



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 361**

(51) Int. Cl.:
C07F 7/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05024040 .7**

(96) Fecha de presentación : **04.11.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1659126**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

(54) Título: **Nuevos productos de condensación de fluorosilanos, su preparación y su utilización para la modificación de superficies.**

(30) Prioridad: **23.11.2004 DE 10 2004 056 395**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es: **Raab, Klaus**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Nuevos productos de condensación de fluorosilanos, su preparación y su utilización para la modificación de superficies.

El presente invento se refiere a nuevos productos de condensación de fluorosilanos, a un procedimiento para su preparación, así como a su utilización. Estos productos de condensación conformes al invento se pueden preparar mediante una condensación de silanos fluorados y de alcoholes funcionalizados múltiples veces.

Los fluorosilanos del tipo



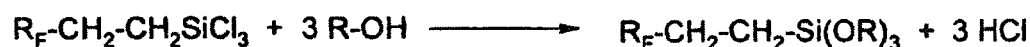
con

R_F = un radical alquilo fluorado, tal como $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$

R = un radical alquilo, tal como $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

son conocidos desde hace mucho tiempo y se pueden preparar mediante hidrosililación de $\text{R}_F\text{-CH=CH}_2$ con HSiCl_3 ó HSi(OR)_3 .

Los compuestos del tipo $\text{R}_F\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$ se pueden obtener también por alcoholisis de $\text{R}_F\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ con alcoholes monovalentes ROH.



El documento de patente japonesa JP-50 097 616 describe la hidrosililación catalizada por H_2PtCl_6 de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH=CH}_2$ y HSiCl_3 , así como la subsiguiente reacción con etanol para dar $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-C}_2\text{H}_5)_3$.

Los documentos JP-11 189 597 y de patente europea EP-838.467 describen unas análogas hidrosililaciones catalizadas por Pt(O) .

Los documentos JP-09 169 779 y JP-11 189 599 describen unas reacciones de alcoholisis con $\text{R}_F\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ con alcoholes monovalentes y el documento JP-10 167 767 describe el producto de alcoholisis con éter-alcoholes tales como un diglicol.

Una recopilación general acerca de productos de hidrosililación y su química consiguiente, la da por ejemplo J. L. Speier, Advances in Organometallic Chemistry, volumen 17 (1979), 407.

Fue misión del presente invento poner a disposición materiales de revestimiento bien eficaces para el apresto hidrófobo/oleófobo de superficies. Estos materiales de revestimiento deberían ser lo suficientemente solubles en agua como para hacer posible su aplicación basándose en agua, y debería tratarse de compuestos lo menos volátiles que fuese posible.

De modo sorprendente, se encontró que unos compuestos, que son productos de condensación de fluorosilanos oligómeros o polímeros, y que en lo sucesivo se denominan también simplemente productos de condensación, que se pueden preparar mediante una reacción de condensación o una reacción de policondensación de por lo menos dos partícipes en la reacción (A) y (B), resuelven este problema.

Son objeto del invento, por lo tanto, unos compuestos que se pueden preparar mediante la reacción de silanos fluorados (A)



en la que

R_F significa un radical alquilo perfluorado o parcialmente fluorado,

ES 2 308 361 T3

X significa Cl ó $\text{O-C}_n\text{H}_{2n+1}$ y

n significa un número entero de 1 a 20,

5 con uno o varios alcoholes de la fórmula (B)



10 en la que

R representa un radical orgánico que se compone de C, H y O,

y para m y p se realiza que

15

a) $m \geq 2$ y $p = 0$, o

b) $m \geq 1$ y $p \geq 1$.

20

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la preparación de los compuestos conformes al invento mediante reacción de silanos fluorados de la fórmula (A) con alcoholes de la fórmula (B).

25

Un objeto adicional del invento lo constituyen unas formulaciones, que contienen por lo menos uno de los compuestos conformes al invento, y uno o varios componentes adicionales, tomados entre los conjuntos que se componen de

(a) disolventes, en particular alcoholes, de manera especialmente preferida isopropanol,

(b) agua,

30

(c) agentes tensioactivos neutros, aniónicos, catiónicos o anfóteros,

(d) alcoxi-silanos, en particular tetraetoxi-silano,

35

(e) ácidos y

(f) bases.

40

Un objeto adicional del invento es la utilización de los compuestos conformes al invento o de las formulaciones arriba descritas para la modificación de las propiedades de superficies y de pequeñas partículas.

45

Un objeto adicional del invento es la utilización de los compuestos conformes o de las formulaciones arriba descritas para la hidrofugación y la oleofugación de superficies a base de vidrios, materiales cerámicos, materiales de construcción minerales, barnices, metales, materiales sintéticos, maderas, papeles o tejidos textiles, así como de pequeñas partículas.

50

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la modificación de las propiedades de superficies y de pequeñas partículas, en el que los compuestos conformes al invento o las formulaciones arriba descritas se aplican sobre éstos/éstas.

55

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la hidrofugación y la oleofugación de superficies a base de vidrio, material cerámico, materiales de construcción minerales, barnices, metales, materiales sintéticos, maderas, papeles o tejidos textiles así como de pequeñas partículas, en el que los compuestos conformes al invento o las formulaciones arriba descritas se aplican sobre éstos/éstas.

60

Al realizar la condensación o la policondensación de (A) y (B) se desprende HX. En el caso de un exceso molar muy grande de (B), de manera preferida entonces se dispone previamente (B) y se añade dosificadamente (A), se forman principalmente monómeros de la fórmula $(\text{A})(\text{B})_3$ en una mezcla con (B) en exceso. Resultan unos oligómeros y polímeros con unas masas moleculares crecientes en unas proporciones cada vez mayores, cuando la relación molar de los grupos reactivos existentes en (A) y de los grupos reactivos existentes en (B) se adapta en un grado cada vez mayor a la relación estequiométrica exacta. En el caso de que (B) contenga grupos amino y de que se empleen silanos fluorados (A) con $\text{X} = \text{Cl}$, los productos de condensación conformes al invento contienen también grupos amonio con un cloruro Cl^- como ion de signo contrario. Los productos de condensación oligómeros y polímeros pueden estar constituidos de manera lineal, cíclica, ramificada o reticulada. Se puede influir sobre la estructura y las propiedades de los productos de condensación mediante la elección de (A) y (B), el número de los grupos reactivos existentes en (B), la relación cuantitativa de (A) a (B), el modo de realizar la dosificación, la mezcladura y el orden de sucesión de las adiciones de (A) a (B), de (B) a (A), o de (A) y de (B) al mismo tiempo, así como por el grado de la separación del HX desprendido desde el producto de condensación.

ES 2 308 361 T3

En una forma de realización preferida, en la fórmula (A) para los silanos fluorados, en el caso de que $X = O-C_nH_{2n+1}$, n representa un número entero de 1 a 4.

En una forma preferida de realización R_F representa un radical perfluoroalquilo con 1 a 24, en particular con 2 a 16 y especialmente con 3 a 6 átomos de carbono.

En otra forma preferida de realización adicional, R_F representa un radical de la fórmula (1)



en la que R_F' significa un grupo perfluoroalquilo con 1 a 16, en particular con 2 a 6 átomos de carbono, y b significa un número entero de 1 a 12.

En otra forma preferida de realización adicional, R_F representa un radical de la fórmula (2)



en la que d representa un número entero de 1 a 12.

Los alcoholes de la fórmula (B)



se pueden seleccionar entre los conjuntos siguientes: alcanodíoles, alcanotríoles, alcanotetraoles, hidratos de carbono, hidratos de carbono reducidos a la forma de polioles, oligo(alquilenglicoles), poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles), poli-(butilenglicoles), copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, poligliceroles;

compuestos oxietilados y propoxilados de alcanodíoles, alcanotríoles, alcanotetraoles, hidratos de carbono, polioles obtenidos a partir de hidratos de carbono reducidos y de poligliceroles;

amino-alcoholes, poliglicol-aminas, compuestos oxietilados y propoxilados de amino-alcoholes y de poliglicol-aminas.

De manera preferida se emplean éter-alcoholes divalentes, tales como di(etilenglicol), tri(etilenglicol), tetra(etilenglicol) y poliglicoles con una masa molecular media comprendida entre 200 g/mol y 1.000 g/mol.

El radical orgánico R comprende de manera preferida de 1 a 50, en particular de 2 a 30 átomos de carbono.

Los productos de condensación conformes al invento, aparte de los dos partícipes en la reacción (A) y (B), pueden contener otros partícipes adicionales en la reacción (C). El o los otros partícipes adicionales en la reacción (C) se selecciona(n) entre el conjunto formado por agua, alquil-poliglicoles o silanos de la fórmula



X = Cl o alcoxi, en particular metoxi o etoxi,

R' = alquilo, en particular metilo, o

alquenilo, en particular vinilo, o H.

En este caso, los partícipes en la reacción (A), (B) y uno o varios compuestos según (C) se condensan o poli-condensan en común mediando desprendimiento de HX. Sobre la estructura y las propiedades de estos productos de condensación se puede influir mediante la elección de (A), (B) y (C), del número de los grupos reactivos existentes en (B) y (C), de la relación cuantitativa de (A), (B) y (C), del orden de sucesión de las adiciones (A), (B) y (C), y del modo de realizar la dosificación y la mezcla, así como del grado de la separación del HX desprendido desde el producto de condensación. Unos alcoholes monovalentes tales como alquil-poliglicoles disminuyen la masa molecular media y el grado de reticulación, y unos compuestos con 3 ó 4 grupos funcionales tales como $R'SiX_3$ o SiX_4 la aumentan.

Las relaciones cuantitativas de (A), (B) y eventualmente de (C) se pueden hacer variar dentro de amplios límites. En la mayor parte de los casos, (C) se emplea en unas proporciones cuantitativas menores que las de (A) o (B). La reacción de condensación o respectivamente de policondensación se efectúa mediando una buena mezcla a fondo, a unas temperaturas, en las cuales los productos de condensación resultantes son líquidos. Por regla general,

las temperaturas de reacción, en el caso de que $X = Cl$, están situadas entre 50°C y 200°C, y en el caso de que $X = OC_nH_{2n+1}$ y $n = 1, 2, 3$ ó 4 , están situadas entre 100°C y 250°C. Son posibles también unas temperaturas más altas, cuando el intervalo de fusión o la viscosidad del producto de condensación las necesitan. La reacción se puede llevar a cabo bajo una sobrepresión, a la presión normal o bajo a una presión disminuida. En el caso de que $X = Cl$ se prefieren la presión normal y en particular una presión disminuida, con el fin de eliminar con rapidez el HCl gaseoso resultante desde la mezcla de reacción. El alcohol monovalente $C_nH_{2n+1}-OH$, resultante en el caso de que $X = O-C_nH_{2n+1}$ en el transcurso de la reacción de condensación se puede separar por destilación de una manera continua o intermitente, de una manera total o también solamente parcial, desde la mezcla de reacción. Dependiendo de (A), (B) y eventualmente de (C), del grado de condensación, de la distribución de masas moleculares y del grado de reticulación, los productos de condensación se presentan a la temperatura ambiente en una forma líquida, líquida viscosa, gelatinosa o sólida.

Los productos de condensación conformes al invento se utilizan de manera preferida en forma de una formulación diluida, por regla general líquida. En este caso puede tratarse de soluciones, emulsiones o suspensiones. Dependiendo de (A), (B) y eventualmente de (C), de la masa molecular y del grado de ramificación y reticulación, se pueden emplear diferentes agentes disolventes o dispersantes. Como agentes disolventes o dispersantes entran en cuestión por ejemplo agua o alcoholes. Entre los alcoholes se emplean de manera preferente los alcoholes de la fórmula (B), en el caso de que éstos sean líquidos a la temperatura ambiente, y alcoholes monovalentes alifáticos de cadena corta, de manera especialmente preferida isopropanol o etanol. La concentración de los productos de condensación en las formulaciones está situada por regla general entre 0,01% y 30%, con frecuencia de manera preferida entre 0,5% y 5%.

Junto al producto de condensación y a uno o varios agentes disolventes o dispersantes, las formulaciones pueden comprender además otros componentes adicionales tales como agentes tensioactivos neutros, aniónicos, catiónicos o anfóteros, ácidos, bases y alcoxi-silanos. Estos otros componentes adicionales influyen sobre la estabilidad en almacenamiento y la durabilidad de las formulaciones, de su viscosidad y de su comportamiento de corrimiento e igualación sobre superficies, así como sobre el modo en que se modifican las propiedades superficiales mediante la respectiva formulación. Como agentes tensioactivos se pueden emplear, por ejemplo, compuestos etoxilados de alcoholes, compuestos alcoxilados de alcoholes, polímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, óxidos de aminas, alquil-sulfatos, alquil-éter-sulfatos, alquilaril-éter-sulfatos, alcano-sulfonatos, olefina-sulfonatos, alquil-poliglicol-éter-fosfatos, compuestos cuaternarios de amonio o betaínas. Para el ajuste del valor del pH se pueden utilizar: ácidos inorgánicos tales como por ejemplo ácido sulfúrico, un hidrógeno-sulfato de metal alcalino; ácidos orgánicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico así como bases inorgánicas, tales como por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, un carbonato de metal alcalino, un hidrógeno-carbonato de metal alcalino, y bases orgánicas, tales como por ejemplo aminas o un acetato de metal alcalino. Como alcoxi-silanos se pueden añadir de manera preferida tetraalcoxi-silanos, en particular tetraetoxi-silanos, como componentes de la formulación.

Para la preparación de las formulaciones, los productos de condensación se disuelven o suspenden a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, por regla general por debajo de 100°C, en agentes disolventes o dispersantes, eventualmente mediando adición de otras sustancias coadyuvantes, y mediando agitación. Por sustancias coadyuvantes se han de entender en particular agentes tensioactivos neutros, aniónicos catiónicos o anfóteros, alcoxi-silanos tales como por ejemplo tetraetoxi-silano así como ácidos y bases.

Los productos de condensación conformes al invento y sus formulaciones se pueden aplicar sobre superficies a base, por ejemplo, de vidrios, materiales cerámicos materiales de construcción minerales, barnices, metales, materiales sintéticos, maderas, papeles o tejidos textiles. La condensación posterior y la formación de una capa superficial delgada, firmemente adherente, se efectúan a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, que, dependiendo del tipo de la superficie, pueden ser hasta de aproximadamente 300°C. También se pueden revestir con ellos unas pequeñas partículas en la región de tamaños de unos micrómetros (μm) o unos nanómetros (nm). Estos revestimientos superficiales confieren a las superficies aprestadas con ellos, dependiendo de las condiciones de aplicación, unas propiedades hidrófobas, oleófobas, repelentes de la suciedad y de los colores.

El invento se explica seguidamente todavía con mayor detalle con ayuda de Ejemplos.

Ejemplo 1

118,3 g (0,788 moles) de tri(etilenglicol) con un contenido de agua situado por debajo de 0,1%, se dispusieron previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 250 ml, equipado con un pez agitador magnético, un termómetro, un embudo de goteo con un tubo de inmersión, una conexión con nitrógeno, una conexión con vacío y un baño de aceite calentable, y se deshidrataron a 80°C y a aproximadamente 20 mbar mediando introducción de nitrógeno seco y mediando agitación. La introducción de nitrógeno se terminó después de esto y el contenido del matraz se calentó hasta 150°C. A 150°C y a una presión de 20 - 50 mbar se añadieron gota a gota con lentitud y de una manera continua a través del embudo de goteo, mediando intensa agitación, 31,7 g (0,0658 moles) del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-SiCl_3$ en el transcurso de 1,5 horas. El HCl gaseoso, resultante en este caso, se eliminó inmediatamente a través del sistema de vacío. Después de la adición gota a gota del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano, se introdujo con burbujeo nitrógeno seco todavía durante una hora a 150°C y a una presión de aproximadamente 50 mbar mediando agitación, en el producto de reacción líquido transparente y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. A la temperatura ambiente, el producto de reacción líquido transparente y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. A la temperatura ambiente, el producto de reacción líquido transparente y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. A la temperatura ambiente, el producto de reacción líquido transparente y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. La masa molecular, determinada mediante una GPC (cromatografía de penetrabilidad en gel) en THF (tetrahidrofurano) como

ES 2 308 361 T3

agente eluyente (patrón de masas moleculares: PEG), fue de aproximadamente 700 g/mol. Las resonancias magnéticas nucleares ^1H -RMN y ^{29}Si -RMN confirman la siguiente estructura del producto de reacción (componente principal): $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_3$ disuelto en tri(etilenglicol) en exceso.

5 Ejemplo 2

72,5 g (0,483 moles) de tri(etilenglicol) con un contenido de agua situado por debajo de 0,1%, se dispusieron previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 250 ml, equipado con un pez agitador magnético, un termómetro, un embudo de goteo con un tubo de inmersión, una conexión con nitrógeno, una conexión con vacío y un baño de aceite calentable, y se deshidrataron a 80 - 100°C a aproximadamente 20 mbar, mediando introducción de nitrógeno seco y mediando agitación. La introducción de nitrógeno se terminó después de ello y el contenido del matraz se calentó hasta 150°C. A 150°C y a una presión de 20 - 50 mbar se añadieron gota a gota con lentitud y de una manera continua a través del embudo de goteo, mediando intensa agitación, 77,5 g (0,161 moles) del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano de la fórmula $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ en el transcurso de 2 horas. El HCl gaseoso resultante en este caso se eliminó inmediatamente a través del sistema de vacío. Después de la adición gota a gota del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano se introdujo con burbujeo nitrógeno seco todavía durante una hora a 150°C y a una presión de aproximadamente 50 mbar mediando agitación, en el producto de reacción líquido transparente, y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. A la temperatura ambiente, el producto de condensación era incoloro y líquido muy viscoso. El intervalo de masas moleculares determinado mediante una GPC en THF como agente eluyente (patrón de masas moleculares: PEG) estaba situado entre aproximadamente 700 y 30.000 g/mol. El producto final, de acuerdo con estos hallazgos de GPC y estos datos de RMN se presenta en forma de una mezcla de productos de condensación monómeros, oligómeros y polímeros, así como de pequeñas proporciones de tri(etilenglicol) libre.

25 Ejemplos 3 a 7

El Ejemplo 1 se repitió con otros alcoholes distintos y con otras cantidades empleadas distintas. Las condiciones de reacción y el modo de proceder en los Ejemplos 3 - 7 correspondían a las o a el del Ejemplo 1.

Ejemplo	se dispusieron previamente	se añadieron gota a gota	Aspecto del producto de condensación a 20°C	El intervalo de masas moleculares según una GPC en THF (patrón de masas moleculares: PEG)
3	97,5 g (0,325 moles) de poli(etilenglicol) 300	52,5 (0,109 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$	Incoloro, líquido muy viscoso	600 - 26.000 g/mol
4	118,2 g (0,394 moles) de poli(etilenglicol) 300	31,8 g (0,0660 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$	Incoloro, líquido muy viscoso	600 - 7.000 g/mol
5	132,2 g (0,441 moles) de poli(etilenglicol) 300	17,8 g (0,0370 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$	Incoloro, líquido	700 - 2.800 g/mol
6	107,0 g (0,260 moles) de poli(etilenglicol) 400	43,0 g (0,0893 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$	Incoloro, líquido muy viscoso	1300-25.000 g/mol
7	136,3 g (0,341 moles) de poli(etilenglicol) 400	13,7 g (0,0285 moles) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$	Incoloro, líquido muy viscoso	700 - 3.700 g/mol

45 Ejemplo 8

105,5 g (0,264 moles) de poli(etilenglicol) 400 y 1,6 g (0,89 moles) de agua se dispusieron previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 250 ml, equipado con un pez agitador magnético, un termómetro, un embudo de goteo con un tubo de inmersión, una conexión con nitrógeno, una conexión con vacío y un baño de aceite calentable. A 150°C y a una presión de aproximadamente 50 mbar se añadieron gota a gota con lentitud y de manera continua a través del embudo de goteo, mediando intensa agitación, 42,9 g (0,0891 moles) del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano de la fórmula $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ en el transcurso de 2 horas. El HCl gaseoso resultante en este caso se eliminó inmediatamente a través del sistema de vacío. Después de la adición gota a gota del perfluoro-hexil-etil-triclorosilano, se introdujo con burbujeo nitrógeno seco todavía durante una hora a 150°C y a una presión de aproximadamente 50 mbar, mediando agitación, en el producto de reacción líquido transparente y se expulsaron las cantidades residuales de HCl. A la temperatura ambiente, el producto de condensación era incoloro y líquido muy viscoso. El intervalo de masas moleculares determinado mediante una GPC en THF como agente eluyente (patrón de masas moleculares: PEG) estaba situado entre aproximadamente 900 y 23.000 g/mol. El producto final, de acuerdo con estos hallazgos de GPC y estos datos de RMN se presenta en forma de una mezcla de productos de condensación monómeros, oligómeros y polímeros.

Ejemplo 9

170,2 g (0,288 moles) del perfluoro-alquil-trietoxi-silano 612 de la fórmula $\text{F(CF}_2\text{-CF}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-C}_2\text{H}_5)_3$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7$) y 129,8 g (0,865 moles) de tri(etilenglicol) con un contenido situado por debajo de 0,1% se dispusieron previamente en común dentro de un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 500 ml, que estaba equipado con un agitador de paletas de PTFE (= poli(tetrafluoroetileno)), 3 termómetros para la medición

ES 2 308 361 T3

de las temperaturas interna, de transición y del aceite, un puente de destilación con un colector previo graduado, una conexión con nitrógeno y un baño de aceite calentable. La mezcla de reacción, que al comienzo era bifásica, fue cubierta con nitrógeno y calentada a 190°C a la presión normal mediando agitación. La temperatura de reacción fue aumentada lentamente desde 190°C hasta 220°C. Después de una separación por destilación de un equivalente molar de etanol (13 g) y después de una separación por destilación de dos equivalentes molares de etanol (26 g), se sacaron en cada caso muestras del producto de condensación líquido, que entretanto se había vuelto monofásico, desde el matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 500 ml (muestras 1 y 2). Hacia el final de la reacción ya no pasó por destilación nada más de etanol. En total se agitó durante 7,3 horas a 190-220°C (muestra final).

	Aspecto a 20°C	Intervalo de masas moleculares según una GPC en THF (patrón de masas moleculares: PEG)
Muestra 1	líquido, amarillo pálido	300 – 3.200 g/mol
Muestra 2	líquido, medianamente viscoso, amarillo	300 – 4.700 g/mol
Muestra final	líquido muy viscoso, amarillo	300 – 12.000 g/mol

De acuerdo con los hallazgos de RMN, se presentan, entre otros, unos compuestos monómeros de la fórmula $F(CF_2-CF_2)_n-CH_2-CH_2-Si(O-C_2H_5)_{3-m}[O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH]_m$, $m = 0, 1, 2$ y 3 . La proporción de los compuestos con $m = 3$ y también la proporción de los productos de condensación oligómeros y polímeros crece en la serie de muestra 1 → muestra 2 → muestra final. La muestra 1, la muestra 2 y la muestra final son solubles por ejemplo en isopropanol, acetona o tetrahidrofurano.

Ejemplo 10

El Ejemplo 9 se repitió con glicerol en vez de tri(etilenglicol). Se emplearon 204,4 g (0,346 moles) del perfluoroalquil-etil-trietoxi-silano 612 de la fórmula $F(CF_2-CF_2)_n-CH_2-CH_2-Si(O-C_2H_5)_3$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7$) y 95,6 g (1,04 moles) de glicerol. La temperatura de reacción fue de 190°C y el tiempo total de reacción fue de 6 horas (muestra final)

	Aspecto a 20°C	Intervalo de masas moleculares según una GPC en THF (patrón de masas moleculares: PEG)
Muestra 1 (después de haber separado por destilación 16 g de etanol)	líquido, bifásico, casi incoloro,	300 – 3.200 g/mol*
Muestra 2 (después de haber separado por destilación 32 g de etanol)	sólido, ceroso, blanco	600 – 3.200 g/mol*
Muestra final	sólido, ceroso, blanco	800 – 3.200 g/mol*

* Se determinó solamente la fase que era soluble en THF. Sobre todo, la muestra final se disolvió solamente de modo parcial en THF. El límite superior de las masas moleculares está situado probablemente en un valor manifiestamente más alto

Ejemplo 11

31,5 g (0,0617 moles) del perfluoro-hexil-etil-trietoxi-silano de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-Si(O-C_2H_5)_3$, 255,7 g (0,639 moles) de poli(etilenglicol) 400 y 12,8 g (0,0615 moles) de tetraetoxi-silano de la fórmula $Si(O-C_2H_5)_4$ se dispusieron previamente en común en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 500 ml, que estaba equipado con un agitador de paletas de PTFE, 3 termómetros para la medición de las temperaturas interna, de transición y del aceite, un puente de destilación con un colector previo graduado, una conexión con nitrógeno y un baño de aceite calentable. La mezcla de reacción fue cubierta con nitrógeno y calentada a 170°C mediando agitación a la presión normal. El etanol que se liberaba se separó por destilación. La temperatura de reacción se aumentó gradualmente hasta 200°C. Después de 6,25 horas, la reacción se interrumpió.

ES 2 308 361 T3

El producto final era amarillento y a 20°C líquido y medianamente viscoso. El intervalo de masas moleculares, determinado mediante una GPC en THF como agente eluyente (patrón de masas moleculares: PEG) estaba situado entre aproximadamente 900 y 20.000 g/mol. Disolventes apropiados eran isopropanol, agua, acetona, THF o poli(etilenglicoles).

Ejemplo 12

218,9 g (0,429 moles) del perfluoro-hexil-etil-trietoxi-silano de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-Si(O-C_2H_5)_3$ y 81,1 g (1,33 moles) de etanolamina de la fórmula $HO-CH_2-CH_2-NH_2$ se dispusieron previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 500 ml, que estaba equipado con un agitador de paletas de PTFE, 3 termómetros para la medición de las temperaturas interna, de transición y del aceite, un puente de destilación con un refrigerante ascendente calentable (a 80°C), un refrigerante descendente y un colector previo graduado, una conexión con nitrógeno y un hongo de calefacción con relevadores. La mezcla de reacción fue cubierta con nitrógeno y calentada a 120°C a la presión normal mediando agitación. El etanol que se había liberado se separó por destilación. La temperatura de reacción se aumentó gradualmente hasta 200°C. Después de 6,75 horas, la reacción se interrumpió.

El producto final con el componente principal de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-Si(O-CH_2-CH_2-NH_2)_3$ (según 1H -RMN y ^{29}Si -RMN) era amarillento y a 20°C líquido y medianamente viscoso. El compuesto se disolvía por ejemplo en isopropanol, tetrahidrofurano o cloroformo.

Ejemplo 13

183,1 g (0,359 moles) del perfluoro-hexil-etil-trietoxi-silano de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-Si(O-C_2H_5)_3$ y 116,9 g (1,11 moles) de 2-(2-amino-etoxi)-etanol de la fórmula $H(O-CH_2-CH_2)_2-NH_2$ se dispusieron previamente en un matraz de fondo redondo de vidrio con una capacidad de 500 ml, que estaba equipado con un agitador de paletas de PTFE, 3 termómetros para la medición de las temperaturas interna, de transición y del aceite, un puente de destilación con un refrigerante ascendente calentable (a 80°C), un refrigerante descendente y un colector previo graduado, una conexión con nitrógeno y un hongo de calefacción con relevadores. La mezcla de reacción fue cubierta con nitrógeno y calentada a 125°C a la presión normal mediando agitación. El etanol que se había liberado se separó por destilación. La temperatura de reacción se aumentó gradualmente hasta 200°C. Después de 7 horas la reacción se interrumpió.

El producto final con el componente principal de la fórmula $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-Si[(O-CH_2-CH_2)_2-NH_2]_3$ (según 1H -RMN y ^{29}Si -RMN) era de color amarillento y a 20°C líquido y medianamente viscoso. El compuesto se disolvía por ejemplo en isopropanol, tetrahidrofurano o cloroformo.

Ejemplo 14

En la siguiente Tabla se exponen unas formulaciones que se habían obtenido por mezclado de los productos de condensación conformes al invento de los Ejemplos 1 a 13 con agentes disolventes, dispersantes y otros materiales aditivos tales como por ejemplo agentes tensioactivos o adiciones con el fin de ajustar el valor del pH.

En todos los Ejemplos de formulación expuestos, se emplearon 1,5 g del producto de condensación conforme al invento y se mezclaron con los materiales aditivos mediando agitación o sacudimiento.

(Tabla pasa a página siguiente)

Formulación Nº	Producto de condensación del Ejemplo nº	Material aditivo/cantidad del material aditivo
1	1	agua/48,5 g
2	1	agua/48,45 g Genaminox LA®/0,05 g
3	1	isopropanol/48,5 g
4	2	isopropanol/48,35 g ácido sulfúrico concentrado/0,15 g
5	2	isopropanol/45,85 g tetraetoxi-silano/2,5 g ácido sulfúrico concentrado/0,15 g
6	2	tri(etilenglicol)/ 48,5 g
7	3	poli(etilenglicol) 300/48,5 g
8	4	agua/48,45 g Genaminox LA®/0,05 g
9	8	agua/48,5 g
10	8	agua/48,45 g Genaminox LA®/0,05 g
11	8	isopropanol/48,5 g
12	9/muestra 1	isopropanol/48,5 g
13	9/muestra 2	isopropanol/48,5 g
14	9/muestra final	agua/48,5 g
15	9/muestra final	agua/48,45 g Genapol LRO flüssig® /0,05 g
16	10/muestra 2	isopropanol/45,85 g tetraetoxi-silano/2,5 g ácido sulfúrico concentrado/0,15 g
17	10/muestra final	isopropanol/48,5 g
18	11	agua/48,45 g Genaminox LA®/0,05 g
19	12	isopropanol/48,5g
20	12	isopropanol/48,35 g ácido acético concentrado/0,15 g
21	13	isopropanol/48,5 g
22	13	isopropanol/48,35 g ácido acético concentrado/0,15 g

Genaminox LA® : óxido de lauril-dimetil-amina (al 30 % en agua)

Genapol LRO flüssig® : alquil C_{12/14}-diglicol-éter-sulfato, sal de Na (al 27 % en agua).

Las formulaciones n°s 1 a 22 se aplicaron con un paño de poliamida sobre un portaobjetos de vidrio, previamente limpiado con isopropanol, mediante restriegue. Después de un día a la temperatura ambiente, las superficies de vidrio revestidas con las formulaciones se compararon con una superficie de vidrio no revestida en cuanto a su comportamiento frente a las gotas de agua. La forma esférica y alta de las gotas de agua y el comportamiento mejorado de salida fluyente mostraron que las Formulaciones 1 a 22 habían conferido a las superficies de vidrio unas propiedades hidrófobas reforzadas.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos, que se pueden preparar mediante la reacción de silanos fluorados (A)



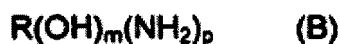
en la que

R_F significa un radical alquilo perfluorado o parcialmente fluorado,

X significa Cl ó $\text{O-C}_n\text{H}_{2n+1}$ y

n significa un número entero de 1 a 20

con uno o varios alcoholes de la fórmula (B)



en la que

R representa un radical orgánico que se compone de C, H y O, y

para m y p se realiza o bien

a) $m \geq 2$ y $p = 0$, o

b) $m \geq 1$ y $p \geq 1$.

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los cuales R_F representa un radical de la fórmula (1)



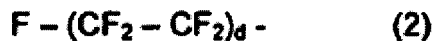
en la que

R_F' significa un grupo perfluoroalquilo con 1 a 16 átomos de carbono y

b significa un numero entero de 1 a 12.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los cuales

R_F representa un radical de la fórmula (2)



y en la que d representa un número entero de 1 a 12.

4. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en los cuales los alcoholes de la fórmula (B) se seleccionan entre los conjuntos que se componen de alcanodiolos, alcanotrioles, alcanotetraoles, hidratos de carbono, hidratos de carbono reducidos a la forma de polioles, oligo(alquilenglicoles), poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles), poli(butilenglicoles), copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, poligliceroles; compuestos oxietilados y propoxilados de alcanodiolos, alcanotrioles, alcanotetraoles, hidratos de carbono, polioles a base de hidratos de carbono reducidos y de poligliceroles; aminoalcoholes, poliglicol-aminas, compuestos oxietilados y propoxilados de aminoalcoholes y de poliglicol-aminas.

5. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en los cuales los alcoholes de la fórmula (B) se seleccionan entre el conjunto que se compone de di(etilenglicol), tri(etilenglicol), tetra(etilenglicol) y poliglicoles con una masa molecular media comprendida entre 200 g/mol y 1.000 g/mol.

6. Compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en los cuales junto a los dos partícipes en la reacción (A) y (B) se condensan o policondensan en común uno o varios otros partícipes en la reacción (C) adicionales, tomándose el o los partícipes en la reacción (C) entre el conjunto que se compone de agua, alquil-poliglicoles, silanos de las fórmulas SiX_4 , $\text{R}'\text{SiX}_3$, $\text{R}'_2\text{SiX}_2$, $\text{R}'_3\text{SiX}$ con

ES 2 308 361 T3

X = Cl o alcoxi.

R' = alquilo, alquenilo, o H.

5 7. Formulaciones, que contienen por lo menos uno de los compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, y uno o varios componentes adicionales seleccionados entre los conjuntos formados por

(a) disolventes, en particular alcoholes, de manera especialmente preferida isopropanol,

10 (b) agua,

(c) agentes tensioactivos neutros, aniónicos, catiónicos o anfóteros,

15 (d) alcoxi-silanos, en particular tetraetoxi-silano,

(e) ácidos, y

(f) bases.

20 8. Utilización de los compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, para la modificación de las propiedades de superficies y de pequeñas partículas.

9. Utilización de los compuestos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, para la hidrofugación y oleofugación de superficies a base de vidrios, materiales cerámicos, materiales de construcción minerales, barnices,
25 metales, materiales sintéticos, maderas, papeles o tejidos textiles así como de pequeñas partículas.

30

35

40

45

50

55

60

65