



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 277 985**

⑮ Int. Cl.:

C08K 5/54 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

C03C 25/30 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02100649 .9**

⑯ Fecha de presentación : **03.06.2002**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1369453**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

⑭ Título: **Composición de oligómero de fluoro-silano.**

⑬ Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M General Offices St. Paul, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

⑭ Inventor/es: **Dams, Rudi**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

⑭ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 277 985 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de oligómero de fluoro-silano.

5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición fluoroquímica que comprende: (a) un oligómero fluoroquímico que comprende uno o más grupos capaces de experimentar una reacción de policondensación y (b) un compuesto no fluorado que presenta grupos capaces de policondensación. La invención también se refiere a composiciones que comprenden un condensado parcial o sustancialmente total de los componentes (a) y (b). La invención se refiere además a un método de tratamiento de un substrato con cualquiera de estas composiciones, que pueden hacer al substrato repelente al aceite y/o al agua. El substrato puede de ese modo también hacerse más fácil de limpiar y en general será más resistente a las manchas.

15 **2. Antecedentes de la invención**

En el pasado, se han hecho diversos esfuerzos para proporcionar propiedades repelentes a un substrato. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.687.707 (=patente europea EP-A-0 166 363) se describe un material transparente de baja reflectancia con propiedades contra la suciedad, que comprende un substrato transparente con un recubrimiento que comprende una capa fina de un producto de condensación de un compuesto de silicio que contiene flúor, con una cadena carbonada polifluorada o perfluorada.

La patente internacional WO 99/03941 se refiere a un material de recubrimiento que comprende condensados de al menos un compuesto (A) de la fórmula general $R_a M Z_b$ ($a = 0$ a 3 ; $b = 1$ a 4 ; $a + b = 3,4$) y al menos un compuesto (B) de la fórmula general $R'_x M Z'_y$ ($x = 1$ a 3 ; $y = 1$ a 3 ; $x + y = 3,4$), en la que R es un grupo orgánico no hidrolizable, M es un elemento seleccionado de los grupos principales III a V o de los subgrupos II a IV de la tabla periódica de los elementos, Z es un grupo hidrolizable y al menos un R' contiene una estructura de perfluoropolíéter separada de M por al menos dos átomos y al menos un R no es igual a al menos un R' . La composición se usa para proporcionar a substratos, tales como polímeros porosos, propiedades oleofobas.

La patente de EE.UU. 5.739.369 (=patente europea EP-A-0 738 771) se refiere a un agente de tratamiento superficial soluble en agua que comprende el producto de reacción de (A) un alcoxisilano que contiene el grupo fluoroalquilo con (B) un alcoxisilano que contiene grupo amino y opcionalmente además con (C) un alcoxisilano que contiene el grupo alquilo. El agente se diluye con agua para formar una disolución para el tratamiento de vidrio y otros substratos para conferirles propiedades, tales como repelencia al agua.

La patente de EE.UU. A-5.919.886 se refiere a un compuesto de organosilicio que contiene flúor útil para la obtención de elastómeros y a composiciones de silicio que se pueden curar a temperatura ambiente, que contienen el mismo compuesto.

40 En la patente de EE.UU. 5.306.758 (=patente europea EP-A-0 433 070) se describen composiciones que se pueden reticular, que se pueden curar, basadas en fluorocarbonos y recubrimientos preparados a partir de ellas, que se pueden usar para formar forros desprendibles de baja energía superficial.

45 La patente de EE.UU. 5.922.787 (=patente europea EP-0 797 111) y la patente europea EP 337 474 se refieren a una composición que contiene un compuesto de alcoxisilano con un grupo perfluoropolíéter. La composición se puede usar para formar una película antiincrustante.

50 La patente europea EP 222 157 describe un copolímero de fluoroolefina que contiene grupo sililo hidrolizable que se obtiene por polimerización de una mezcla monomérica que comprende una fluoroolefina tal como tetrafluoroetileno y similares en presencia de un compuesto que contiene grupo sililo hidrolizable. El copolímero se disuelve en un disolvente orgánico y se añade un catalizador de curado para obtener una composición de resina curable a baja temperatura. Se desea la composición para uso como pintura para aparatos domésticos, para edificios, baldosas y metales recubiertos previamente.

55 En la patente de EE.UU. 5.527.931 se describe un producto de condensación de: (i) un oligómero fluoroquímico con un grupo hidrófilo tales como grupos ácido carboxílico y un grupo sililo hidrolizable y (ii) un alcoxisilano. El producto de condensación se usa para hacer un substrato poroso más fácil de limpiar y para hacerlo repelente al agua y al aceite.

60 En la patente internacional WO 96/16630 se describen productos de condensación de un alcoxisilano y un polímero procedente de la polimerización de un monómero que contiene grupo sililo hidrolizable, ácido acrílico y monómero fluorado para uso en aplicaciones dentales para reducir la adhesión de las bacterias y las sustancias proteínicas.

65 A pesar de las muchas composiciones fluoroquímicas conocidas para proporcionar propiedades de repelencia a un substrato, continúa existiendo un deseo de encontrar más composiciones que puedan hacer mejorar las propiedades iniciales de repelencia y/o hacer mejorar la durabilidad, es decir, las propiedades de repelencia mucho más tiempo incluso en condiciones abrasivas.

De acuerdo con esto, es deseable proporcionar una composición de recubrimiento que pueda proporcionar sobre un substrato un recubrimiento repelente al agua, al aceite y/o a las manchas sumamente duradero. En particular, es deseable proporcionar un recubrimiento duradero en el que las propiedades repelentes iniciales se mantengan sustancialmente, incluso bajo condiciones de abrasión. Además, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar y usar

5 preferiblemente de una manera inocua para el medio ambiente y se pueden producir de una manera fiable, conveniente y económica. Adicionalmente, los recubrimientos presentan deseablemente una buena durabilidad frente a la exposición a la luz ultravioleta, es decir, las propiedades de repelencia no se degradan sustancialmente en la exposición a la luz ultravioleta. Además, es deseable para obtener recubrimientos ópticamente claros en particular cuando se tienen que tratar substratos transparentes tales como el vidrio, con las composiciones.

10

3. Compendio de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición fluoroquímica que comprende:

15 (a) uno o más oligómeros fluoroquímicos procedentes de una polimerización por radicales libres de uno o más monómeros fluorados y opcionalmente uno o más monómeros no fluorados en presencia de un agente de transferencia de cadena, estando dicho oligómero fluoroquímico sin grupos ácidos y comprendiendo uno o más grupos de la fórmula:

20



25 en la que M^1 se selecciona del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, R representa un grupo no hidrolizable, Y representa un grupo hidrolizable, q es 0, 1 ó 2, p iguala a la valencia de M^1 y es 3 ó 4 y $p-q-1$ es al menos 1;

30

- (b) uno o más compuestos no fluorados de un elemento M^2 seleccionado del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn y con al menos dos grupos hidrolizables por molécula en una cantidad suficiente para formar un producto de policondensación en la reacción con dicho oligómero fluoroquímico (a);
- (c) agua y
- (d) un disolvente orgánico en una cantidad suficiente para disolver y/o dispersar los componentes (a), (b) y (c).

35

En un aspecto más, la presente invención proporciona una composición que comprende un producto de condensación obtenible después de una reacción de condensación sustancialmente completa de dichos uno o más oligómeros fluoroquímicos y dichos uno o más compuestos no fluorados. Por la terminología “reacción de condensación sustancialmente terminada” se entiende que la reacción bien ha terminado o al menos el 80% de los grupos hidrolizables en la mezcla ha desaparecido, preferiblemente al menos 90%. La terminación de la reacción se puede controlar mediante el uso de espectroscopía infrarroja y RMN de C¹³.

40

En un aspecto más, la presente invención proporciona una composición que comprende un producto de condensación obtenible después de una reacción de condensación parcial de dichos uno o más oligómeros fluoroquímicos y dichos uno o más compuestos no fluorados. Por “condensación parcial” y “condensado parcial” en relación con la presente invención se quiere decir que algunos de los grupos hidrolizables en la mezcla han reaccionado aunque dejando una cantidad sustancial de grupos hidrolizables disponibles para una reacción de condensación. Típicamente, un condensado parcial quiere decir que al menos 20%, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 50% de los grupos hidrolizables aún están disponibles para reacción de condensación además.

50

En otro aspecto más, la presente invención también proporciona un método para tratar un substrato, que comprende la etapa de aplicar a al menos una porción de la superficie del substrato, las composiciones como se definió anteriormente. Las composiciones fluoroquímicas de la presente invención se pueden usar para tratar substratos y son capaces de hacer dichos substratos repelentes al aceite y al agua y/o proporcionar a los mismos repelencia a las manchas.

55

Las composiciones generalmente son eficaces a niveles bajos de aplicación y tienen buena durabilidad. Las composiciones son útiles en particular para hacer a los substratos tales como: cerámica, vidrio, acero inox., acero cromado, madera, tejido y cuero, repelentes al agua y/o al aceite.

60

La terminología “grupo hidrolizable” en relación con la presente invención se refiere a un grupo que bien es capaz directamente de experimentar reacciones de condensación bajo condiciones apropiadas o que puede hidrolizarse bajo condiciones apropiadas, dando así un compuesto, que puede experimentar reacciones de condensación. Las condiciones apropiadas incluyen condiciones acuosas ácidas o básicas, opcionalmente en presencia de otro catalizador de condensación, tales como compuestos de Sn.

65

De acuerdo con esto, la terminología “grupo no hidrolizable” como se usa en la presente invención se refiere a un grupo no capaz de bien experimentar reacciones de condensación directamente en condiciones apropiadas o de hidrolizarse en las condiciones enumeradas anteriormente para hidrolizar grupos hidrolizables.

4. Descripción detallada de la invención

El componente (a) comprende al menos uno o más oligómeros fluoroquímicos que comprende uno o más grupos de la fórmula:

5



en la que M^1 se selecciona del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, R representa un grupo no hidrolizable, Y representa un grupo hidrolizable, q es 0, 1 ó 2, p es 2, 3 ó 4 dependiendo de la valencia de M^1 y p-q-1 es al menos 1.

Los grupos hidrolizables Y pueden ser el mismo o diferentes y son capaces en general de hidrolizarse en condiciones apropiadas, por ejemplo en condiciones acuosas ácidas o básicas, de manera que el oligómero fluoroquímico pueda participar en reacciones de condensación. Preferiblemente, los grupos hidrolizables tras la hidrólisis dan grupos que pueden experimentar reacciones de condensación, tales como grupos silanol.

Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen: halógenos, tales como cloro, bromo, yodo o flúor, grupos alcoxi -OR' (en los que R' representa un grupo alquilo inferior, que contiene preferiblemente 1 a 6, más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y que opcionalmente se pueden sustituir por uno o más átomos de halógeno), grupos aciloxi -O(CO)-R'' (en la que R'' representa un grupo alquilo inferior, preferiblemente que contenga 1 a 6, más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y que opcionalmente se puede sustituir por uno o más átomos de halógeno), grupos ariloxi -OR''' (en la que R''' representa un resto arilo, que contenga preferiblemente 6 a 12, que contenga más preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, que opcionalmente pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de halógenos y grupos alquilo C₁-C₄ que opcionalmente se pueden sustituir por uno o más átomos de halógeno). En la fórmula anterior R', R'', y R''' pueden incluir estructuras lineales, ramificadas y/o cíclicas.

Los grupos OR' hidrolizables adecuados también incluyen grupos polioxialquíleno. Una unidad de oxialquíleno en el grupo poli(oxialquíleno) presenta preferiblemente 2 ó 3 átomos de carbono, tales como: -OCH₂-CH₂-, -OCH₂-CH₂-CH₂- y -OCH(CH₃)CH₂- . Las unidades oxialquíleno en el grupo poli(oxialquíleno) pueden ser las mismas, como en poli(oxietíleno) o estar presentes como una mezcla, como en unidades de oxietíleno y oxipropileno de cadena lineal o ramificada o distribuidos aleatoriamente o como en una cadena lineal de bloques de unidades de oxietíleno y bloques de unidades de oxipropileno. Los grupos poli(oxialquíleno) preferidos en particular son polioxietíleno y alcoxipolioxietílenos que presentan un peso molecular hasta aproximadamente 15.000. El número de unidades de oxialquíleno en un poli(oxialquíleno) está entre 2 y 120, preferiblemente entre 2 y 40, más preferiblemente entre 2 y 10.

Los ejemplos específicos de grupos hidrolizables incluyen grupo metoxi, etoxi y propoxi, cloro, grupo acetoxi y polioxietíleno. Los grupos hidrolizables preferidos en particular incluyen grupos alcoxi C₁-C₄, tales como grupos metoxi y etoxi y grupos poli(oxialquíleno), tales como monometil éter de trietilenglicol.

Los ejemplos de monómeros fluorados para la preparación del oligómero fluoroquímico incluyen los que se pueden representar por la fórmula general:

45



en la que R_f representa un grupo alifático fluorado con al menos 3 átomos de carbono o un grupo poliéster fluorado, X representa un grupo de enlace divalente orgánico y E representa grupo etilénicamente insaturado. El grupo E etilénicamente insaturado puede ser fluorado o no fluorado.

El grupo R_f fluoroalifático en el monómero fluorado puede ser un radical alifático fluorado, estable, inerte, preferiblemente saturado, no polar, monovalente. Puede ser de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico o combinaciones de los mismos. Puede contener heteroátomos tales como: oxígeno, azufre divalente o hexavalente o nitrógeno. R_f es preferiblemente un radical completamente fluorado pero pueden estar presentes átomos de hidrógeno o cloro como sustituyentes si no está presente más de un átomo de cualquiera por cada dos átomos de carbono. El radical R_f presenta al menos 3 y hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 14, especialmente 4 a 10 átomos de carbono y preferiblemente contiene aproximadamente 40% a aproximadamente 80% de flúor en peso, más preferiblemente aproximadamente 50% a aproximadamente 79% de flúor en peso. La porción terminal del radical R_f es un resto perfluorado, que contendrá preferiblemente al menos 7 átomos de flúor, por ej., CF₃CF₂CF₂-, (CF₃)₂CF-, F₅SCF₂-. Los radicales R_f preferidos están completamente o sustancialmente fluorados y son preferiblemente los radicales alifáticos perfluorados de la fórmula C_nF_{2n+1}- donde n es 3 a 18, particularmente 4 a 10. Los compuestos en los que el radical R_f es un C₄F₉- son en general más inocuos con el medio ambiente que los compuestos donde el radical R_f consiste en un grupo perfluorado con más átomos de carbono. Sorprendentemente, a pesar del grupo perfluorado C₄ corto, los compuestos oligómeros fluoroquímicos preparados con los mismos son altamente eficaces.

El grupo R_f también puede ser un grupo perfluoropolíster. El grupo R_f de perfluoropolíster puede incluir estructuras lineales, ramificadas y/o cíclicas, que pueden estar saturadas o insaturadas y sustituidas con uno o más átomos

de oxígeno. Es preferiblemente un grupo perfluorado (es decir, todos los enlaces C-H están sustituidos por enlaces C-F). Más preferiblemente, incluye unidades repetitivas perfluoradas seleccionadas del grupo de: -(C_nF_{2n})-, -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z))-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)- y combinaciones de las mismas. En estas unidades repetitivas Z es un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroalquilo sustituido de oxígeno, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalcoxi sustituido de oxígeno, todos los cuales pueden ser lineales, ramificados o cílicos y preferiblemente presentan aproximadamente 1 a aproximadamente 9 átomos de carbono y 0 a aproximadamente 4 átomos de oxígeno. Los grupos terminales pueden ser (C_nF_{2n+1})-, (C_nF_{2n+1}O)- o (X'C_nF_{2n}O)-, en la que X' es H, Cl o Br, por ejemplo. Preferiblemente, estos grupos terminales son perfluorados. En estas unidades repetitivas o grupos terminales, n es 1 o más y preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 4. Las estructuras promedio aproximadas preferidas en particular para un grupo perfluoropolíéter incluyen: C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)- y CF₃O(C₂F₄O)_pCF₂- en la que un valor medio para p es 1 a aproximadamente 50. Cuando se sintetizan, estos compuestos incluyen típicamente una mezcla de polímeros. La estructura promedio aproximada es el promedio aproximado de la mezcla de polímeros.

El grupo X de enlace en la fórmula anterior (II) une el grupo R_f políéter fluoroalifático o el fluorado al grupo E polimerizable por radicales libres y es en general un grupo de enlace orgánico no fluorado. El grupo de enlace puede ser un enlace químico, pero preferiblemente contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y opcionalmente puede contener grupos que contengan oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos. El grupo de enlace está preferiblemente sin grupos funcionales que interfieran sustancialmente con la oligomerización por radicales libres (por ej., dobles enlaces olefínicos polimerizables, tioles y otras funcionalidades conocidas por los expertos en la materia). Los ejemplos de grupos de enlace divalentes orgánicos adecuados incluyen:

*-COQ'-R¹-Q"-CO-,

*-COO-CH₂-CH(OH)-R¹-Q"-CO-,

*-L¹-Q"-CONH-L²-,

*-R¹-Q"-CO-

*- COQ'-R¹-, -R¹-,

*- COQ'-R¹-Q"-,

*- SO²NR^a-R¹-Q"-,

*- SO₂NR^a-R¹- y

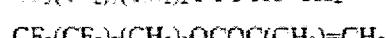
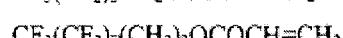
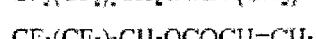
*-SO₂NR^a-R¹-Q"-CO-,

en las que Q' y Q" representan independientemente O o NR^a, R^a es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R¹ representa un grupo alquíleno lineal, cíclico o ramificado que puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos tales como O o N, L¹ y L² representan cada uno independientemente un grupo de enlace divalente, orgánico, no fluorado, incluyendo por ejemplo un grupo alquíleno, un grupo carbonilo, un grupo carbonamidoalquíleno y/o grupo carboxialquíleno e * indica la posición donde el grupo de enlace está unido al grupo R_f en la fórmula (II).

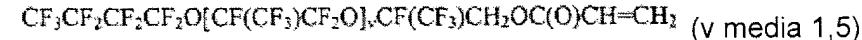
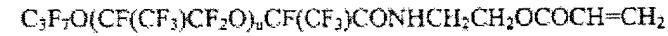
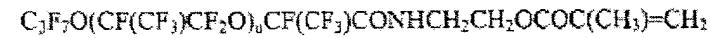
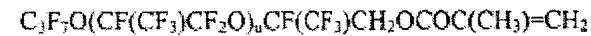
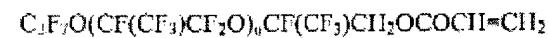
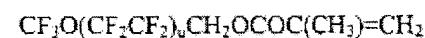
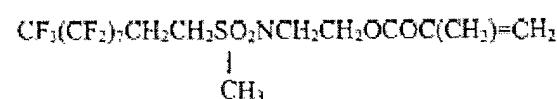
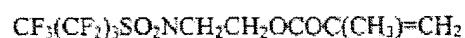
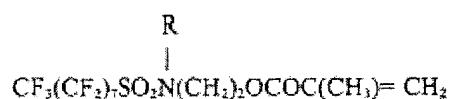
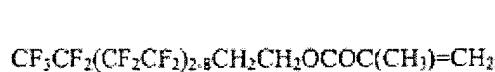
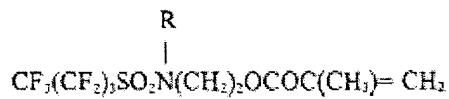
Se conocen los monómeros R_f-X-E fluoroquímicos como se describió anteriormente y los métodos para la preparación de los mismos y se describen, por ej., en la patente de EE.UU. N° 2.803.615. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen las clases generales de acrilatos, metacrilatos, éteres de vinilo y compuestos de alilo, fluoroquímicos, que contengan grupos sulfonamido fluorados, acrilatos o metacrilatos procedentes de alcoholes de telómero fluoroquímicos, acrilatos o metacrilatos procedentes de ácidos carboxílicos fluoroquímicos y acrilatos o metacrilatos de perfluoroalquilo como se describe en la patente europea EP-A-526 976.

Se describen perfluoropolíéteracrilatos o metacrilatos en la patente de EE.UU. N° 4.085.137.

Los ejemplos preferidos de monómeros fluoroquímicos incluyen:



ES 2 277 985 T3



en la que R representa metilo, etilo o n-butilo y u es aproximadamente 1 a 25.

En una realización preferida, el componente a) comprende un oligómero fluoroquímico que se puede representar por la fórmula general:



65 en la que A representa hidrógeno o el resto de una especie de iniciación, por ej. un compuesto orgánico con un radical y que procede de la descomposición de un iniciador de radicales libres o que procede de un agente de transferencia de cadena:

ES 2 277 985 T3

M^f representa unidades procedentes de uno o más monómeros fluorados como se describió anteriormente;

M^h representa unidades procedentes de uno o más monómeros no fluorados;

5 M^a representa unidades con un grupo sililo representado por la fórmula:



en la que cada uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable, como se definió anteriormente;

20 G es un grupo orgánico monovalente que comprende el resto de un agente de transferencia de cadena,

con la condición de que al menos una de las siguientes condiciones se cumpla: (a) G contiene un grupo sililo de la fórmula:



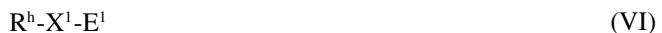
35 en la que Y^1 , Y^2 e Y^3 representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable y al menos uno de Y^1 , Y^2 e Y^3 representa un grupo hidrolizable o (b) r es al menos 1 y al menos uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa un grupo hidrolizable.

40 El número total de unidades representadas por la suma de n , m y r es en general al menos 2 y preferiblemente al menos 3 de manera que se haga el compuesto oligómero. El valor de n en el oligómero fluoroquímico está entre 1 y 100 y preferiblemente entre 2 y 20. Los valores de m y r están entre 0 y 100 y preferiblemente entre 1 y 30. De acuerdo con una realización preferida, el valor de m es menor que el de n y $n+m+r$ es al menos 2.

45 Los oligómeros fluoroquímicos presentan típicamente un peso molecular promedio entre 400 y 100.000, preferiblemente entre 600 y 20.000. El oligómero fluoroquímico contiene preferiblemente al menos 10% en moles (basado en los moles totales de unidades M^f , M^h y M^a) de grupos hidrolizables.

50 Se apreciará además por un experto en la materia que la preparación de oligómeros fluoroquímicos útiles en la presente invención da como resultado una mezcla de compuestos y de acuerdo con esto, se debería entender la fórmula general III como que representa una mezcla de compuestos según la cual los índices n , m y r en la fórmula III representan las cantidades molares de la unidad correspondiente en dicha mezcla. De acuerdo con esto, estará claro que n , m y r pueden ser valores fraccionarios.

55 Las unidades M^h del oligómero fluoroquímico (cuando está presente) proceden en general de un monómero no fluorado, preferiblemente un monómero que consiste en un grupo polimerizable y un resto hidrocarbonado. Los monómeros que contienen grupo hidrocarbonado se conocen bien y están comercialmente disponibles en general. Los ejemplos de monómeros que contienen hidrocarburo incluyen los que están de acuerdo con la fórmula:



60 en la que R^h representa un grupo hidrocarbonado, X^1 representa un enlace químico o un grupo de enlace divalente y E^1 es un grupo etilénicamente insaturado. Los ejemplos de grupos X^1 de enlace incluyen: oxi, carbonilo, carboniloxy, carbonamido, sulfonamido, oxialquileno y poli(oxialquileno) o cualquiera de los grupos de enlace enumerados anteriormente por X en la fórmula (II). El grupo hidrocarbonado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, un grupo aralquilo, un grupo alquilarilo y un grupo arilo. Además los monómeros no fluorados incluyen esos en los que el grupo hidrocarbonado en la fórmula (VI) incluye grupos oxialquileno o contienen sustituyentes, tales como grupos hidroxi, grupos amino, grupos epoxi, halógenos tales como cloro y bromo.

Los ejemplos de monómeros no fluorados de los que pueden proceder las unidades M^h incluyen clases generales de compuestos etilénicos capaces de polimerización por radicales libres, tales como, por ejemplo, ésteres de alilo tales como acetato de alilo y heptanoato de alilo; alquil vinil éteres o alquil alil éteres, cetil vinil éter, dodecil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, etil vinil éter; anhídridos y ésteres de ácidos insaturados tales como: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itaconíco, por ejemplo acrilatos y metacrilatos de vinilo, alilo, metilo, butilo, isobutilo, hexilo, heptilo, 2-ethylhexilo, ciclohexilo, laurilo, estearilo, isobornilo o alcoxietilo; nitrilos alfa-beta insaturados tales como: acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 2-cloroacrilonitrilo, acrilato de 2-cianoetilo, cianoacrilatos de alquilo; glicolato de alilo, acrilamida, metacrilamida, n-diisopropilacrilamida, diacetonaacrilamida, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N-t-butilaminoetilo; estireno y sus derivados tales como: viniltolueno, alfa-metilestireno, alfa-cianometilestireno; hidrocarburos olefínicos inferiores que puedan contener halógeno tales como: etileno, propileno, isobuteno, 3-cloro-1-isobuteno, butadieno, isopreno, cloro y diclorobutadieno y 2,5-dimetil-1,5-hexadieno y haluros de alilo o vinilo tales como cloruro de vinilo y vinilideno. Los monómeros no fluorados preferidos incluyen monómeros que contienen grupo hidrocarbonado tales como los seleccionados de: metacrilato de octadecilo, metacrilato de laurilo, acrilato de butilo, N-metilolacrilamida, metacrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo y metacrilato de etilhexilo y cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

El oligómero fluoroquímico útil en la invención incluye en general además unidades M^a que presentan un grupo sililo que presenta uno o más grupos hidrolizables. Los ejemplos de unidades M^a incluyen las que corresponden a la fórmula general:



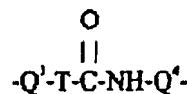
30 en la que cada R^a , R^b y R^c representa independientemente hidrógeno, un grupo alquilo tal como por ejemplo metilo o etilo, halógeno o un grupo arilo, Z representa un enlace químico o un grupo de enlace divalente orgánico e Y^4 , Y^5 e Y^6 representan independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable como se definió anteriormente.

35 Dichas unidades M^a pueden proceder de un monómero representado por la fórmula:



en la que cada uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidroalisable; Z representa un enlace químico o un grupo de enlace divalente orgánico y E^3 representa un grupo etilénicamente insaturado. Alternativamente dichas unidades M^a de acuerdo con la fórmula VIII se pueden obtener haciendo reaccionar un monómero funcionalizado con un grupo sililo que contenga reactivo, como se describirá más adelante. Por la terminología “monómero funcionalizado” se quiere decir un monómero que presenta uno o más grupos disponibles para reacción posterior, por ejemplo un grupo capaz de experimentar una reacción de condensación. Típicamente, el monómero funcionalizado es un monómero que presenta uno o más grupos capaces de reaccionar con un grupo isocianato o epoxi. Los ejemplos específicos de dichos grupos incluyen grupos hidroxi y amino.

55 En las fórmulas anteriores (VIII) y (IX) Z puede representar un grupo de enlace divalente, orgánico, que contiene preferiblemente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Z puede contener opcionalmente grupos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos y Z está preferiblemente sin grupos funcionales que interfieran sustancialmente con la oligomerización por radicales libres (por ej., dobles enlaces olefínicos polimerizables, tioles y otras funcionalidades conocidas por los expertos en la materia). Los ejemplos de grupos Z de enlace adecuados incluyen: alquíleno, arileno, aralquíleno, oxialquíleno, carboniloxialquíleno, oxicarboxialquíleno, carboxiamidoalquíleno, uretanílenalquíleno, ureílenalquíleno, de cadena lineal, de cadena ramificada o cílicos y combinaciones de los mismos. Los grupos de enlace preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquíleno, oxialquíleno y carboniloxialquíleno. De acuerdo con una realización particular, el grupo Z de enlace puede estar representado por la fórmula:



5 en la que Q³ y Q⁴ representan independientemente un grupo de enlace divalente, orgánico. Los ejemplos de grupos Q³ de enlace divalentes, orgánicos, incluyen por ejemplo: un alquíleno, un aríleno, oxialquíleno, carboniloxialquíleno, 10 oxícarboxialquíleno, carboxiamidoalquíleno, uretanílenalquíleno y ureilenalquíleno. Los ejemplos de grupos Q⁴ de enlace divalentes, orgánicos, incluyen por ejemplo alquíleno y aríleno. T representa O o NR en la que R representa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo arilo.

15 Los ejemplos de monómeros de acuerdo con la fórmula IX incluyen acrilatos o metacrilatos funcionalizados de viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano y alcoxisilano tales como metacrioloxypropiltrimetoxisilano.

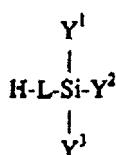
20 15 El oligómero fluoroquímico se prepara convenientemente por una polimerización por radicales libres de un monómero fluorado con opcionalmente un monómero no fluorado y un monómero que contiene el grupo sililo en presencia de un agente de transferencia de cadena. Un iniciador de radicales libres se usa en general para iniciar la reacción de polimerización u oligomerización. Se pueden usar iniciadores de radicales libres comúnmente conocidos y los ejemplos de los mismos incluyen azocompuestos, tales como azobisisobutironitrilo (ABIN), ácido azo-2-cianovalérico y similares, hidroperóxidos tales como: cumeno, hidroperóxido de t-butilo y t-amilo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo y dicumilo, peroxiésteres tales como perbenzoato de t-butilo y peroxy ftalato de di-t-butilo, peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo y peróxido de lauroílo.

25 20 La reacción de oligomerización se puede llevar a cabo en cualquier disolvente adecuado para reacciones por radicales libres, orgánicas. Los agentes reaccionantes pueden estar presentes en el disolvente a cualquier concentración adecuada, por ej., de aproximadamente 5 por ciento a aproximadamente 90 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen: hidrocarburos alifáticos y alicílicos (por ej., hexano, heptano, ciclohexano), disolventes aromáticos (por ej., benceno, tolueno, xileno), éteres (por ej., dietil éter, 30 glíme, diglíme, diisopropil éter), ésteres (por ej., acetato de etilo, acetato de butilo), alcoholes (por ej., etanol, alcohol isopropílico), cetonas (por ej., acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona), sulfóxidos (por ej., dimetilsulfóxido), amidas (por ej., N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida), disolventes halogenados tales como metilcloroformo, FREONTM 113, tricloroetileno, α,α,α -trifluorotolueno y similares y mezclas de los mismos.

35 30 La reacción de oligomerización se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada para llevar a cabo una reacción por radicales libres, orgánica. La temperatura y los disolventes particulares para uso se pueden seleccionar fácilmente por los expertos en la materia basándose en consideraciones tales como la solubilidad de los reactivos, la temperatura requerida para el uso de un iniciador particular, el peso molecular deseado y similares. Aunque no es práctico enumerar una temperatura particular adecuada para todos los iniciadores y todos los disolventes, las temperaturas adecuadas en general están entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 200°C.

40 35 El oligómero fluoroquímico se prepara típicamente en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados pueden incluir un grupo hidroxi-, amino-, mercapto o halógeno. El agente de transferencia de cadena puede incluir dos o más de dichos grupos hidroxi, amino-, mercapto o halógeno. 45 Los agentes de transferencia de cadena típicos útiles en la preparación del oligómero fluoroquímico incluyen los seleccionados de: 2-mercptoetanol, 3-mercpto-2-butanol, 3-mercpto-2-propanol, 3-mercpto-1-propanol, 3-mercpto-1,2-propanodiol, 2-mercpto-etilamina, di(2-mercptoetil)sulfuro, octilmercaptano y dodecilmercaptano.

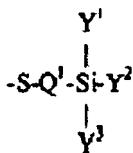
50 40 En una realización preferida, se usa un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo sililo con uno o más grupos hidrolizables, en la oligomerización para producir el oligómero fluoroquímico. Los agentes de transferencia de cadena que incluyen dicho grupo sililo incluyen los que están de acuerdo con la fórmula X.



(X)

55 60 en la que cada Y¹, Y² e Y³ representa independientemente un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₈ tal como metilo, etilo o propilo o un grupo alquilo que contenga un cicloalquilo tal como ciclohexilo o ciclopentilo, un grupo arilo tal como fenilo, un grupo alquilarilo o un grupo aralquilo, un grupo hidrolizable tal como por ejemplo halógeno o grupo alcoxi tal como grupo metoxi, etoxi o ariloxi, representando al menos uno de Y¹, Y² e Y³ un grupo hidrolizable. L representa un grupo de enlace divalente.

Los agentes de transferencia de cadena preferidos son aquéllos en que L representa $-S-Q^1-$ estando Q^1 unido al átomo de silicato en la fórmula X y en la que Q^1 representa un grupo de enlace divalente orgánico tal como por ejemplo un alquíleno, aríleno o aralquíleno, de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico. El uso de dicho agente de transferencia de cadena dará como resultado en general oligómeros fluoroquímicos en que el grupo G orgánico 5 monovalente corresponde a la siguiente fórmula:



en la que Y^1 , Y^2 , Y^3 y Q^1 tienen el significado como se definió anteriormente.

15 Se puede usar un único agente de transferencia de cadena o una mezcla de diferentes agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son: 2-mercaptopropano, octilmercaptano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Un agente de transferencia de cadena está presente típicamente en una cantidad suficiente para controlar el número de unidades de monómero polimerizadas en el oligómero y para obtener el peso molecular deseado del silano fluoroquímico oligómero. El agente de transferencia de cadena se usa en general en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 equivalentes, preferiblemente aproximadamente 0,25 equivalentes, por equivalente de monómero incluyendo monómeros fluorados y no fluorados.

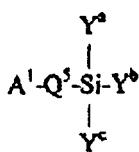
25 El oligómero fluoroquímico útil en la presente invención contiene uno o más grupos hidrolizables. Estos grupos hidrolizables se pueden introducir en el oligómero fluoroquímico por oligomerización en presencia de un agente de transferencia de cadena con un grupo sililo que contiene uno o más grupos hidrolizables, por ejemplo un agente de transferencia de cadena de acuerdo con la fórmula X anterior en la que al menos uno de Y^1 , Y^2 e Y^3 representa un grupo hidrolizable y/o por cooligomerización con un monómero que contiene un grupo sililo con uno o más grupos hidrolizables tales como un monómero de acuerdo con la fórmula IX anterior, en la que al menos uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 30 representa un grupo hidrolizable. Alternativamente, se puede usar un agente de transferencia de cadena funcionalizado o comonómero funcionalizado, que se pueden hacer reaccionar con un reactivo que contenga grupo sililo, posterior a la oligomerización.

35 Así, de acuerdo con una primera realización, se prepara un oligómero fluoroquímico por oligomerización de un monómero fluorado y monómero no fluorado opcional con un monómero de acuerdo con la fórmula IX anterior, en la que al menos uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa un grupo hidrolizable en presencia de un agente de transferencia de cadena que opcionalmente también puede contener un grupo sililo tal como por ejemplo un agente de transferencia de cadena de acuerdo con la fórmula X anterior, en la que al menos uno de Y^1 , Y^2 e Y^3 representa un grupo hidrolizable.

40 Como una variación al método anterior, se puede llevar a cabo la oligomerización sin el uso del monómero que contenga grupo sililo pero con un agente de transferencia de cadena que contenga el grupo sililo.

Una realización más para producir el oligómero fluoroquímico, implica la polimerización u oligomerización de uno o más monómeros fluorados y monómero no fluorado opcional y un monómero funcionalizado en presencia de 45 un agente de transferencia de cadena. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen acrilato o metacrilatos funcionalizados de hidroxi o amino, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo y similares. Alternativo a o además del uso de monómero funcionalizado, se puede usar un agente de transferencia de cadena funcionalizado. Por la terminología "agente de transferencia de cadena funcionalizado" se quiere decir un agente de transferencia de cadena que presenta uno o más grupos disponibles para reacción posterior, 50 por ejemplo un grupo capaz de experimentar una reacción de condensación. Típicamente, el agente de transferencia de cadena funcionalizado es un agente de transferencia de cadena que presenta uno o más grupos capaces de reaccionar con un grupo isocianato o epoxi. Los ejemplos específicos de dichos grupos incluyen grupos hidroxi y amino. Los ejemplos de dichos agentes de transferencia de cadena incluyen: 2-mercaptopropano, 3-mercaptopropano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Posterior a la 55 oligomerización el grupo funcional contenido en el comonómero y/o agente de transferencia de cadena se puede hacer reaccionar con un compuesto que incluya grupos hidrolizables con un grupo sililo y que sea capaz de reaccionar con el grupo funcional contenido en el comonómero y/o agente de transferencia de cadena.

Los compuestos adecuados para reaccionar con los grupos funcionales incluidos en el monómero o agente de transferencia de cadena incluyen compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula:

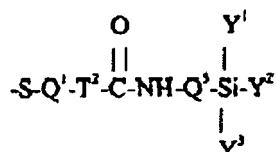


(XI)

en la que A^1 representa un grupo funcional capaz de experimentar una reacción de condensación con el grupo funcional contenido en el monómero o agente de transferencia de cadena, en particular un grupo funcional capaz de condensación con un oligómero funcional de hidroxi o amino, los ejemplos de A^1 incluyen un grupo isocianato o uno epoxi. Q^5 representa un grupo de enlace divalente orgánico; Y^a , Y^b e Y^c representan cada uno independientemente un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_8 tal como metilo, etilo o propilo o un grupo alquilo que contiene un cicloalquilo tal como ciclohexilo o cilcopentilo, un grupo arilo tal como fenilo, un grupo alquilario o un grupo aralquilo o grupo hidrolizable tal como cualquiera de los grupos hidrolizables mencionados anteriormente para los grupos Y hidrolizables de la fórmula (I) y al menos uno de Y^a , Y^b e Y^c representa un grupo hidrolizable.

10 El grupo Q^5 de enlace divalente, orgánico, contiene preferiblemente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Q^5 puede contener opcionalmente grupos que contengan oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos. Los ejemplos de grupos Q^5 de enlace adecuados incluyen: alquieno, arileno, aralquieno, oxialquieno, carboniloalquieno, oxicarboxialquieno, carboxiamidoalquieno, uretanílenalquieno, ureilenalquieno, de cadena lineal, 15 de cadena ramificada o cílicos y combinaciones de los mismos. Los grupos de enlace preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquieno, oxialquieno y carboniloalquieno.

20 Los ejemplos de compuestos de acuerdo con la fórmula XI incluyen: 3-isocianatopropiltetoxsilano y 3-epoxi-propiltrimetoxsilano. Cuando se usa un agente de transferencia de cadena funcionalizado de hidroxi o amino que con posterioridad se hace reaccionar con un compuesto de acuerdo con la fórmula XI en la que A^1 es un grupo isocianato, 25 el grupo G orgánico monovalente resultante en el compuesto fluoroquímico se puede representar en general por la fórmula:



en la que Q^1 , Q^5 , Y^1 , Y^2 e Y^3 tienen el significado como se definió anteriormente y T^2 representa O o NR, siendo R hidrógeno, un grupo arilo o un alquilo C_1-C_4 .

35 La reacción de condensación se lleva a cabo en condiciones convencionales bien conocidas para un experto en la materia. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen sales de estaño tales como: dilaurato de dibutilestaño, octanoato estannoso, oleato estannoso, dibutil-(2-40 etilhexanoato) de estaño, cloruro estannoso y otras conocidas por los expertos en la materia. La cantidad de catalizador presente dependerá de la reacción particular y así no es práctico referir las concentraciones preferidas particulares. En general, sin embargo, las concentraciones de catalizador adecuadas son de aproximadamente 0,001 por ciento a 45 aproximadamente 10 por ciento, preferiblemente aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 5 por ciento, en peso basado en el peso total de los agentes reaccionantes.

La reacción de condensación se lleva a cabo preferiblemente en condiciones secas en un disolvente polar tal como: acetato de etilo, acetona, metil isobutil cetona, tolueno y similares. Las temperaturas de reacción adecuadas se determinarán fácilmente por los expertos en la materia basándose en los reactivos, los disolventes y los catalizadores particulares que se estén usando. Las temperaturas adecuadas están entre aproximadamente temperatura ambiente y 50 aproximadamente 120 deg. C.

55 El componente (b) usado en la presente invención comprende uno o más compuestos no fluorados de un elemento M^2 seleccionado del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn con al menos dos grupos hidrolizables por molécula. Preferiblemente, los grupos hidrolizables están unidos directamente al elemento M^2 .

En una realización de la presente invención, el componente (b) comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula (VII)



60 en la que R^2 representa un grupo no hidrolizable, M^2 representa un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, j es 3 ó 4 dependiendo de la valencia de M^2 , i es 0, 1 ó 2 e Y^7 representa un grupo hidrolizable.

65 Los grupos hidrolizables presentes en el componente (b) pueden ser el mismo o diferentes y generalmente se pueden hidrolizar en condiciones apropiadas, por ejemplo en condiciones acuosas ácidas o básicas, de manera que el componente (b) pueda experimentar reacciones de condensación. Preferiblemente, los grupos hidrolizables tras la hidrólisis dan grupos que pueden experimentar reacciones de condensación, tal como grupos hidroxilo.

ES 2 277 985 T3

Los ejemplos típicos y preferidos de grupos hidrolizables incluyen aquéllos como se describió con respecto al componente (a). Preferiblemente, el componente (b) incluye compuestos tetra-, tri- o dialcoxi (que contienen preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono).

5 Los grupos R² no hidrolizables pueden ser el mismo o diferentes y generalmente no se pueden hidrolizar en las condiciones indicadas anteriormente. Por ejemplo, los grupos R² no hidrolizables se pueden seleccionar independientemente de un grupo hidrocarbonado, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₃₀, que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede incluir una o más estructuras hidrocarbonadas cíclicas, alifáticas, un grupo arilo C₆-C₃₀ (sustituido opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados de halógenos y grupos alquilo C₁-C₄) o un grupo aralquilo 10 C₇-C₃₀.

En una realización, los grupos R² no hidrolizables se seleccionan independientemente de un grupo hidrocarbonado, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₃₀ y un grupo arilo C₆-C₂₀ (sustituido opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados de halógenos y grupos alquilo C₁-C₄).

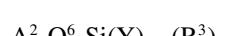
15 Los compuestos (b) preferidos incluyen aquéllos en que M es: Ti, Zr, Si y Al. Los ejemplos representativos de componente (b) incluyen: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, octadeciltrie toxisilano, metiltriclorosilano, ortotitanato de tetrametilo, ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetra-n-propilo, zirconato de tetraetilo, zirconato de tetra-isopropilo, zirconato de tetra-n-propilo y sil 20 milares. Los compuestos más preferidos incluyen derivados alcoxilados C₁-C₄ de Si, Ti y Zr. Los compuestos (b) particularmente preferidos incluyen tetraetoxisilano. Se pueden usar los compuestos solos o mezclas de compuestos (b).

25 Opcionalmente, la composición puede comprender uno o más agentes de reticulación, además del oligómero fluoroquímico (a) y el compuesto no fluorado (b); para incrementar además la durabilidad del recubrimiento. El agente de reticulación se puede seleccionar de compuestos con funcionalidad adicional a partir de las de los componentes (a) y (b). Por ejemplo, el agente de reticulación puede comprender un compuesto de un elemento M³ que se selecciona del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn con al menos un grupo hidrolizable y al menos un grupo funcional reactivo por molécula que es capaz de acoplarse en una reacción de reticulación. Preferiblemente, al menos 30 dicho grupo hidrolizable está unido directamente al elemento M³.

35 Los grupos hidrolizables adecuados y preferidos incluyen los grupos mencionados con respecto a los componentes (a) y (b). Si el agente de reticulación incluye más de un grupo hidrolizable, estos pueden ser el mismo o diferentes. Grupos hidrolizables particularmente preferidos se seleccionan de grupos alcoxi C₁-C₄, tales como grupos metoxi, etoxi, iso- y (preferiblemente) n-propoxi o iso- y (preferiblemente) n-butoxi.

40 El grupo funcional reactivo es un grupo que es capaz de acoplarse en una reacción de reticulación de manera que se proporcione además funcionalidad de reticulación al producto de policondensación que se puede obtener de los componentes (a) y (b). La reacción de reticulación puede implicar por ejemplo irradiación, calentamiento o una combinación de los mismos. Si el agente de reticulación incluye más de un grupo funcional reactivo, estos grupos 45 pueden ser el mismo o diferentes. De éstos, los grupos polimerizables por radicales libres, tales como los grupos vinilo, acrilato o metacrilato, son grupos funcionales reactivos particularmente preferidos.

45 Un agente de reticulación preferido se puede representar por la fórmula (XII):



50 en la que

55 A² representa un grupo funcional reactivo que puede reaccionar por reacciones de condensación o adición tal como un grupo amino, un grupo epoxi, un mercaptano o un grupo anhídrido o por polimerización por radicales libres; Q⁶ representa un grupo de enlace divalente, orgánico, Y representa un grupo hidrolizable y R³ representa un grupo alquilo C₁-C₈. x es 0, 1 ó 2. Preferiblemente Q⁶ es un alquíleno (que contiene preferiblemente 1 a 10, que contiene más preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono), un aríleno (que contiene preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar substituidos por uno o más grupos alquilo C₁-C₄, átomos de halógeno o mezclas de los mismos), un grupo oxialquíleno de la fórmula (-O-R'-)n, en la que R' se selecciona independientemente de un grupo alquilo inferior de cadena lineal o ramificado, divalente (que contenga preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono) y n es un número entero de 1 a 20. Preferiblemente R³ representa independientemente un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₈ (tal como metilo, etilo o propilo) o un grupo alquilo C₁-C₈ que contenga una estructura hidrocarbonada cíclica (tal como cicloalquilo tal como ciclohexilo o ciclopentilo), un grupo arilo (que contenga preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente se pueden sustituir por uno o más grupos alquilo C₁-C₄ o halógenos o mezclas de los mismos, tal como fenilo), un grupo alquilarilo (que contenga preferiblemente 7 a 12 átomos de carbono) o un grupo aralquilo (que contenga preferiblemente 7 a 12 átomos de carbono). Y es grupo hidrolizable. Los ejemplos de grupos hidrolizables adecuados y preferidos incluyen los grupos como se mencionó con respecto a los componentes (a) y (b). Los grupos hidrolizables particularmente preferidos incluyen grupos alcoxi (que contengan preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono), tales como grupos metoxi y etoxi.

Los compuestos reactivos preferidos en particular de acuerdo con la fórmula (XII), en que el grupo funcional reactivo A² es uno que reacciona por reacciones de adición o de condensación, incluyen: epoxipropiltrimetoxisilano, bis(3-aminopropiltrimetoxisilil)amina y aminopropiltrimetoxisilano.

5 Alternativamente A² puede ser un grupo funcional reactivo que sea un grupo polimerizable mediante radicales libres que contenga típicamente un grupo etilénicamente insaturado capaz de experimentar una polimerización por radicales libres. Los grupos A² polimerizables por radicales libres, adecuados, incluyen por ejemplo, restos procedentes de: éteres de vinilo, ésteres de vinilo, ésteres de alilo, vinil cetonas, estireno, vinilamida, acrilamidas, maleatos, fumaratos, acrilatos y metacrilatos. De éstos, se prefieren los ésteres y las amidas de ácidos alfa, beta insaturados tales 10 como los acrilatos y los metacrilatos.

En el caso de que A² sea un grupo polimerizable por radicales libres, el grupo Q⁶ de enlace divalente, orgánico, puede contener de 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Q⁶ puede contener opcionalmente grupos que contengan oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos. Los ejemplos de 15 grupos Q⁶ de enlace adecuados incluyen alquíleno de cadena lineal, de cadena ramificada o cílicos (que contenga preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono), arileno (que contenga preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono), aralquíleno (que contenga preferiblemente 7 a 20 átomos de carbono), oxialquíleno, carboniloxialquíleno, oxicarboxialquíleno, carboxiamidoalquíleno, uretanilenalquíleno, ureilenalquíleno y combinaciones de los mismos.

20 Los grupos Q⁶ de enlace preferidos para la Fórmula XII se seleccionan del grupo que consiste en: alquíleno (que contenga preferiblemente 2 a 20, más preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono), oxialquíleno (que contenga preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono y 1 a 10 átomos de oxígeno) y carboniloxialquíleno (que contenga preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono).

25 Los ejemplos de compuestos de acuerdo con la fórmula (XII), en la que A² es un grupo polimerizable por radicales libres incluyen acrilatos o metacrilatos funcionalizados de viniltriclorosilano, vinyltrimetoxisilano, vinyltrietoxisilano y alcoxisilano, tal como metacriloiloxipropiltrimetoxisilano.

30 La presencia de tales grupos funcionales reactivos, preferiblemente grupos insaturados reactivos en los correspondientes policondensados es ventajosa en el sentido de que tras el recubrimiento de la composición sobre un substrato, se puede llevar a cabo un curado en dos etapas, es decir, una unión inducida térmica o fotoquímicamente de los radicales orgánicos insaturados mediante polimerización radical y una terminación térmica de la policondensación (p.ej. por eliminación de agua de los grupos M-OH que aún se encuentran presentes). En el caso de que se use un compuesto insaturado, adicionalmente debería estar presente típicamente un catalizador para el curado inducido térmica y/o fotoquímicamente de la composición de recubrimiento aplicada sobre un substrato adecuado. Se prefiere particularmente la 35 adición de un iniciador de fotopolimerización. Tales iniciadores se encuentran disponibles comercialmente e incluyen p.ej. Irgacure® 184 (1-hidroxiciclohexil fenil cetona), Irgacure®500 (1-hidroxiciclohexil fenil cetona, benzofenona) y otros fotoiniciadores del tipo Irgacure® disponibles en Ciba-Geigy; fotoiniciadores del tipo Darocur®, disponibles en Merck, benzofenona y similares.

40 Los expertos en la materia conocen ejemplos de iniciadores térmicos empleados opcionalmente, e incluyen, entre otros, peróxidos orgánicos en forma de: peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, perésteres de alquilo, peróxidos de dialquilo, percetales, peróxidos de cetona e hidroperóxidos de alquilo. Ejemplos específicos de tales iniciadores térmicos son: peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de terc-butilo y azobisisobutironitrilo.

45 Estos iniciadores se añaden a la composición de recubrimiento en cantidades conocidas por los expertos en la materia. Típicamente, el iniciador se añadirá en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso, referido a la cantidad de agente de reticulación.

50 Las composiciones pueden contener además aditivos que proporcionen al recubrimiento propiedades adicionales, tales como propiedades antimicrobianas. Los ejemplos incluyen [C₁₈H₃₇N(CH₃)₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃]⁺Cl⁻. Sin embargo, la adición de aditivos iónicos se mantiene preferiblemente por debajo de aproximadamente 10% en peso, para no afectar negativamente a las propiedades de repelencia al agua de la composición.

55 El producto de reacción comprendido en la composición de la presente invención es obtenible haciendo reaccionar los componentes (a), (b) y agente de reticulación opcional. Típicamente, el producto de reacción es un condensado parcial o alternativamente se forma un producto de policondensación completa sustancial.

60 La reacción de policondensación se lleva a cabo convenientemente mezclando los componentes de partida en un disolvente orgánico, preferiblemente a temperatura ambiente, en presencia de agua suficiente para efectuar la hidrólisis de los grupos hidrolizables. Preferiblemente, la cantidad de agua se encontrará entre 0,1 y 20% en peso de la composición total, más preferiblemente entre 1 y 10% en peso. Además de agua, se debería usar preferiblemente un catalizador ácido o básico, orgánico o inorgánico.

65 Los catalizadores ácidos orgánicos incluyen: ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido trílico, ácido perfluorobutírico y similares. Los ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y similares. Los ejemplos de catalizadores básicos útiles incluyen: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y trietilamina. El catalizador ácido o básico se usará generalmente en cantidades entre aproximadamente 0,01 y 10%, más preferiblemente entre 0,05 y 5% en peso de la composición total.

Se prefiere que la razón en peso de compuestos (a) a compuestos (b) en la preparación del producto de reacción sea 2:1 a 1:20 y particularmente preferido 1:1 a 1:10. Típicamente la cantidad de componente (a) está entre 0,05 y 10% en peso y la cantidad de componente (b) está entre 0,05 y 20% en peso de los componentes usados. El agente de reticulación se puede usar entre 0 y 50%, preferiblemente entre 0 y 35% en peso, basado en el peso total de los componentes usados.

La composición de la presente invención puede incluir uno o más disolventes orgánicos. El disolvente orgánico o la mezcla de disolventes orgánicos usada debe ser capaz de disolver una mezcla de los compuestos (a), (b) y el agente de reticulación opcional y el condensado fluorado formado después de la reacción. Preferiblemente, el disolvente orgánico o la mezcla de disolventes orgánicos usada es capaz de disolver al menos 0,01% del condensado fluoroquímico. Además, el disolvente o la mezcla de disolventes tiene preferiblemente una solubilidad para el agua de al menos 0,1%, preferiblemente 1% en peso y una solubilidad para el catalizador ácido o básico de al menos 0,01%, preferiblemente 0,1% en peso. Si el disolvente orgánico o la mezcla de disolventes orgánicos no satisface estos criterios, puede que no sea posible obtener una mezcla homogénea del condensado fluorado, disolvente(s), agua y catalizador.

Los disolventes orgánicos adecuados o las mezclas de disolventes se pueden seleccionar de: alcoholes alifáticos (que contengan preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono), tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico; cetonas tales como acetona o metil etil cetona; ésteres, tales como: acetato de etilo, formiato de metilo y éteres, tal como éter dietílico. Los disolventes particularmente preferidos incluyen etanol y acetona.

Se pueden usar disolventes fluorados en asociación con los disolventes orgánicos para mejorar la solubilidad de los compuestos de partida y/o el condensado fluoroquímico. Tales disolventes fluorados generalmente no serán adecuados para usarlos solos ya que generalmente no satisfarán los requisitos de solubilidad para agua y ácido o base, a no ser que contengan adicionalmente grupos hidrófilos tales como $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Los ejemplos de disolventes fluorados incluyen hidrocarburos fluorados, tales como perfluorohexano o perfluorooctano, disponibles en 3M; hidrocarburos parcialmente fluorados, tales como pentafluorobutano, disponible en Solvay o $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, disponible en DuPont; hidrofluoroéteres, tales como metil perfluorobutil éter o etil perfluorobutil éter, disponibles en 3M. Se pueden usar diversas mezclas de estos materiales con disolventes orgánicos.

Además se apreciará por un experto en la materia que la preparación de condensados fluoroquímicos de acuerdo con la presente invención da como resultado una mezcla de compuestos. Arkles describe una secuencia de condensación (CHEMTECH (1.977), v. 7 págs 766-78).

La composición de la presente invención, que comprende los componentes (a), (b) y agente de reticulación opcional y/o los productos de policondensación parcial o completa de los mismos, se aplica en general al substrato en cantidades suficientes para producir un recubrimiento que sea repelente al agua y al aceite. Este recubrimiento puede ser extremadamente delgado, p.ej. 1 a 50 capas moleculares, aunque en la práctica un recubrimiento útil puede ser más grueso.

Los substratos adecuados que se pueden tratar de una manera eficaz en particular con la composición fluoroquímica, que comprende la mezcla de condensado fluoroquímico, de esta invención incluyen substratos con una superficie dura que presenta preferiblemente grupos capaces de reaccionar con el condensado fluoroquímico. Los substratos preferidos en particular incluyen: cerámica, vidrio, metal, piedra natural y hecha por el hombre, materiales poliméricos (tales como poli(met)acrilato, policarbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, tales como copolímeros de estireno y acrilonitrilo, poliésteres, poli(tereftalato de etileno), pinturas (tales como las de resinas acrílicas), recubrimientos de polvo (tales como recubrimientos de poliuretano o polvo híbrido), madera y substratos fibrosos (tales como tejido, cuero, moqueta, papel). Se pueden tratar eficazmente diversos artículos con la composición fluoroquímica de la presente invención para proporcionar un recubrimiento repelente al agua y al aceite en los mismos. Los ejemplos incluyen baldosas de cerámica, bañeras o aseos, paneles de duchas de vidrio, vidrio para construcción, diversas partes de un vehículo (tal como el retrovisor o el parabrisas), vidrio, materiales de cerámica o de alfarería esmaltados.

El tratamiento de los substratos da como resultado hacer que las superficies tratadas conserven menos la suciedad y se limpian más fácilmente debido a la naturaleza repelente al aceite y al agua de las superficies tratadas. Estas propiedades deseables se mantienen a pesar de una exposición o uso extendido y de limpiezas repetidas, debido al alto grado de durabilidad de la superficie tratada, que se puede obtener mediante las composiciones de esta invención.

Para efectuar el tratamiento de un substrato, la composición fluoroquímica, preferiblemente en la forma de una composición de disolvente como se describió anteriormente, se aplica al substrato. La cantidad de composición fluoroquímica que se tiene que recubrir sobre el substrato será en general la cantidad suficiente para producir un recubrimiento que sea repelente al agua y al aceite, teniendo dicho recubrimiento a 20° un ángulo de contacto con agua destilada de al menos 80° y un ángulo de contacto con n-hexadecano de al menos 40°, medidos después del secado y curado del recubrimiento.

Preferiblemente, el substrato debería estar limpio antes de aplicar las composiciones de la invención para obtener unas características óptimas, particularmente durabilidad. Es decir, la superficie del substrato que se va a revestir debería estar sustancialmente exenta de contaminación orgánica antes del recubrimiento. Las técnicas de limpieza

dependen del tipo de substrato e incluyen, por ejemplo, una etapa de lavado con disolvente con un disolvente orgánico, tal como acetona o etanol.

La composición de recubrimiento es típicamente una disolución relativamente diluida, que contiene entre 0,05 y 30 5 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,05 y 20 por ciento en peso y más preferiblemente, entre 0,1 y 5 por ciento en peso del componente (a), es decir, oligómero fluoroquímico y el componente (b) es decir compuesto no fluorado y/o producto de condensación parcial o sustancialmente completa de los componentes (a) y (b). En una realización, la composición de recubrimiento puede contener los componentes (a) y (b) no reaccionados en cantidades de 0,05 10 a 10% en peso y 0,05 a 20% en peso respectivamente. En otra realización, la composición puede comprender un condensado parcial o sustancialmente total de los componentes (a) y (b) en una cantidad de 0,05% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 0,1% a 10% en peso.

De acuerdo con una realización preferida, las composiciones para aplicación a un substrato se preparan diluyendo un concentrado que comprende una disolución de al menos 25% en peso de sólidos en un disolvente orgánico, 15 añadiendo al concentrado un disolvente orgánico o mezcla de disolventes.

Se puede usar una amplia variedad de métodos de recubrimiento para aplicar a una composición de la presente invención, tal como: barnizado con pincel, pulverización, inmersión, compactación con rodillo, recubrimiento por esparcido y similares. Un método de recubrimiento preferido para aplicación de la composición fluoroquímica incluye 20 la aplicación por pulverización. Un substrato que se va a revestir, típicamente se puede poner en contacto con la composición de tratamiento a temperatura ambiente (típicamente, aproximadamente 20°C a aproximadamente 25°C). Alternativamente, la mezcla se puede aplicar a substratos que se calienten previamente a una temperatura de por ejemplo entre 60°C y 150°C. Esto es de particular interés para la producción industrial, donde p. ej., las baldosas de cerámica se pueden tratar inmediatamente después del horno de cocción al final de la línea de fabricación. Tras 25 la aplicación, el substrato tratado se puede secar y curar a temperatura normal o elevada, p. ej. a 40° a 300°C y durante un tiempo suficiente para secar y curar. Alternativamente, además de un tratamiento térmico, la composición de recubrimiento se puede curar por irradiación (p.ej. mediante radiadores de UV, un láser, etc.) de una manera conocida de por sí, dependiendo del tipo y la presencia, respectivamente de un iniciador. El procedimiento también puede requerir una etapa de pulido para retirar el material de exceso.

30 Preferiblemente, el recubrimiento obtenido sobre el substrato se cura, generalmente a una temperatura elevada de 40 a 300°C. Esta etapa de curado se puede hacer al comienzo (aplicación de la composición a un substrato caliente) o al final del procedimiento de aplicación. En un método alternativo, el recubrimiento se puede curar por activación fotoquímica de materiales representados en la fórmula (XII).

35 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención sin la intención, sin embargo, de limitar la invención a ellos. Todas las partes son en peso a no ser que se indique de otra manera.

40 Abreviaturas

45 FQ: fluoroquímico

EtAc: acetato de etilo

MeFBSEA: acrilato de N-metilperfluorobutilsulfonamidoetilo

50 MeFOSEA: acrilato de N-metilperfluorooctilsulfonamidoetilo

A-174: $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, disponible de Aldrich

A-160: $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, disponible de Aldrich

55 TEG: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, disponible de Aldrich

TEOS: tetraetoxisilano, disponible de Aldrich

60 Acrilato de éter FQ: se preparó $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_v\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (v media 1,5) de acuerdo con la patente de EE.UU. 4.889.656, ejemplo 27, partiendo del correspondiente alcohol del éter FQ

ABIN: azo(bis)isobutironitrilo

1. *Métodos de aplicación y ensayo**Método de recubrimiento*

5 Se limpian los substratos y se desgrasaron con acetona. Después de la limpieza se calentaron los substratos previamente a 80-90°C. Se aplicaron mezclas diluidas de condensados o condensados parciales de silano fluoroquímico en disolvente, como se da en los respectivos ejemplos, en los substratos calientes, por aplicación en aerosol a aproximadamente 20 ml/minuto. Los substratos se secaron y se curaron a 150°C, durante 30 minutos.

10 *Ángulos de contacto*

15 Los substratos tratados se ensayaron para estudiar sus ángulos de contacto frente al agua (A) y n-hexadecano (O) usando un goniómetro Olympus TGHM. Se midieron los ángulos de contacto antes (inicial) y directamente después de abrasión (abrasión), a no ser que se indique de otra manera. Los valores son los valores medios de 4 medidas y se recogen en grados. El valor significativo mínimo para un ángulo de contacto es 20°.

Ensayo de abrasión

20 Los substratos tratados se abrasionaron usando una máquina para limpiar de Erichsen, 3M High Performance Cloth (disponibles de 3M) y limpiador CIF (disponible de Lever), usando 40 ciclos.

25 *2. Síntesis de condensados y condensados parciales de silano fluoroquímico (SFQ)**A. Síntesis de silanos fluoroquímicos (SF)*

30 Se prepararon silanos fluoroquímicos SF-1 a SF-5 y SF-9, como se da en la tabla 1, de acuerdo con el procedimiento como se da para MeFBSEA/A-160 4/1 (SF-1):

35 En un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un agitador y un termómetro, se pusieron 41,1 g (0,1 moles) de MeFBSEA, 4,9 g (0,025 moles) de A-160, 46 g de acetato de etilo y 0,1 g de ABIN. La mezcla se desgaseó tres veces usando aspirador de vacío y presión de nitrógeno. La mezcla se hizo reaccionar en nitrógeno a 75°C, durante 8 horas. Se añadieron unos 0,05 g adicionales de ABIN y se continuó la reacción durante otras 3 h, a 75°C; se añadieron otros 0,05 g de ABIN y se continuó la reacción a 82°C, durante 2 h. Se obtuvo un disolución clara del silano fluoroquímico oligómero MeFBSEA/A-160 en una relación molar 4/1.

B. Síntesis de silanos fluoroquímicos hidrolizables SF-6 a SF-8

40 Se prepararon silanos fluoroquímicos SF-6 a SF-8, como se da en la tabla 1, similar a la etapa 2 de síntesis de MeFBSEA/A-174/A-160/TEG (relación molar: 2/2/1/9) (SF-6):

45 En una primera etapa, se preparó un oligómero fluoroquímico MeFBSEA/A-174/A-160 2/2/1. En un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un agitador y un termómetro, se pusieron 24,7 g (0,06 moles) de MeFBSEA, 14,9 g (0,06 moles) de A-174, 5,9 g (0,03 moles) de A-160, 45 g de acetato de etilo y 0,1 g de ABIN.

50 La mezcla se desgaseó tres veces usando aspirador de vacío y presión de nitrógeno. La mezcla se hizo reaccionar en nitrógeno a 75°C, durante 8 horas. Se añadieron 0,05 g adicionales de ABIN y se continuó la reacción durante otras 16 h a 75°C; se añadieron otros 0,05 g de ABIN y se continuó la reacción a 82°C durante 2 h. Se obtuvo un disolución clara del silano fluoroquímico oligómero MeFBSEA/A-174/A-160 en una relación molar 2/2/1.

55 En una segunda etapa, se añadieron 44,3 g (0,27 moles) de TEG y 20 g de heptano. La reacción de intercambio de alcóxido se hizo a una temperatura de 100-180°C durante 6 h, al tiempo que se eliminaban los disolventes y el metanol intercambiado. Se obtuvo un producto claro, pardo, que en el enfriamiento llegó a ser sólido.

55 Se prepararon más ejemplos usando el procedimiento anterior, usando relaciones molares de agentes reaccionantes como se indica en la tabla 1.

C. Silano fluoroquímico SF-10

60 Se preparó silano fluoroquímico SF-10 en una reacción en dos etapas. En una primera etapa, se preparó un oligómero fluoroquímico MeFOSEA/HSCH₂CH₂OH (relación molar 4/1) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

65 Se cargó un matraz de reacción de 3 l, equipado con 2 condensadores de reflujo, un agitador de hoja de teflón mecánica, un termómetro, una entrada de nitrógeno y salida de vacío, con 2,4 moles de MeFOSEA y 987 g de acetato de etilo. La mezcla se calentó a 40°C hasta que se disolvió todo el monómero fluoroquímico. Se añadieron 0,6 moles de HSCH₂CH₂OH y 0,15% de ABIN y se calentó la disolución a 80°C, mientras se estaba agitando a 16,7 rad/s (160 rpm). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a 80°C, durante 16 horas, después de lo cual se obtuvo más del 95% de conversión.

ES 2 277 985 T3

En una segunda etapa, se hizo reaccionar el oligómero fluoroquímico con una cantidad equimolar de isocianato propil trietoxisilano $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ de acuerdo con el siguiente método:

- En un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un agitador y un termómetro, se pusieron 5 83 g (0,02 moles) de una disolución al 60% de oligómero fluoroquímico MeFOSEA/HSCH₂CH₂OH como se preparó anteriormente, 22 g de acetato de etilo, 5 g (cantidades equimolares) de $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ y 2 gotas de catalizador de octoato estannoso, en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 75°C en nitrógeno y se hizo reaccionar durante 16 horas. No se pudo detectar isocianato residual por análisis de infrarrojos.
- 10 Se prepararon más silanos fluoroquímicos usando el procedimiento anterior y partiendo de los oligómeros fluoroquímicos como se da en la tabla 2. Los silanos fluoroquímicos se prepararon por reacción equimolar de los oligómeros fluoroquímicos con isocianato propil trietoxisilano. Se preparó silano fluoroquímico comparativo C-FQ-2 haciendo reaccionar MeFOSE con cantidades equimolares de isocianato propil trietoxisilano.

15

TABLA 1

Composición de silanos fluoroquímicos

20

SF	Composición	Relación molar
SF-1	MeFBSEA/A-160	4/1
SF-2	MeFBSEA/A-174/A-160	4/1/1
SF-3	MeFBSEA/A-174	1,7/1,2
SF-4	MeFBSEA/A-174	1,95/0,8
SF-5	MeFOSEA/A-174/A-160	4/1/1
SF-6	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	2/2/1/9
SF-7	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	4/4/1/15
SF-8	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	4/10/1/33
SF-9	acrilato de éter FQ/A-174/A-160	4/1/1
SF-10	(MeFOSEA/HSCH ₂ CH ₂ OH 4/1)/ $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	1/1

D. Síntesis de $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

45

Se preparó compuesto fluoroquímico $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, usado en los ejemplos comparativos C-1 y C-2, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

50

Se cargó un matraz de reacción de tres bocas, equipado con un condensador, un agitador, entrada de nitrógeno y termómetro, con 0,1 moles de $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$ y 30 g de dimetilformamida seca. Se añadieron 0,1 moles de NaOCH₃ (disolución al 30% en metanol) y se calentó la mezcla de reacción durante 1 hora, a 50°C, en nitrógeno. Todo el metanol formado se arrastró en aspirador de vacío, mientras se mantenía la temperatura a 50°C. Se dejó enfriar la reacción a 25°C, después de lo cual se añadieron 0,1 moles de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. La mezcla de reacción se calentó a 90°C, durante 16 horas, en nitrógeno. Se separó por filtración NaCl, formado durante la reacción. La terminación de la reacción se siguió por GLC.

55

E. Síntesis de condensados y condensados parciales de silano fluoroquímico SFQ

60

Se prepararon condensados de silano fluoroquímico (SFQ-1 a SFQ-21), como se da en la tabla 2, similar a la síntesis de SFQ-1 (SF-1/TEOS 50/50):

65

En un matraz de tres bocas de 250 ml, equipado con un condensador, un agitador y un termómetro, se pusieron 20 g de una disolución al 50% en acetato de etilo de SF-1, 10 g de TEOS (tetraetoxisilano; disponible en Aldrich Co., Milwaukee, WI), 10 g de etanol, 2,0 g de DI-H₂O y 1,0 g de ácido acético. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 h para asegurar la condensación de los reactivos (reaccionaron al menos 90% de los grupos silano). La mezcla de reacción se diluyó después con etanol para obtener una disolución de contenido en sólidos fluoroquímicos de 1%.

ES 2 277 985 T3

Se prepararon condensados parciales de silano fluoroquímico (SFQ-22 a SFQ-25), como se da en la tabla 2, de acuerdo con el procedimiento como se da para la síntesis de SFQ-23 (SF-1/TEOS 10/90):

- 5 Se agitó una mezcla que contenía 0,2 g de silano fluoroquímico SF-1, 1,8 g de TEOS, 3 g de DI-H₂O, 3 g de ácido acético y 92 g de etanol (absoluto) durante aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente, dando como resultado la formación de un producto de condensación parcial (menos de 50% de grupos silano reaccionados). Esta mezcla se usó para tratar substratos de acuerdo con el procedimiento como se dio anteriormente. Se permitió que los grupos silano activos restantes se reticularan y/o curaran después de la aplicación al substrato.

10

TABLA 2

Composición de condensados de silano fluoroquímico (SFQ)

15

SFQ	Compuestos	Relación en peso	Mezcla de disolvente
<i>Condensados fluoroquímicos (16 h TA)</i>			
SFQ-1	SF-1/TEOS	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-2	SF-1/TEOS	10/90	Etanol/EtAc 95/5
SFQ-3 ⁽³⁾	SF-1/Ti(OC ₃ H ₇) ₄	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-4	SF-1/TEOS/3-aminopropiltrimetoxisilano ⁽¹⁾	10/85/5	Etanol/EtAc 95/5
SFQ-5	SF-1/TEOS/A-174	50/45/5	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-6	SF-1/TEOS/epoxi-CH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ ⁽¹⁾	50/45/5	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-7	SF-2/TEOS	50/50	Etanol
SFQ-8	SF-2/TEOS	10/90	Etanol
SFQ-9	SF-3/TEOS	50/50	Etanol
SFQ-10	SF-3/TEOS/3-aminopropiltrimetoxisilano ⁽¹⁾	10/85/5	Etanol
SFQ-11	SF-3/TEOS/HN[CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₂] ⁽²⁾	50/49/1	Etanol
SFQ-12	SF-3/CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ ⁽¹⁾	50/50	Etanol
SFQ-13	SF-3/TEOS/(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ ⁽²⁾	50/49/1	Etanol
SFQ-14	SF-4/TEOS	50/50	Etanol
SFQ-15	SF-5/TEOS	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-16	SF-9/TEOS	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-17	SF-6/TEOS	10/90	Etanol
SFQ-18	SF-7/TEOS	10/90	Etanol
SFQ-19	SF-7/TEOS	50/50	Etanol
SFQ-20	SF-8/TEOS	10/90	Etanol
SFQ-21	SF-10/TEOS	50/50	Etanol/EAc 50/50
<i>Condensados parciales fluoroquímicos (1 h TA)</i>			
SFQ-22	SF-1/TEOS	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-23	SF-1/TEOS	10/90	Etanol/EtAc 95/5
SFQ-24 ⁽⁴⁾	SF-1/Ti(OC ₃ H ₇) ₄	50/50	Etanol/EtAc 50/50
SFQ-25	SF-1/TEOS/3-aminopropiltrimetoxisilano ⁽¹⁾	10/85/5	Etanol/EtAc 95/5

45 Notas: (1): disponible de Aldrich Co

(2): disponible de ABCR, Alemania

- 50 (3): no se añadió agua en la preparación de estas composiciones, sin embargo, se añadió 0,5% de agua durante el tratamiento de los substratos con estas composiciones.

55

Ejemplos

Ejemplos 1 a 21 y ejemplos comparativos C-1 a C-3

- 60 En los ejemplos 1 a 21, los condensados de silano fluoroquímico al 1%, como se da en la tabla 3 y preparados de acuerdo con el procedimiento general, se pulverizaron sobre baldosas vidriadas blancas de Sphinx, calentados previamente a 80-90°C. En el ejemplo 5, también se añadió 0,2% en peso de un catalizador de luz ultravioleta (Irgacure 651). Se preparó el ejemplo comparativo C-1 con una mezcla que contenía 5% de C₄F₉SO₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, 3% de ácido acético, 10% de agua y 82% de etanol. Las baldosas del ejemplo comparativo C-2 se trataron con una composición de C-1, que también contenía TEOS. Las baldosas tratadas se curaron a 150°C, durante 30 minutos. Las baldosas tratadas del ejemplo 5 se curaron por luz ultravioleta a 350 nm durante 1 min, previamente al curado térmico.

Tras enfriar a 50°C, el producto en exceso se eliminó puliendo con una toallita de papel. Para el ejemplo comparativo C-3, se trajeron baldosas con un oligómero fluoroquímico, se preparó y se aplicó como en la patente de EE.UU. 5.527.931, ejemplo 3. Se midieron los ángulos de contacto antes y después de la abrasión con una máquina limpiadora Erichsen. Los resultados se dan en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Ángulos de contacto de baldosas de pared tratadas con condensados de silano fluoroquímico

10

Ej	Condensados de silano fluoroquímico	Ángulos de contacto (°)			
		Agua		n-Hexadecano:	
		Inicial	Abrasión	Inicial	Abrasión
1	SFQ-1	94	64	54	30
2	SFQ-2	90	67	58	32
3	SFQ-3	95	62	58	32
4	SFQ-4	89	56	55	30
5	SFQ-5	90	70	55	40
6	SFQ-6	95	68	55	35
7	SFQ-7	92	60	56	32
8	SFQ-8	90	65	59	35
9	SFQ-9	92	56	56	29
10	SFQ-10	92	56	55	30
11	SFQ-11	90	60	50	32
12	SFQ-12	95	65	52	35
13	SFQ-13	90	63	52	29
14	SFQ-14	95	68	52	35
15	SFQ-15	105	78	67	45
16	SFQ-16	108	83	63	48
17	SFQ-17	94	74	62	38
18	SFQ-18	98	70	60	40
19	SFQ-19	97	72	63	45
20	SFQ-20	95	67	60	35
21	SFQ-21	105	80	65	50
C-1	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (5%)	82	45	45	20
C-2	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ TEOS 50/50 (5%)	85	50	40	20
C-3	Ejemplo 3 de la patente de EE.UU. 5.527.931	80	50	40	<20

40

45

50

Los resultados indicaron que se podían obtener baldosas con elevada repelencia al aceite y al agua usando composiciones de policondensado fluoroquímico de acuerdo con la invención. Se midieron elevados ángulos de contacto inicialmente, pero especialmente también después de la abrasión, lo que indica que se obtuvieron recubrimientos sumamente duraderos. Por el contrario, los ejemplos comparativos presentaron repelencia al aceite y/o al agua inferior después de la abrasión. Los condensados de silano fluoroquímico de acuerdo con la invención y aplicados al 1%, mostraron claramente realización mayor que la de los compuestos de silano fluoroquímico de los ejemplos comparativos C-1 o C-2 que se aplicaron al 5%. Además, las baldosas tratadas con un condensado de FQ, preparado a partir de un terpolímero de silano, que contenía grupos funcionales hidrófilos, hidrófobos y oleófobos, como en el ejemplo comparativo C-3 presentaron propiedades de repelencia al aceite y/o al agua inferiores.

55

Ejemplos 22 a 25

60

65

En los ejemplos 22 a 25, se usaron condensados parciales de silano fluoroquímico SFQ-22 a SFQ-25 para tratar baldosas vidriadas blancas calentadas previamente por medio de aplicación en aerosol. Las baldosas tratadas se curaron por calor a 150°C, durante 30 minutos. Tras enfriar a 50°C, el producto en exceso se eliminó puliendo con una toallita de papel. Se midieron los ángulos de contacto antes y después de la abrasión con una máquina limpiadora Erichsen. Los resultados se dan en la Tabla 4.

ES 2 277 985 T3

TABLA 4

Ángulos de contacto de baldosas tratadas

Ej	Condensados de silano fluoroquímico	Ángulos de contacto (°)			
		Agua		n-Hexadecano	
		Inicial	Abrasión	Inicial	Abrasión
22	SFQ-22	100	65	62	30
23	SFQ-23	104	69	64	38
24	SFQ-24	95	60	62	32
25	SFQ-25	96	66	64	35

Como se puede ver a partir de los resultados de la tabla, se pudo obtener buena repelencia al aceite y al agua en el caso de que las baldosas se trataran con los condensados parciales oligómeros fluoroquímicos. No sólo se observó buena repelencia inicial sino también buena resistencia a la abrasión.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición fluoroquímica que comprende:

- 5 (a) uno o más oligómeros fluoroquímicos procedentes de una polimerización por radicales libres de uno o más monómeros fluorados y opcionalmente uno o más monómeros no fluorados en presencia de un agente de transferencia de cadena, estando dicho oligómero fluoroquímico sin grupos ácidos y comprendiendo uno o más grupos de la fórmula:



15 en la que M^1 se selecciona del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, R representa un grupo no hidrolizable, Y representa un grupo hidrolizable, q es 0, 1 ó 2, p iguala a la valencia de M^1 y es 3 ó 4 y $p-q-1$ es al menos 1;

- 20 (b) uno o más compuestos no fluorados de un elemento M^2 seleccionado del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn y con al menos dos grupos hidrolizables por molécula en una cantidad suficiente para formar un producto de policondensación en la reacción con dicho oligómero fluoroquímico (a);
- (c) agua y
- (d) disolvente orgánico en una cantidad suficiente para disolver y/o dispersar los componentes (a), (b) y (c)

25 y
en la que dicho monómero fluorado corresponde a la fórmula:



en la que R_f representa un grupo alifático fluorado con al menos 3 átomos de carbono o un grupo poliéter fluorado, X representa un grupo de enlace divalente orgánico y E representa un grupo etilénicamente insaturado no fluorado.

35 2. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho uno o más grupos de la fórmula (I) están contenidos en unidades procedentes de dicho uno o más monómeros no fluorados o en un resto procedente de dicho agente de transferencia de cadena.

40 3. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho oligómero fluoroquímico corresponde a la fórmula general:



en la que A representa hidrógeno o el resto de una especie de iniciación;

M^f representa unidades procedentes de uno o más monómeros fluorados;

M^h representa unidades procedentes de uno o más monómeros no fluorados;

M^a representa unidades con un grupo sililo representado por la fórmula:



en la que cada uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable;

65 G es un grupo orgánico monovalente que comprende el resto de un agente de transferencia de cadena,

n representa un valor de 1 a 100;

m representa un valor de 0 a 100;

y r representa un valor de 0 a 100;

5 y n+m+r es al menos 2;

con la condición de que al menos una de las siguientes condiciones se cumpla:

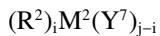
10 (a) G contiene un grupo sililo de la fórmula:



20 en la que cada Y^1 , Y^2 e Y^3 representa independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable o

(b) r es al menos 1 y al menos uno de Y^4 , Y^5 e Y^6 representa un grupo hidrolizable.

25 4. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho componente (b) corresponde a la fórmula (VII)



30 en la que R^2 representa un grupo no hidrolizable, M^2 representa un elemento seleccionado del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, j es 3 ó 4 dependiendo de la valencia de M^2 , i es 0, 1 ó 2 e Y^7 representa un grupo hidrolizable.

35 5. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso del componente (a) al componente (b) está entre 2:1 y 1:20.

6. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de componente (a) está entre 0,05 y 10% en peso y la cantidad de componente (b) está entre 0,05 y 20% en peso de la composición total.

40 7. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de agua es al menos 0,1% en peso de composición total.

45 8. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un catalizador ácido o básico.

9. Composición fluoroquímica que comprende un producto de condensación de dicho uno o más oligómeros fluoroquímicos como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y dicho uno o más compuestos no fluorados como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

50 10. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicho producto de condensación es un producto de condensación obtenible después de una reacción de condensación sustancialmente completa de dicho uno o más oligómeros fluoroquímicos y dicho uno o más compuestos no fluorados.

55 11. Composición fluoroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicho producto de condensación es un condensado parcial procedente de una condensación parcial de dicho uno o más oligómeros fluoroquímicos y dicho uno o más compuestos no fluorados.

60 12. Composición fluoroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que dicho producto de condensación es un producto de condensación de dichos uno o más oligómeros fluoroquímicos y dichos uno o más compuestos no fluorados y un agente de reticulación, siendo dicho agente de reticulación un compuesto de un elemento M^3 que se selecciona del grupo que consiste en: Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn y Zn, teniendo dicho agente de reticulación además al menos un grupo hidrolizable y al menos un grupo funcional reactivo por molécula que es capaz de acoplarse en una reacción de reticulación.

65 13. Composición fluoroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que dicho producto de condensación está contenido en dicha composición en una cantidad entre 0,05 y 50% en peso.

ES 2 277 985 T3

14. Composición fluoroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que dicho producto de condensación se disuelve o se dispersa en un disolvente orgánico.
15. Método para tratar un substrato, que comprende las etapas de recubrir al menos parte de la superficie de dicho substrato con una composición fluoroquímica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho substrato es: vidrio, cerámica, metal, un substrato fibroso o uno polimérico.
- 10 17. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, en el que dicho método implica además la etapa de someter el substrato recubierto a una temperatura elevada en el intervalo de 40 a 300°C.
- 15 18. Uso de una composición fluoroquímica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para proporcionar repelencia al aceite y/o al agua a un substrato.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65