). Una dispersión acuosa que tenía un contenido sólido que se ajustó al 20% en peso se dejó en reposo durante 7 días a temperatura ambiente en un recipiente de muestra de vidrio transparente de 110 ml, y se observó su estado de dispersión visualmente para determinar si se producía o no una sedimentación o coagulación. La evaluación se resumió de la siguiente manera: "Bueno" significa ausencia de sedimentación, coagulación y separación de fase líquida; "Aceptable" significa sedimentación, agregación o separación de fase líquida leves; "Malo" significa mucha sedimentación, coagulación o separación de fase líquida.

Ensayo de burbuja

Se carga en un recipiente de 1L y se calienta a 60°C en un baño de agua, un líquido preparado añadiendo 3 g de una dispersión acuosa de copolímero que contiene flúor a 300 g de una disolución al 4% de almidón etilado (PenfordGum 290 fabricado por Penford Products Corp.), agitado y disuelto durante 20 minutos o más en agua de grifo previamente calentada a 80°C o más. Se bombea la dispersión acuosa utilizando una bomba magnética lwaki (tipo: MD-15RN), y las burbujas se generan obligatoriamente repitiendo un retorno continuo al recipiente desde una altura de 20 cm desde una superficie. Se mide la altura de las burbujas desde la superficie del líquido después de realizar esta circulación de líquido durante 30 minutos, y las evaluaciones son "Bueno" en el caso de menos de 10 cm, "Aceptable" en el caso de menos de 20 cm, y "Malo" en el caso de 20 cm o más.

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

ES 2 786 126 T3

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

Ensayo de resistencia al aceite (ensayo de Kit)

- 5 Se mide la resistencia al aceite según el método TAPPI T-559 cm-02. Se coloca una gota del aceite de ensayo que se muestra en la Tabla 1 sobre un papel, a continuación, después de 15 segundos, se observa el estado de penetración del aceite. Se considera que la resistencia al aceite del papel es el punto máximo de resistencia al aceite proporcionado por la no penetración del aceite en el papel.

Tabla 1

Resistencia al aceite	Aceite de ricino	Tolueno	Heptano
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

Ensayo AGR (resistencia a la grasa agresiva)

- 10 Este ensayo es particularmente útil para inspeccionar la idoneidad del papel antigrasa para el envasado de alimentos para mascotas. Brevemente, este ensayo implica el contacto en condiciones estandarizadas entre el alimento para mascotas y el espécimen de papel a analizar. Se utiliza Sciencediet (fabricado por Hill's Corp.) (marca registrada) como el alimento para mascotas para los ensayos. Se muele finamente de antemano el alimento para mascotas en una batidora. Se corta un espécimen de papel antigrasa para analizar, con un tamaño de 10 x 10 cm, y se coloca sobre una hoja de papel revestido sobre la cual se imprime una cuadrícula de 100 cuadrados pequeños, con una superficie exactamente igual a la del espécimen que se desea ensayar. Antes de ajustar la posición sobre la cuadrícula, se dobla ligeramente el espécimen. En primer lugar, el espécimen se dobla hacia atrás a lo largo de una línea que conecta los centros de los dos bordes opuestos, y el pliegue se prensa con un rodillo adecuado (peso: 2.450 ± 110 g; diámetro: 8 cm; ancho: 7 cm) cubierto con una capa de goma dura de 0,6 cm de espesor con una dureza controlada. La velocidad del rodillo es de 50 - 60 cm/s durante el plegado. El espécimen se somete a un primer pliegue realizado a lo largo de una línea que conecta los centros de los bordes opuestos del espécimen, y se realiza un segundo pliegue al doblar el papel a lo largo de una línea que conecta los centros de otros bordes opuestos del espécimen. El espécimen con los pliegues se transfiere a la cuadrícula de modo que el espécimen cubra completamente la superficie de la cuadrícula. Se coloca un anillo de metal con un diámetro de 7,2 cm y una altura de 2,5 cm en el centro del espécimen de papel a ensayar. A continuación, se toman 36 g de alimento para mascotas molido, que se distribuyen homogéneamente dentro del anillo situado sobre el espécimen de papel a ensayar. Después, se coloca un peso igual a 1,5 kg, en forma de cilindro, sobre el alimento para mascotas molido aplicado al espécimen de papel. Todo se pone en una estufa a 60°C y 50% de humedad durante 24 horas. Luego, se eliminan el peso y el alimento para mascotas, y se observa la superficie del espécimen para encontrar manchas de penetración de grasa, que se generen sobre la hoja de papel revestido que tiene la cuadrícula. El resultado del ensayo se expresa en términos de porcentaje de superficie manchada. El valor más bajo indica menor exudación y mejor resistencia al aceite. Con el fin de obtener un resultado significativo, el valor final es la media de los resultados obtenidos en al menos 4 especímenes de la misma muestra.

Ensayo RP-2

- 35 Este ensayo se utiliza principalmente para inspeccionar la idoneidad del papel resistente al aceite para el envasado de alimentos para mascotas. Se corta para ensayar un espécimen de papel antigrasa, que tiene un tamaño de 10 cm x 10 cm y se coloca sobre una hoja de papel revestido, sobre la que se imprime una cuadrícula de 100 cuadrados pequeños, que tiene una superficie exactamente igual a la del espécimen a ensayar. Antes de ajustar la posición sobre

la cuadrícula, se dobla ligeramente el espécimen. En primer lugar, el espécimen se dobla hacia atrás a lo largo de una línea que conecta los centros de los dos bordes opuestos, y el pliegue se prensa con un rodillo adecuado (peso: 2.450 ± 110 g; diámetro: 8 cm; ancho: 7 cm) cubierto con una capa de goma dura de 0,6 cm de espesor con una dureza controlada. La velocidad del rodillo es de 50 - 60 cm/s durante el plegado. El espécimen se somete a un primer pliegue realizado a lo largo de una línea que conecta los centros de los bordes opuestos del espécimen, y se realiza un segundo pliegue al doblar el papel a lo largo de una línea que conecta los centros de otros bordes opuestos del espécimen. El espécimen con los pliegues se transfiere a la cuadrícula de modo que el espécimen cubra completamente la superficie de la cuadrícula. Se coloca un tubo de plástico (altura: 2,5 cm, diámetro interno: 2,5 cm) en el centro del espécimen, luego se introducen 5 g de arena (arena estándar de Sohma: 500 - 850 μm) en el tubo. A continuación, se retira el tubo para formar un cono de arena en el medio de la muestra. Después, al cono de arena se añaden 1,3 ml de un aceite sintético específico fabricado por Ralston Purina que contiene un tinte rojo para que se filtre por el cono. Los especímenes con la arena se mantienen en una estufa a 60°C y al 50% de humedad relativa durante 24 horas. Al final, se retira el montículo de arena penetrado por el aceite y se evalúa la superficie de la cuadrícula subyacente al papel revestido manchado por el aceite coloreado. El resultado del ensayo RP-2 se expresa como el número de pequeños cuadrados teñidos, que expresa también el % de los cuadrados teñidos de la cuadrícula. El valor más bajo indica la menor exudación y mejor resistencia al aceite. Con el fin de obtener un resultado significativo, el valor final es la media de los resultados obtenidos en al menos 4 especímenes de la misma muestra.

Ejemplo de síntesis 1

Se introducen cien (100) partes en peso de metil etil cetona (MEK) como disolvente en un recipiente de reacción de 300 ml provisto de un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, una entrada de nitrógeno gaseoso y un calentador. A continuación, se añaden con agitación, un monómero (totalmente 100 partes del monómero) que consiste en 72 partes de $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (en lo sucesivo denominado "C6FA"), 8 partes de N-vinil-2-pirrolidona (NVP), 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), y perpivalato de terc-butilo como iniciador (1 parte) en este orden para obtener una mezcla, que se agita adicionalmente durante 12 horas bajo la atmósfera de nitrógeno a 60°C para completar la copolimerización y se enfría hasta la temperatura ambiente, dando así una disolución (S1) del copolímero que contiene flúor. La concentración de sólidos de la disolución (S1) obtenida que contiene el copolímero es del 50% en peso.

Ejemplo de síntesis 2

Se llevan a cabo la copolimerización y el procesamiento posterior como en el Ejemplo de síntesis 1, excepto que se añade un monómero (totalmente 100 partes de monómero) que consta de 72 partes de $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (C6FA), 8 partes de N-vinil 2-pirrolidona (NVP), 15 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 5 partes de ácido acrílico (AA), 0,03 partes de lauril mercaptano (L-SH) como agente de transferencia de cadena, y 1 parte de perpivalato de t-butilo como iniciador en este orden, para obtener una disolución (S2) del copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de síntesis 3

Se llevan a cabo la copolimerización y el procesamiento posterior como en el Ejemplo de síntesis 1, excepto que se añaden 72 partes de $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (C6FA), 8 partes de N-vinil 2-pirrolidona (NVP), 10 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 8 partes de ácido acrílico (AA), 2 partes de acrilato de ω-hidroxi-polióxietileno (BLEMNER AE-200 fabricado por NOF Corporation: el grado medio de polimerización del grupo de polioxiétileno = 4,5) y 1 parte de perpivalato de terc-butilo como iniciador en este orden, para obtener una disolución (S3) del copolímero que contiene flúor.

Ejemplo de síntesis 4

Se introducen cien (100) partes en peso de metil etil cetona (MEK) como disolvente en un recipiente de reacción de 300 ml provisto de un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, una entrada de nitrógeno gaseoso y un calentador. A continuación, se añaden con agitación, un monómero (totalmente 100 partes del monómero) que consiste en 77 partes de $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (C6FA), 13 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 5 partes de ω-hidroxi-polióxietileno (BLEMNER AE-200 fabricado por NOF Corporation: el grado medio de polimerización del grupo de polioxiétileno = 4,5) y 5 partes de ácido metacrílico (MAA), y 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanoico) como iniciador (0,5 partes) en este orden, para obtener una mezcla, que se agitó adicionalmente durante 12 h bajo la atmósfera de nitrógeno a 70°C para completar la copolimerización. La concentración de sólidos de la disolución (S4) obtenida que contiene el copolímero es del 50% en peso.

Ejemplo de síntesis 5

Se realiza la copolimerización como en el Ejemplo de Síntesis 4, excepto que se añade lauril mercaptano (L-SH) como agente de transferencia de cadena en la cantidad de 0,1 partes y se cambia el iniciador a 0,5 partes de perpivalato de t-butilo, para obtener una disolución que contiene copolímero (S5).

55

Ejemplo de síntesis 6

5 Se realiza la copolimerización como en el Ejemplo de síntesis 4, excepto que se cambia la cantidad de $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (C6FA) a 74 partes, se cambia la cantidad de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) a 16 partes y se cambia el iniciador a 0,5 partes de perpivalato de t-butilo. La concentración de sólidos de la disolución (S6) obtenida que contiene el copolímero es del 50% en peso.

Ejemplo de preparación 1

10 Se obtiene una dispersión acuosa transparente de color amarillo pálido que comprende el copolímero que contiene flúor (el contenido del disolvente orgánico volátil es inferior al 1% en peso) mediante la adición de 4,9 g de una disolución acuosa de NaOH al 10% como base y 90 g de agua de intercambio iónico a la disolución (S1) de copolímero que contiene flúor (50 g) obtenida en el Ejemplo de síntesis 1, y se evapora MEK a presión reducida mediante un evaporador con calefacción. A esta dispersión acuosa se añade adicionalmente el agua de intercambio iónico para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido en sólidos del 20% en peso, a la que se añade 1% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico de 2.000, y que además se agita suficientemente para obtener una dispersión acuosa (SD1).

15 La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de SD1 obtenida se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos de preparación 2 y 3

20 Se preparan las dispersiones acuosas que tienen un contenido sólido del 20% en peso como en el Ejemplo de preparación 1 utilizando las disoluciones de copolímero que contienen flúor (S2 y S3) preparadas en los ejemplos de síntesis 2 y 3. Además, a la S2 se añade un 1% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 y se agita suficientemente; y a la S3 se añade un 1% en peso de polímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno que tiene un peso molecular medio numérico de un resto de polipropilenglicol de 900 y una velocidad de adición del óxido de etileno del 10% y se agita suficientemente, para obtener las dispersiones acuosas (SD2 y SD3, respectivamente).

25 La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de SD2 y SD3 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de preparación 4

30 Utilizando la disolución de polímero que contiene flúor (S1) obtenida en el Ejemplo de síntesis 1, se realizan los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 1 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y 3% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 para dar una dispersión acuosa (SD4).

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de SD4 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de preparación 5

35 Se obtuvo una dispersión acuosa transparente de color amarillo pálido que comprende copolímero que contiene flúor (el contenido del disolvente orgánico volátil es inferior al 1% en peso) mediante la adición de 1,2 g de agua con amoníaco al 23% como base y 90 g de agua de intercambio iónico agua a la disolución (S4) (50 g) que comprende el copolímero que contiene flúor obtenido en el Ejemplo de síntesis 4, y se evapora MEK a presión reducida mediante un evaporador con calefacción. A esta dispersión acuosa se añade adicionalmente el agua de intercambio iónico para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, a la cual se añade un 1% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio en número de 2.000, y se agita suficientemente para obtener una dispersión acuosa (SD5).

40 La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de SD5 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos de preparación 6 y 7

45 Se preparan las dispersiones acuosas que tienen un contenido sólido del 20% en peso como en el Ejemplo de preparación 5 utilizando 50 g de las disoluciones de copolímero que contienen flúor (S5 y S6) preparadas en los ejemplos de síntesis 5 y 6, 6,0 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 10% como base, y 85 g de agua. Además, se añade un 1% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a la S6 y se agita suficientemente, y se añade un 1% en peso de un derivado de polioxipropileno que tiene un peso molecular medio en número de un resto de polipropilenglicol de 900 y una velocidad de adición de óxido de etileno del 10% a la S7 y se agita suficientemente, para obtener las dispersiones acuosas (SD6 y SD7, respectivamente).

50

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de SD6 y SD7 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de preparación 8

5 Utilizando 50 g de la disolución de polímero que contiene flúor (S4) obtenida en el Ejemplo de síntesis 4, 6,0 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 10% como base, y 85 g de agua, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 5 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y se añade un 3% en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 para dar una dispersión acuosa (SD8).

10 La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de la SD8 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de preparación comparativo 1

15 Utilizando la disolución de polímero que contiene flúor (S1) obtenida en el Ejemplo de síntesis 1, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 1 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y luego se añade un agente desespumante (BUBREAK 4469 fabricado por Buckman Inc.) para dar una dispersión acuosa (RD1).

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de RD1 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de preparación comparativo 2

20 Utilizando la disolución de polímero que contiene flúor (S2) obtenida en el Ejemplo de síntesis 2, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 2 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y luego se añade un agente desespumante (BUBREAK 4484 fabricado por Buckman Inc.) para dar una dispersión acuosa (RD2).

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de RD2 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

25 Ejemplo de preparación comparativo 3

Utilizando la disolución (S3) obtenida en el Ejemplo de síntesis 3, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 3, para dar una dispersión acuosa (RD3) que tiene un contenido sólido del 20% en peso.

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de RD3 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

30 Ejemplo de preparación comparativo 4

Utilizando la disolución de polímero que contiene flúor (S4) obtenida en el Ejemplo de síntesis 4, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 4 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y luego se añade un agente desespumante (BUBREAK 4469 fabricado por Buckman Inc.) para dar una dispersión acuosa (RD4).

35 La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de RD4 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de preparación comparativo 5

40 Utilizando la disolución de polímero que contiene flúor (S5) obtenida en el Ejemplo de síntesis 5, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 5 para preparar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 20% en peso, y luego se añade un agente desespumante (BUBREAK 4484 fabricado por Buckman Inc.) para dar una dispersión acuosa (RD5).

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbuja de RD5 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de preparación comparativo 6

45 Utilizando la disolución (S6) obtenida en el Ejemplo de síntesis 6, se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo de preparación 6, para dar una dispersión acuosa (RD6) que tiene un contenido sólido del 20% en peso.

La estabilidad de la dispersión y el ensayo de burbujas de RD6 obtenidos se evalúan en el método descrito anteriormente, y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

ES 2 786 126 T3

Ejemplo 1 (Evaluación en el procedimiento de aplicación interna)

Se introducen con agitación en el matraz una dispersión acuosa (875 g) que contiene una mezcla al 0,5% en peso de 40 partes de una LBKP golpeada (pasta Kraft blanqueada de árboles con hojas) y 60 partes de una NBKP golpeada (pasta Kraft blanqueada de árboles con agujas) con una velocidad de drenaje de 450 ml (velocidad de drenaje estándar canadiense), luego se añaden 3,1 g de una disolución acuosa al 1% en peso de un almidón catiónico (SB GUM-POSIT300 fabricado por SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD) y se continúa la agitación durante 1 minuto, luego se añaden 1,3 g de una disolución acuosa al 1% en peso de una poliamidoamina-epiclorhidrina (WS-4020 fabricada por Japan PMC Co., Ltd., un agente de refuerzo de papel en estado húmedo) y se continúa la agitación durante 1 minuto, luego se añaden 1,3 g de la dispersión acuosa diluida (SD1) que comprende un 1% en peso del copolímero que contiene flúor y se continúa la agitación durante 1 minuto.

La suspensión de pasta papelerá resultante se convierte en papel con una máquina de fabricación de papel manual estándar descrita en la norma JIS P8222 (la máquina de fabricación de papel manual se modifica para dar un papel que tiene un tamaño de 25 cm x 25 cm).

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

El peso base del papel resultante es de 70 g/m². La resistencia al agua (valor Cobb) de este papel de hoja manual es de 100 g/m² o más, y la resistencia al aceite (valor Kit) es de 0, y la resistencia al aceite (valor AGR) es del 100% y la resistencia al aceite (valor RP-2) es del 100%.

Ejemplos 2 a 4 (Evaluación en el procedimiento de aplicación interna)

Se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizan las dispersiones acuosas (SD2 - SD4) que comprenden el copolímero que contiene flúor preparado en los ejemplos de preparación 2-4 en lugar de la dispersión acuosa (SD1) que comprende el copolímero que contiene flúor en Ejemplo 1. Se evalúa la resistencia al agua y la resistencia al aceite de los papeles resistentes al agua y al aceite obtenidos, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos 1 a 3 (Evaluación en el procedimiento de aplicación interna)

Se llevan a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizan las dispersiones acuosas (RD1 - RD3) que comprenden el copolímero que contiene flúor preparado en los ejemplos de preparación comparativos 1-3 en lugar de la dispersión acuosa (SD1) que comprende el copolímero que contiene flúor en Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de la resistencia al agua y la resistencia al aceite obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Dispersión acuosa de copolímero que contiene flúor (nº de líquido de prep.)		Ej. prep. 1 (SD1)	Ej. prep. 2 (SD2)	Ej. prep. 3 (SD3)	Ej. prep. 4 (SD4)	Ej. prep. comp. 1 (RD1)	Ej. prep. comp. 2 (RD2)	Ej. prep. comp. 3 (RD3)
Ingredientes de monómero reactivo (% en peso)	C6FA	72	72	72	72	72	72	72
	NVP	8	8	8	8	8	8	8
	AE-200			2				2
	HEMA	15	15	10	15	15	15	10
	AA	5	5	8	5	5	5	8
Agente de transferencia de cadena	L-SH	0	0,03	0	0	0	0,03	0
Polipropilenglicol o sus derivados (% en peso)	Polipropilenglicol	1	1		3			
	Polímero de bloque polioxietilen-polioxipropileno			1				

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Dispersión acuosa de copolímero que contiene flúor (nº de líquido de prep.)		Ej. prep. 1 (SD1)	Ej. prep. 2 (SD2)	Ej. prep. 3 (SD3)	Ej. prep. 4 (SD4)	Ej. prep. comp. 1 (RD1)	Ej. prep. comp. 2 (RD2)	Ej. prep. comp. 3 (RD3)
Agente desespumante	BUBREAK4469					1		
	BUBREAK4484						1	
Resistencia al aceite	AGR (%)	0	0	0	0	0	0	0
	RP-2 (%)	0	0	0	0	0	0	0
	Kit	7	7	7	7	7	7	7
Resistencia al agua	Cobb (g/m ²)	25	25	24	25	25	25	24
Dispersabilidad en agua	Estabilidad	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo	Malo	Bueno
Capacidad desespumante y prevención de espuma		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo

La Tabla 2 muestra que los ejemplos 1-4 son excelentes en resistencia al aceite, resistencia al agua y estabilidad, y tienen menos burbujas. Por otro lado, los ejemplos comparativos 1 y 2 son excelentes en resistencia al aceite, resistencia al agua, capacidad desespumante y prevención de espuma, pero malos en estabilidad, y el ejemplo comparativo 3 es excelente en resistencia al aceite, resistencia al agua y estabilidad, pero tiene muchas burbujas.

5 Ejemplo 5 (Evaluación en el procedimiento de aplicación superficial)

Preparación de un papel para someter a ensayo:

El papel que se someterá a ensayo se produjo utilizando una máquina de papel de ensayo instalada en la Western Michigan University en EE. UU. El procedimiento de producción se muestra a continuación.

10 Los tipos de pasta papelera utilizados con LBKP (pasta Kraft blanqueada de árboles con hojas) y NBKP (pasta Kraft blanqueada de árboles con aguja), y su relación es de 6/4 (L/N) y la velocidad de drenaje de la pasta papelera es de 400 ml (velocidad de drenaje estándar canadiense). A una suspensión de la pasta papelera que tiene una concentración de aproximadamente el 2%, se añade un almidón cationizado Stayloc 400 (fabricado por Tate y Lyle) en un 2% en peso, en función del peso de la pasta papelera seca, y además se añade un agente de encolado de Hercon 70 (fabricado por Hercules Corp) en 0,0375% en peso, en función del peso de la pasta papelera seca. Se produce un papel a partir de la pasta de pasta papelera utilizando una máquina de cuatro conductores. El peso base del papel obtenido es de 60 g/m² y el espesor es de 0,01 mm. La resistencia al agua (valor Cobb) fue 80, y la resistencia al aceite (valor Kit) es de 0.

15 El papel resistente al agua y al aceite (papel tratado) se produce en el procedimiento descrito a continuación utilizando, como agente resistente al agua y al aceite, la dispersión acuosa (SD5) que comprende el copolímero que contiene flúor obtenido en el Ejemplo de preparación 5.

20 Se prepara una disolución acuosa de almidón disolviendo el almidón etilado PenfordGum 290 (fabricado por Penford Products Corp.) en agua caliente de 80°C o más durante 30 minutos. La disolución acuosa de almidón y la dispersión acuosa (SD5) que comprende el copolímero que contiene flúor obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se diluye con agua de modo que el contenido sólido de la disolución acuosa de almidón es del 1,5% en peso y el contenido sólido de la dispersión acuosa (SD1) del copolímero que contiene flúor es del 0,2% en peso, para dar una composición resistente al agua y al aceite.

25 El papel anteriormente preparado se sumerge en la composición resistente al agua y al aceite durante 5 minutos y se seca a 115°C durante 70 segundos con un secador de tambor para obtener un papel de ensayo.

30 Los resultados de la evaluación de la resistencia al agua y la resistencia al aceite del papel obtenido se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos 6 a 8 (Evaluación en el procedimiento de aplicación superficial)

Utilizando, como agente resistente al agua y al aceite, las dispersiones acuosas (SD6 - SD8) que comprenden el copolímero que contiene flúor obtenidas en los ejemplos de preparación 6 a 8, se obtienen las composiciones

ES 2 786 126 T3

resistentes al agua y al aceite diluyendo las dispersiones acuosas para ajustar el contenido sólido al 0,2% en peso. Utilizando cada composición, se evalúan la resistencia al agua y la resistencia al aceite de la misma manera que en el Ejemplo 5. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos comparativos 4 a 6 (Evaluación en el procedimiento de aplicación superficial)

- 5 Utilizando, como agente resistente al agua y al aceite, las dispersiones acuosas (RD4 - RD6) que comprenden el copolímero que contiene flúor obtenidas en los ejemplos de preparación comparativos 4 a 6, se obtienen las composiciones resistentes al agua y al aceite diluyendo las dispersiones acuosas para ajustar el contenido sólido al 0,2% en peso. Utilizando cada composición, se evalúan la resistencia al agua y la resistencia al aceite de la misma manera que en el Ejemplo 5. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

10

Tabla 3

		Ej. 5	Ej.6	Ej. 7	Ej.8	Ej. comp. 4	Ej. Comp. 5	Ej. comp. 6
Dispersión acuosa de copolímero que contiene flúor (nº de líquido de prep.)		Ej. prep. 5 (SD5)	Ej. prep. 6 (SD6)	Ej. prep. 7 (SD7)	Ej. prep. 8 (SD8)	Ej. prep. Comp. 4 (RD4)	Ej. prep. Comp. 5 (RD5)	Ej. prep. Comp. 6 (RD6)
Ingredientes de monómero reactivo (% en peso)	C6FA	77	77	74	77	77	77	74
	HEMA	13	13	16	13	13	13	16
	AE-200	5	5	5	5	5	5	5
	MAA	5	5	5	5	5	5	5
Agente de transferencia de cadena	L-SH		0,1				0,1	
Polipropilenglicol o sus derivados (% en peso)	Polipropilenglicol	1	1		3			
	Polímero de bloque polioxietilen-polioxipropileno			1				
Agente desespumante	BUBREAK4469					1		
	BUBREAK4484						1	
Resistencia al aceite	AGR (%)	0	0	0	0	0	0	0
	RP-2 (%)	0	0	0	0	0	0	0
	Kit	8	8	8	8	8	8	8
Resistencia al agua	Cobb (g/m ²)	17	18	17	17	18	17	17
Dispersabilidad en agua	Estabilidad	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo	Malo	Bueno
		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo

La Tabla 3 muestra que los ejemplos 5 a 8 son excelentes en resistencia al aceite, resistencia al agua y estabilidad, y tienen menos burbujas. Por otro lado, los ejemplos comparativos 4 y 5 son excelentes en resistencia al aceite, resistencia al agua, capacidad desespumante y prevención de espuma, pero malos en estabilidad, y el Ejemplo comparativo 6 es excelente en resistencia al aceite, resistencia al agua y estabilidad, pero tiene muchas burbujas.

15 Aplicabilidad industrial

La presente invención se refiere a un agente resistente al agua y al aceite para papel que comprende una composición que incluye un copolímero que contiene flúor ecológico, que tiene un grupo fluoroalquilo con 1-6 átomos de carbono y un compuesto de polipropilenglicol (II), que proporciona excelente procesabilidad, y brinda excelente resistencia al

agua y al aceite al papel, ya que la capacidad desespumante y la prevención de espuma son buenas. La presente invención también se refiere a un método para tratar papel utilizando dicho agente resistente al agua y al aceite, y se puede utilizar en el campo de aplicaciones del papel resistente al agua y al aceite tratado mediante un agente resistente al agua y al aceite.

5

REIVINDICACIONES

1. Un agente resistente al agua y al aceite para papel, que comprende:

(I) un copolímero que contiene flúor que comprende unidades repetidas derivadas de:

(a) un monómero que contiene flúor que tiene un grupo fluoroalquilo, representado por la fórmula general:



en donde,

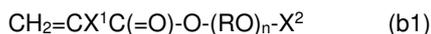
10 • X es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo CFX^1X^2 (donde cada uno de X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo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

• Y es -O- o grupo -NH-;

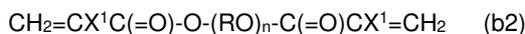
15 • Z es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aromático o cicloalifático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ en donde R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ en donde Z^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo aceto, un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ en donde m es de 1 a 10 y n es de 0 a 10, y

• Rf es un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

(b) un monómero de (met)acrilato que no contiene un átomo de flúor y representado por las fórmulas generales:



y



en donde,

• X^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

• X^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C_1 a C_{22} saturado o insaturado,

25 • R es un grupo alquileo C_2 a C_6 , y

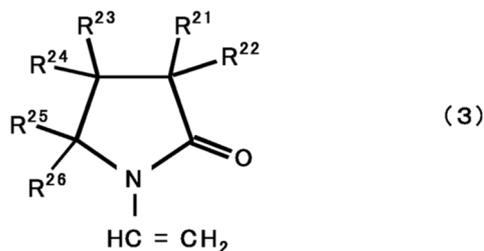
• n es un número entero de 1 a 90, y

(II) un compuesto de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio en número de 300 a 5.000, preferiblemente de 500 a 3.000, en donde el peso molecular medio en número se determina mediante cromatografía de permeación en gel.

30 2. El agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero que contienen flúor además comprende unidades repetidas derivadas de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en:

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

(d) un monómero de vinilpirrolidona representado por la fórmula general:



en donde R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} son, iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

3. El agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el grupo fluoroalquilo (grupo Rf) en el monómero (a) es un grupo perfluoroalquilo, preferiblemente un grupo perfluoroalquilo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono.
- 5 4. El agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto de polipropilenglicol (II) es un derivado en donde se añaden óxidos de etileno a ambos extremos del polipropilenglicol.
5. El agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se puede obtener añadiendo una composición que comprende el compuesto de polipropilenglicol (II) a una disolución acuosa del copolímero que contiene flúor (I).
- 10 6. Un método para tratar papel para que sea resistente al agua y al aceite, en donde el método comprende la etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 al papel completo, incluidas las partes internas de papel.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite a todo el papel es la etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite en una etapa de fabricación de papel.
- 15 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en donde el agente resistente al agua y al aceite para papel se utiliza en una cantidad en la que una relación en peso de los átomos de flúor es del 0,01 al 1,0% en peso, en función del peso de la pasta papelera.
9. Un método para tratar el papel para que sea resistente al agua y al aceite, en donde el método comprende la etapa de aplicar el agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a la superficie del papel.
- 20 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el agente resistente al agua y al aceite para papel se utiliza en una cantidad en la que la relación en peso de los átomos de flúor es del 0,005 al 0,6% en peso, en función del peso del papel.
11. Un papel tratado con el agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 12. Un papel tratado internamente obtenido mediante el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.
13. Un papel tratado externamente mediante el método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.
- 30 14. Una composición para tratar papel que comprende el agente resistente al agua y al aceite para papel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un aditivo.