



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 287**

51 Int. Cl.:
C07C 311/09 (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01)
D06M 13/248 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01991460 .5**
86 Fecha de presentación : **26.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1366023**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2003**

54 Título: **Oligómeros de éster que confieren repelencia al agua y al aceite, que comprenden restos perfluoroalquilo.**

30 Prioridad: **09.03.2001 US 803708**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

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

72 Inventor/es: **Qiu, Zai-Ming**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 298 287 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

Oligómeros de éster que confieren repelencia al agua y al aceite, que comprenden restos perfluoroalquilo.

5 Esta invención se refiere a composiciones fluoradas que comprenden uno o más compuestos u oligómeros que tienen al menos una unidad repetitiva que contiene flúor y al menos un grupo terminal que contiene flúor. Esta invención también se refiere a artículos que comprenden un sustrato y la composición fluorada, que se puede aplicar como revestimientos o incorporar como aditivos de fusión, las composiciones fluoradas confieren repelencia al aceite y al agua al sustrato. En otros aspectos, esta invención se refiere a procedimientos para conferir a sustratos y artículos, características de repelencia al agua y al aceite.

10 El uso de ciertas composiciones fluoradas sobre fibras y sustratos fibrosos, tales como textiles, papel, y cuero, para conferir repelencia al agua y al aceite y resistencia a la suciedad y a las manchas es bien conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, Banks, Ed., *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, Inglaterra, 1979, pp. 226-234. Tales composiciones fluoradas incluyen, por ejemplo, guanidinas fluoradas (patente de EE.UU. n.º 4.540.497, Chang *et al.*), composiciones de compuestos químicos fluorados catiónicos y no catiónicos (patente de EE.UU. n.º 4.566.981, Howells), composiciones que contienen ácido carboxílico fluorado y resina catiónica epoxídica (patente de EE.UU. n.º 4.426.466, Schwartz), carbodiimidias alifáticas fluoradas (patente de EE.UU. n.º 4.215.205, Landucci), alcoholes alifáticos fluorados (patente de EE.UU. n.º 4.468.527, Patel), polímeros de adición que contienen flúor, copolímeros, y macrómeros (patentes de EE.UU. n.º 2.803.615; 3.068.187; 3.102.103; 3.341.497; 3.574.791; 3.916.053; 4.529.658; 5.216.097; 5.276.175; 5.725.789; 6.037.429), ésteres fosfato que contienen flúor (patentes de EE.UU. n.º 3.094.547; 5.414.102; 5.424.474), uretanos que contienen flúor (patentes de EE.UU. n.º 3.987.182; 3.987.227; 4.504.401; 4.958.039), alofanatos fluorados (patente de EE.UU. n.º 4.606.737) biurets fluorados (patente de EE.UU. n.º 4.668.406), oxazolidinonas fluoradas (patente de EE.UU. n.º 5.025.052), y piperazinas fluoradas (patente de EE.UU. n.º 5.451.622).

15 Desde hace mucho está bien documentado que el segmento fluorado, $F(CF_2)_n-$, de esencialmente cualquier compuesto, oligómero, o polímero que confiere repelencia al aceite y al agua, debe tener seis o más átomos de carbono; es decir, n debe ser igual o mayor que 6 (Philips, R. W. y Dettre, R. H., *J. Col. and Interface Sci.* 56 (2), (1976)). Sin embargo, el uso de tales composiciones fluoradas de la técnica anterior que tienen segmentos fluorados con $n > 6$, se han citado como una preocupación potencial. Muchos compuestos u oligómeros que confieren repelencia al agua y al aceite conocidos previamente, contienen restos perfluorooctilo. Estos tensioactivos finalmente se degradan a compuestos que contienen perfluoroctilo. Se ha indicado que ciertos compuestos que contienen perfluoroctilo pueden tender a bioacumularse en organismos vivos; esta tendencia se ha citado como una preocupación potencial refiriéndose a algunos compuestos fluorados. Por ejemplo, véase la patente de EE.UU. n.º 5.688.884 (Baker *et al.*). Como resultado, existe un deseo de composiciones que contienen flúor, que son eficaces proporcionando las propiedades de repelencia al agua y aceite deseadas, y/o de eliminación de suciedad o resistencia a las manchas, y que se eliminen más eficazmente del cuerpo (incluyendo la tendencia de la composición y sus productos de degradación).

20 En un aspecto, esta invención se refiere a composiciones químicas que comprenden uno o más compuestos u oligómeros, que tienen al menos una unidad repetitiva que contiene flúor y al menos un grupo terminal que contiene flúor. Estos compuestos u oligómeros comprenden el producto de la reacción de condensación de (a) uno o más polioles; (b) uno o más compuestos de poliácido (tales como ácidos carboxílicos, ésteres, haluros de acilo); y (c) uno o más compuestos monofuncionales que contienen flúor, que comprenden un grupo funcional que es reactivo con el grupo hidroxilo del poliol (a) o con el grupo acilo del compuesto de poliácido (b) en la que al menos una parte de los compuestos de poliol comprende además al menos un grupo que contiene flúor seleccionado del grupo que consiste en perfluoroalquilo, perfluoroheteroalquilo y perfluoroheteroalquileno. Opcionalmente, los oligómeros fluorados comprenden además grupos solubilizantes en agua y/o grupos polimerizables.

25 Según se usa en esta memoria, el término "oligómero" se refiere a una molécula de polímero que consiste en solamente algunas, es decir hasta un promedio de 10, pero preferiblemente hasta un promedio de 5, unidades repetitivas (polimerizadas) o repetibles. Cada unidad repetitiva comprende un grupo éster que deriva o es derivable de la reacción de al menos un poliol teniendo un promedio de más de uno, preferiblemente dos o más restos de hidróxilo; y al menos un compuesto de poliácido teniendo un promedio de más de uno, preferiblemente dos o más restos de acilo, donde al menos una parte de los compuestos de poliol comprende además un resto que contiene flúor, seleccionado del grupo que consiste en perfluoroalquilo, perfluoroalquileno, perfluoroheteroalquilo, y perfluoroheteroalquileno. El oligómero se termina con uno o más grupos perfluoroalquilo, uno o más grupos perfluoroheteroalquilo, o sus mezclas.

30 Ciertas realizaciones preferidas de las composiciones fluoradas de la presente invención incluyen aquellas composiciones que comprenden grupos R_f terminales y colgantes, que tienen de 1 a 12 carbonos, preferiblemente 6 o menos carbonos, lo más preferiblemente tres a cinco carbonos. Incluso con grupos R_f que son relativamente cortos (es decir, una longitud de cadena carbonada menor que ocho átomos de carbono), estas composiciones fluoradas, sorprendentemente, confieren excelente repelencia al agua y al aceite y eliminación de manchas o resistencia a las manchas y presentan ángulos de contacto dinámicos con hexadecano y agua elevados. Aunque las composiciones que comprenden bajo contenido de flúor son menos caras, los grupos R_f más cortos de ocho carbonos típicamente han sido pasados por alto por los expertos en la técnica, pues se cree que confieren menor repelencia al agua y al aceite y resistencia a las manchas.

Cuando los compuestos además comprenden grupos solubilizantes en agua, las composiciones fluoradas de la presente invención presentan solubilidad en agua o dispersabilidad en agua, mientras proporcionan al mismo tiempo unas propiedades de eliminación de manchas y repelencia al agua sorprendentemente buenas. Estas realizaciones incluyen, por ejemplo, aquellas composiciones químicas que comprenden un oligómero de éster que contiene uno o más grupos solubilizantes. Los grupos solubilizantes incluyen carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amonio, amonio cuaternario, y sus mezclas. Estas realizaciones son particularmente adecuadas para los tratamientos tópicos uniformes sobre una variedad de sustratos donde no se desea el uso de disolventes orgánicos.

Cuando los compuestos comprenden además grupos polimerizables, los revestimientos derivados de las composiciones fluoradas de la presente invención presentan mayor durabilidad. Es decir, las propiedades de resistencia a las manchas y repelencia permanecen incluso después de la abrasión, raspado, lavado, exposición a la intemperie.

Otra realización de la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende una disolución que comprende la composición fluorada de la presente invención y un disolvente. En esta realización, la composición fluorada se disuelve o se dispersa en el disolvente. Cuando se aplica a un sustrato, esta composición de revestimiento proporciona una distribución uniforme de la composición química sobre el sustrato sin alterar el aspecto del sustrato. Esta invención se refiere además a un método para conferir a un sustrato características de repelencia al agua y aceite, eliminación de manchas o resistencia a las manchas, que comprende una o más superficies, que comprende las etapas de:

- (a) aplicar la composición de revestimiento de la presente invención sobre una o más superficies del sustrato, donde la composición de revestimiento comprende:
 - (i) al menos un disolvente; y
 - (ii) la composición fluorada de la invención; y
- (b) curar la composición de revestimiento.

Las composiciones fluoradas de la presente invención se pueden aplicar como revestimientos a una amplia variedad de sustratos, por ejemplo, por aplicación tópica, para conferir a los sustratos propiedades de repelencia al agua y al aceite, eliminación de manchas, y resistencia a las manchas. Al ensayar los sustratos revestidos con las composiciones fluoradas de la presente invención, se han observado ángulos de contacto dinámicos con hexadecano y agua inesperadamente elevados.

Cuando se aplican como un revestimiento, las composiciones químicas de la presente invención pueden proporcionar una película uniforme. Aplicadas como un revestimiento, las composiciones químicas de la presente invención no cambian el aspecto del sustrato al que se aplican. Además, con ciertas composiciones químicas de la presente invención, no hay necesidad de curar a temperatura elevada; se pueden curar (es decir, secar) a temperatura ambiente. Algunas composiciones requieren mayor temperatura, es decir hasta 130°C.

Las composiciones fluoradas de la presente invención también se pueden incorporar en un polímero como una masa fundida polimérica. La composición polimérica comprende uno o más polímeros termoplásticos o termoendurecibles y la composición fluorada de la invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar una composición repelente que comprende las etapas de

- (a) combinar la composición fluorada y al menos un polímero termoplástico; y
- (b) procesar en estado fundido la combinación resultante.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar una composición repelente que comprende las etapas de:

- (a) combinar la composición fluorada y al menos un polímero termoendurecible o polímero cerámico o los precursores reactivos de dicho polímero o polímero cerámico; y
- (b) curar la combinación resultante.

Esta invención también proporciona un artículo que comprende un sustrato revestido o mezclado con la composición fluorada de la invención. Tras la aplicación y el curado de la composición fluorada sobre el sustrato o la mezcla en fusión de la composición fluorada con el sustrato, el sustrato presenta ángulos de contacto con hexadecano y agua sorprendentemente elevados, que se correlacionan normalmente con las propiedades de repelencia al agua y al aceite, eliminación de manchas, o resistencia a las manchas.

Aún más, esta invención se refiere además a un método para conferir a un artículo con forma características de repelencia al agua y aceite, eliminación de manchas o resistencia a las manchas, que comprende las etapas de:

- (a) mezclar en fusión una composición fluorada con uno o más polímeros termoplásticos y
- (b) conformar la masa fundida en un artículo con forma;

ES 2 298 287 T3

La presente invención también se refiere a un proceso para preparar una composición repelente que comprende las etapas de

(a) combinar una composición fluorada y al menos un polímero termoplástico; y

(b) procesar en estado fundido la combinación resultante.

Aún más, esta invención se refiere a un método para conferir a un artículo características de repelencia al agua y aceite, eliminación de manchas o resistencia a las manchas que comprende las etapas de:

(a) mezclar en fusión una composición fluorada de la presente invención con uno o más polímeros termoplásticos y

(b) conformar la masa fundida en un artículo formado;

A no ser que se indique de otra manera, los siguientes términos usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones tienen los significados que se dan a continuación:

“Acilooxi” significa un radical $-OC(O)R$ donde R es alquilo, alqueniilo; y cicloalquilo, p.ej. acetoxi, 3,3,3-trifluoroacetoxi, propioniloxi.

“Alcoxi” significa un radical $-OR$ donde R es un grupo alquilo como se define a continuación, p. ej., metoxi, etoxi, propoxi, butoxi.

“Alquilo” significa un radical hidrocarbonado monovalente saturado lineal que tiene de uno a doce átomos de carbono o un radical hidrocarbonado monovalente saturado ramificado que tiene de tres a doce átomos de carbono, p.ej., metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, pentilo.

“Alquilenilo” significa un radical hidrocarbonado divalente saturado lineal que tiene de uno a doce átomos de carbono o un radical hidrocarbonado divalente saturado ramificado que tiene de tres a doce átomos de carbono, p.ej., metileno, etileno, propileno, 2-metilpropileno, pentileno, hexileno.

“Aralquilenilo” significa un radical alquilenilo definido anteriormente con un grupo aromático unido al radical alquilenilo, p. ej., bencilo, piridilmetilo, 1-naftiletilo.

“Composición química curada” significa que la composición química se seca, o que el disolvente se ha evaporado de la composición química a temperatura ambiente o superior, hasta sequedad, hasta aproximadamente 24 horas.

“Substrato fibroso” significa materiales que comprenden fibras sintéticas o inorgánicas tales como tejidos, tejidos de punto, no tejidos, alfombras, y otros textiles; y materiales que comprenden fibras naturales tales como algodón, papel y cuero.

“Monoalcohol fluorocarbonado” significa un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo perfluoroalquilo o perfluoroheteralquilo, p.ej. $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $C_4F_9CH_2CH_2OH$, $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$, $c-C_6F_{11}CH_2OH$.

“Substrato duro” significa cualquier material rígido que mantiene su forma, p. ej., vidrio, cerámica, hormigón, piedra natural, madera, metales, plásticos.

“Heteroacilooxi” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para acilooxi excepto que pueden estar presentes uno o más heteroátomos (es decir, oxígeno, azufre, y/o nitrógeno) en el grupo R y el número total de átomos de carbono presentes puede ser hasta 50, p.ej., $CH_3CH_2OCH_2CH_2C(O)O-$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2C(O)O-$, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)O-$.

“Heteroalcoxi” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para alcoxi excepto que pueden estar presentes uno o más heteroátomos (es decir, oxígeno, azufre, y/o nitrógeno) en la cadena alquílica y el número total de átomos de carbono presentes puede ser hasta 50, p.ej., $CH_3CH_2OCH_2CH_2O-$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nH$.

“Heteroalquilo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para alquilo excepto que pueden estar presentes uno o más heteroátomos (es decir, oxígeno, azufre y/o nitrógeno) en la cadena alquílica, estando separados estos heteroátomos unos de otros por al menos un carbono, p.ej., $CH_3CH_2OCH_2CH_2-$, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2-$, $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2-$.

“Heteroalquilenilo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para alquilenilo excepto que pueden estar presentes uno o más heteroátomos (es decir, oxígeno, azufre y/o nitrógeno) en la cadena alquílica, estando separados estos heteroátomos unos de otros por al menos un carbono, p.ej., $-CH_2OCH_2O-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$.

ES 2 298 287 T3

“Heteroaralquileo” significa un radical aralquileo definido anteriormente excepto que pueden estar presentes en la cadena átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, p.ej., fenilenoximetilo, fenilenoxtietilo, bencilenoximetilo.

“Halo” significa fluoro, cloro, bromo, o yodo, preferiblemente fluoro y cloro.

“Perfluoroalquilo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para “alquilo” excepto que todos o esencialmente todos los átomos de hidrógeno del radical alquilo se sustituyen por átomos de flúor y el número de átomos de carbono es de 1 a 12, p.ej. perfluoropropilo, perfluorobutilo, perfluorooctilo.

“Perfluoroalquileo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para “alquileo” excepto que todos o esencialmente todos los átomos de hidrógeno del radical alquileo se sustituyen por átomos de flúor, p. ej., perfluoropropileno, perfluorobutileno, perfluorooctileno.

“Perfluoroheteroalquilo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para “heteroalquilo” excepto que todos o esencialmente todos los átomos de hidrógeno del radical heteroalquilo se sustituyen por átomos de flúor y el número de átomos de carbono es de 3 a 100, p.ej., $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ donde m es de 10 a 30.

“Perfluoroheteroalquileo” tiene esencialmente el significado dado anteriormente para “heteroalquileo” excepto que todos o esencialmente todos los átomos de hidrógeno del radical heteroalquileo se sustituyen por átomos de flúor, y el número de átomos de carbono es de 3 a 100, p.ej., $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2-$.

“Grupo perfluorado” significa un grupo orgánico en el que todos o esencialmente todos los átomos de hidrógeno unidos a carbonos están sustituidos por átomos de flúor, p. ej., perfluoroalquilo, perfluoroheteroalquilo.

“Compuesto de poliacilo” significa un compuesto que contiene dos o más grupos acilos, o sus derivados, tales como ácido carboxílico, éster o haluro de acilo unido a un grupo orgánico multivalente, p.ej. adipato de dimetilo.

“Poliol” significa un compuesto orgánico o polímero con un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula, p.ej. etilenglicol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol.

“Poroso” significa capaz de empaparse de un líquido.

Las composiciones fluoradas de la presente invención comprenden el producto de la reacción de condensación de (a) uno o más polioles fluorados; (b) uno o más compuestos de poliacilo (tales como ácidos carboxílicos, ésteres, haluros de acilo); y (c) uno o más compuestos monofuncionales que contienen flúor, que comprenden un grupo funcional que es reactivo con el grupo hidroxilo del poliol (a) o el grupo acilo del compuesto de poliacilo (b). Los compuestos de polioles fluorados, comprenden además al menos un grupo que contiene flúor seleccionado del grupo que consiste en perfluoroalquilo, perfluoroheteroalquilo y perfluoroheteroalquileo. Los oligómeros de éster pueden comprender además uno o más polioles no fluorados.

Opcionalmente, los compuestos pueden comprender además uno o más grupos solubilizantes en agua por el producto de reacción adicional de un compuesto que comprende uno o más grupos solubilizantes en agua, seleccionados del grupo que consiste en carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amonio, y grupos amonio cuaternario, y al menos un resto electrófilo o nucleófilo, reactivo con un grupo hidroxilo o un grupo acilo.

Opcionalmente, los compuestos pueden comprender además uno o más grupos polimerizables por el producto de reacción adicional de un compuesto que comprende uno o más grupos polimerizables y al menos un resto electrófilo o nucleófilo, reactivo con un grupo hidroxilo o un grupo acilo.

El compuesto u oligómero comprende al menos una unidad polimerizada repetitiva o repetible. Cada unidad repetitiva o repetible comprende uno o más grupos que contienen flúor colgantes o en la cadena, seleccionados del grupo que consiste en perfluoroalquilo, perfluoroalquileo, perfluoroheteroalquilo, y perfluoroheteroalquileo, y un grupo éster que se forma a partir de la reacción entre un poliol y un compuesto de poliacilo. El compuesto u oligómero se termina con (i) uno o más grupos perfluoroalquilo, uno o más grupos perfluoroheteroalquilo, o su mezcla. Por brevedad “oligómero” incluirá compuestos y oligómeros.

En una realización preferida, la composición fluorada de la presente invención comprende una mezcla de moléculas de éster a partir del producto de reacción de (a) uno o más compuestos de poliacilo, (b) uno o más polioles, y (c) uno o más compuestos monofuncionales fluorados en el que al menos uno de dichos compuestos de polioles comprende un grupo fluorado. La mezcla de moléculas de éster comprende preferiblemente moléculas de éster que tienen un número variable de unidades repetitivas o repetibles, incluyendo cero, uno, dos, y más unidades repetitivas. Esta mezcla de moléculas de éster que comprende un número variable de unidades repetitivas permite la mezcla simple de los componentes anteriores en la preparación de la composición fluorada.

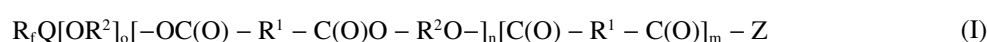
La composición fluorada de la presente invención comprende una mezcla de moléculas de éster a partir de la reacción de al menos un compuesto de diacilo (o un derivado del mismo, por ejemplo, un haluro de ácido dicarboxílico, un anhídrido de ácido dicarboxílico o un éster de ácido dicarboxílico), al menos un poliol fluorado, y al menos un

ES 2 298 287 T3

monoalcohol que contiene flúor o un ácido monocarboxílico (o derivado) que contiene flúor, con la condición de que al menos una parte de los compuestos de poliol comprende un grupo que contiene flúor colgante o en la cadena.

Así, la composición fluorada puede comprender un solo compuesto de éster u oligómero que contiene flúor que tiene un cierto número de las unidades repetidas o repetitivas especificadas (un número mayor o igual a uno), o puede comprender una mezcla de tales compuestos y/o oligómeros con un número variable de unidades repetitivas. Preferiblemente, la composición comprende una mezcla de moléculas de éster de estructura variable, más preferiblemente, una mezcla de al menos un oligómero de éster (2 o más unidades repetitivas) y al menos un compuesto de éster (1 unidad repetitiva). La composición fluorada global contiene generalmente, en relación a la cantidad de sólidos presentes en el sistema, al menos 3 por ciento en peso, preferiblemente al menos 5 por ciento en peso, de flúor unido al carbono en forma de grupos fluorados.

Los compuestos de éster y oligómeros se pueden representar por la siguiente fórmula (I):



en la que:

o es un número de 0 a 1 incluidos;

n es un número de 1 a 10 incluidos;

m es un número de 0 a 1 incluidos;

R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12, preferiblemente 6 o menos, lo más preferiblemente 3 a 5 átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono;

Q es un grupo enlazante divalente;

R^1 es un grupo orgánico polivalente que es un residuo de un compuesto de poliacilo, es decir un grupo heteroalquileno, cicloalquileno o alquileno de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, y lo más preferiblemente dos átomos de carbono; o un grupo arileno de 6 a 12 átomos de carbono;

R^2 es un grupo orgánico divalente que es un residuo del poliol, al menos una parte del cual está sustituido con o contiene uno o más grupos perfluoroalquilo, grupos perfluoroheteroalquilo, grupos perfluoroheteroalquileno, o sus mezclas;

Z es $R_f Q$ -, un grupo solubilizante en agua o un grupo polimerizable.

Con respecto a los grupos R_f descritos anteriormente, se prefiere que el grupo R_f tenga 6 o menos átomos de carbono. Se cree que los grupos R_f de cadena más corta tienen una tendencia reducida a bioacumularse como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.688.884.

Con respecto a los grupos R^1 descritos anteriormente, se entenderá que el grupo R^1 se puede sustituir adicionalmente con un grupo acilo colgante (o su equivalente), como sería el caso si el compuesto de poliacilo fuese un compuesto de triacilo tal como un triéster. El "tercer" grupo acilo, que cuelga de R^1 , puede servir como un punto de unión de un compuesto polimerizable o un compuesto solubilizante en agua. De manera similar, los grupos R^2 pueden estar sustituidos adicionalmente con grupos hidroxí colgantes, como sería el caso si el poliol fuese un triol. El "tercer" grupo hidroxí que cuelga de R^2 , puede servir también como un punto de unión de un compuesto polimerizable o un compuesto solubilizante en agua.

Grupos enlazantes Q adecuados incluyen las siguientes estructuras además de un enlace covalente. Para los fines de esta lista, cada k es independientemente un número entero de 0 a 20, R_1' es hidrógeno, fenilo, o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y R_2' es alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Cada estructura no depende de la dirección, es decir $-(CH_2)_k C(O)O-$ es equivalente a $-O(O)C(CH_2)_k-$.

ES 2 298 287 T3

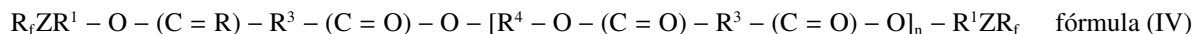
	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-
	-(CH ₂) _k O(O)C-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ O(O)C-
5	-(CH ₂) _k C(O)O-	-(CH ₂) _k SC(O)-
	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k O(O)C-
10	-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k OC(O)-
	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k SO ₂ -
	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O-	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k -
15	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k C(O)O-	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O-
	-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k C(O)O-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O-
20	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k C(O)O-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ C(O)O-
	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O-	-(CH ₂) _k O-
	-OC(O)NR ₁ '(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k NR ₁ '-
25	-C _k H _{2k} -OC(O)NH-	-C _k H _{2k} -NR ₁ 'C(O)NH-, y
	-(CH ₂) _k NR ₁ 'C(O)O-	

30

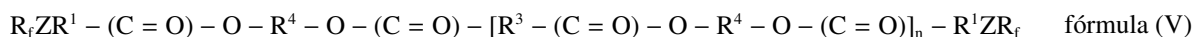
Se entenderá que se pueden presentar mezclas de compuestos que corresponden a la fórmula general, además de los compuestos individuales, y que o, m y n se pueden presentar como valores no enteros.

35

Las clases preferidas de compuestos de éster y oligómeros que contienen flúor son los representados por las siguientes fórmulas



40



45

(siendo los de las fórmulas IV los más preferidos), donde cada R¹ZR_f es independientemente el residuo de al menos un monoalcohol que contiene flúor o un ácido monocarboxílico (o derivado) que contiene flúor; cada R³ y cada R⁴ comprenden independientemente al menos un resto alifático, heteroalifático, alicíclico saturado, heteroalíclico saturado, aromático, heteroaromático o polimérico; y n es un número entero de al menos uno; con la condición de que R⁴ comprende un grupo que contiene flúor colgante o en la cadena. El resto aromático o heteroaromático puede comprender uno o más anillos (que pueden estar condensados o pueden estar separados por uno o más grupos separadores, por ejemplo un grupo alifático), y los grupos éster adyacentes se pueden unir a un solo anillo o a diferentes anillos del resto aromático o heteroaromático. Los anillos pueden estar sustituidos con otros grupos que no interfieren con la reactividad de grupo hidroxilo o ácido carboxílico, no causan reacciones secundarias no deseadas, y no causan descomposición de la composición fluorada resultante durante el uso (por ejemplo, uno o más grupos halógeno, alquilo, alcoxi o arilo sustituidos en lugar de uno o más átomos de hidrógeno unidos al anillo). El resto polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio numérico en el intervalo de 500 a 4000 (más preferiblemente, 1000 a 2500).

55

60

R_f, Z y R¹ son como se describen. Cuando se usa un ácido monocarboxílico (o derivado) que contiene flúor, Z y R¹, tomados juntos pueden ser un enlace covalente. Cuando R³ es aromático, R³ es preferiblemente fenileno, naftaleno, bifenileno, bis(fenil)metileno o bis(fenil)propilideno (más preferiblemente, fenileno; lo más preferiblemente, meta- o para-fenileno). Cuando R⁴ no comprende un grupo que contiene flúor, preferiblemente es un resto alifático divalente, alicíclico saturado, poliéster alifático o poli(oxialquileno); más preferiblemente un resto alifático divalente, poliéster alifático o poli(oxialquileno); incluso más preferiblemente hexileno, etileno, propileno, butileno, neopentileno, etilenoetileno, bis(etilenoxicarbonil)fenileno, policaprolactona, polioxi-etileno o polioxi-propileno; lo más preferiblemente, hexileno, butileno, etileno o propileno. n es generalmente un número entero en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 1 a 8; más preferiblemente 1 a 6; lo más preferiblemente 1 a 4.

65

Los polioles adecuados para usar en la preparación de las composiciones fluoradas de la presente invención que comprenden una mezcla de moléculas de polioles, incluyen aquellos polioles orgánicos que tienen una funcionalidad

ES 2 298 287 T3

hidroxílica promedio mayor que 1 (preferiblemente 2 a 3; lo más preferiblemente, 2, pues los dioles son los más preferidos). Los grupos hidroxilo pueden ser primarios o secundarios, prefiriéndose los grupos hidroxilo primarios por su mayor reactividad.

- 5 Los polioles adecuados, incluyen aquellos que comprenden al menos un resto alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, aromático, heteroaromático, o polimérico. Los polioles preferidos son polioles alifáticos o poliméricos que contienen grupos hidroxilo como grupos terminales.

10 Los polioles pueden comprender al menos un grupo que contiene flúor seleccionado del grupo que consiste en restos perfluoroalquilo, perfluoroheteroalquilo, y perfluoroalquileno. Todas las cadenas perfluorocarbonadas, que comprenden estos restos perfluorados, tienen preferiblemente seis o menos átomos de carbono. Se prefieren los restos perfluoroalquilo, prefiriendo los restos perfluoroalquilo que tienen 6 o menos átomos de carbono y prefiriendo más 3 a 5 átomos de carbono. Los restos perfluoroheteroalquilo pueden tener 3 a 50 átomos de carbono. Los grupos perfluoroheteroalquilo pueden tener de 3 a 50 átomos de carbono. Los restos perfluoroheteroalquilo y alquileno son 15 preferiblemente perfluoropoliéteres con cadena perfluorocarbonada de no más de seis átomos de carbono.

20 Las mezclas de polioles fluorados y no fluorados se pueden utilizar ventajosamente en la preparación de ciertas de las composiciones fluoradas de la presente invención. Por ejemplo, la inclusión de un poliol no fluorado puede alterar la temperatura de fusión de la composición fluorada, haciéndola más eficaz a las temperaturas de procesamiento usadas normalmente en una aplicación dada. También se consigue mayor rentabilidad sustituyendo una parte del poliol(es) fluorado(s) más caro con el poliol(es) no fluorado(s) menos caro. La selección del poliol(es) no fluorado(s) y la cantidad para usar, se determina por los requisitos de funcionamiento, por ejemplo temperatura de fusión y repelencia. Un intervalo útil de razones de poliol(es) no fluorado(s) a polioles fluorados es 1:1 a 1:100.

25 Así, el oligómero de éster fluorado puede comprender los productos de la reacción de condensación de uno o más polioles fluorados, uno o más polioles no fluorados, uno o más compuestos de poliácido y uno o más compuestos monofuncionales que contienen flúor.

30 Los polioles útiles en la presente invención se pueden sustituir opcionalmente con, o contener, otros grupos, incluyendo grupos solubilizantes en agua y grupos polimerizables. Los grupos solubilizantes incluyen carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amonio, amonio cuaternario. Los grupos polimerizables incluyen acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, glicidilo. Tanto los polioles fluorados como los no fluorados pueden comprender además un grupo solubilizante en agua o polimerizable.

35 Ejemplos representativos de polioles fluorados adecuados que comprenden al menos un grupo que contiene flúor incluyen $R_fSO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ tales como N-bis(2-hidroxietyl)perfluorobutilsulfonamida; $R_fOC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fSO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$ tal como $C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fCON(CH_2CH_2OH)_2$; $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fOCH_2CH(OH)CH_2OH$ tales como $C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$; $R_fCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$; $R_fH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$ tales como $C_5F_{11}(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ tales como $C_3F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$; $R_f(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fR''SCH(R''')OH)CH(R''')OH)SR''R_f$; $(R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2)C(CH_2OH)_2$; $((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)C(CH_2OH)_2$; 1,4-bis(1-hidroxi-1,1-dihidroperfluoroetoxietoxi)perfluoro-n-butano $(HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH)$; 1,4-bis(1-hidroxi-1,1-dihidroperfluoropropoxi)perfluoro-n-butano $(HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH)$; polioles de oxetano fluorado obtenidos por la polimerización con apertura de anillo de oxetano fluorado tal como Poly-3-Fox™ (disponible en Omnova Solutions, Inc., Akron Ohio); poliéteralcoholes preparados por polimerización por adición con apertura de anillo de un epóxido sustituido con un grupo orgánico fluorado, con un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo según se describe en la patente de EE.UU. n° 4.508.916 (Newell *et al*); y perfluoropoliéter-dioles tales como Fomblin™ ZDOL $(HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH)$, disponible en Ausimont); donde R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 6 o menos átomos de carbono, o sus mezclas; R' es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; R'' es un alquileno de cadena lineal o ramificada de 1 a 12 átomos de carbono, alquilentio-alquileno de 2 a 12 átomos de carbono, alquilen-oxialquileno de 2 a 12 átomos de carbono, o alquileniminoalquileno de 2 a 12 átomos de carbono, donde el átomo de nitrógeno contiene como tercer sustituyente hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; y R''' es un alquileno de cadena lineal o ramificada de 1 a 12 átomos de carbono o un alquileno-polióxialquileno de fórmula $C_rH_{2r}(OC_sH_{2s})_n$ donde r es 1-12, s es 2-6, y t es 1-40.

65 Los polioles preferidos que comprenden al menos un grupo que contiene flúor incluyen N-bis(2-hidroxietyl)perfluorobutilsulfonamida; polioles de oxetano fluorado obtenidos por la polimerización con apertura de anillo de oxetano fluorado tal como Poly-3-Fox™ (disponible en Omnova Solutions, Inc., Akron Ohio); poliéteralcoholes preparados por polimerización por adición con apertura de anillo de un epóxido sustituido con un grupo orgánico fluorado, con un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo según se describe en la patente de EE.UU. n° 4.508.916 (Newell *et al*); perfluoropoliéter-dioles tales como Fomblin™ ZDOL $(HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH)$,

ES 2 298 287 T3

disponible en Ausimont); 1,4-bis(1-hidroxi-1,1-dihidroperfluoroetoxietoxi)perfluoro-n-butano ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$); y 1,4-bis(1-hidroxi-1,1-dihidroperfluoropropoxi)perfluoro-n-butano ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

- 5 Los polioles más preferidos que comprenden al menos un grupo que contiene flúor incluyen N-bis(2-hidroxietyl)perfluorobutilsulfonamida; 1,4-bis(1-hidroxi-1,1-dihidroperfluoropropoxi)perfluoro-n-butano ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Ejemplos representativos de polioles no fluorados, no poliméricos adecuados incluyen alquilenglicoles, polihidroxiciclohexanos, y otros compuestos polihidroxiciclohexanos. Los alquilenglicoles incluyen, por ejemplo, 1,2-etanodiol; 1,2-propanodiol; 3-cloro-1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 2-metil-1,3-propanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); 2-etil-1,3-propanodiol; 2,2-dietyl-1,3-propanodiol; 1,5-pentanodiol; 2-etil-1,3-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; 3-metil-1,5-pentanodiol; 1,2-, 1,5-, y 1,6-hexanodiol; 2-etil-1,6-hexanodiol; bis(hidroxietyl)ciclohexano; 1,8-octanodiol; biciclo-octanodiol; 1,10-decanodiol; triciclo-decanodiol; norbornanodiol; y 1,18-dihidroxiocetadecano. Los polihidroxiciclohexanos incluyen, por ejemplo, glicerina; trimetiloletano; trimetilolpropano; 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol; 1,2,6-hexanotriol; pentaeritritol; quinitol; manitol; y sorbitol. Los otros compuestos polihidroxiciclohexanos incluyen, por ejemplo, polioles tales como di(etilenglicol); tri(etilenglicol); tetra(etilenglicol); tetrametilenglicol; dipropilenglicol; diisopropilenglicol; tripropilenglicol; ácido bis(hidroxietyl)propiónico; N,N-bis(2-hidroxietyl)-3-aminopropiltrióxosilano; bicina; 1,11-(3,6-dioxaundecano)diol; 1,14-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)diol; 1,8-(3,6-dioxa-2,5,8-trimetiloctano)diol; 1,14-(5,10-dioxatetradecano)diol; aceite de ricino; 2-butino-1,4-diol; N,N-bis(hidroxietyl)benzamida; 4,4'-bis(hidroxietyl)difenilsulfona; 1,4-bencenodimetanol; 1,3-bis(2-hidroxietyl)benzeno; 1,2-dihidroxi-benceno; resorcina; 1,4-dihidroxi-benceno; ácido 3,5-, 2,6-, 2,5-, y 2,4-dihidroxi-benzoico; 1,6-, 2,6-, 2,5-, y 2,7-dihidroxi-naftaleno; 2,2'- y 4,4'-bifenol; 1,8-dihidroxi-bifenilo; 2,4-dihidroxi-6-metil-pirimidina; 4,6-dihidroxi-pirimidina; 3,6-dihidroxi-piridazina; bisfenol A; 4,4'-etilidenbisfenol; 4,4'-isopropilidenbis(2,6-dimetilfenol); bis(4-hidroxi-fenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-1-feniletano (bisfenol C); 1,4-bis(2-hidroxietyl)piperazina; bis(4-hidroxi-fenil)éter; así como otros polioles alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos saturados, aromáticos, heteroalícíclicos saturados y heteroaromáticos; y similares, y sus mezclas.

Ejemplos representativos de polioles no fluorados poliméricos útiles, incluyen polioxi-etileno, polioxi-propileno, y trioles y propilenglicoles terminados en óxido de etileno de pesos moleculares de 200 a 2000, que corresponden a pesos equivalentes de 100 a 1000 para los dioles o 70 a 700 para trioles; politetrametilenglicoles de peso molecular variable; polidialquilsiloxano-dioles de peso molecular variable; poliésteres terminados en hidroxilo y polilactonas terminadas en hidroxilo (p.ej., policaprolactona-polioles); polialcadienos terminados en hidroxilo (p.ej., polibutadienos terminados en hidroxilo). Si se desea, se pueden usar mezclas de polioles poliméricos.

Los polioles no fluorados poliméricos disponibles comercialmente útiles incluyen materiales de poli(etilenglicol) CarbowaxTM en el intervalo de peso molecular medio numérico (M_n) de 200 a 2000 (disponible en Union Carbide Corp.); materiales de poli(propilenglicol) tales como PPG-425 (disponible en Lyondell Chemicals); copolímeros de bloque de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol) tales como PluronicTM L31 (disponible en BASF Corporation); Bisfenol A etoxilato, Bisfenol A propiloxilato, y Bisfenol A propoxilato/etoxilato (disponible en Sigma-Aldrich); politetrametilén-eter-glicoles tales como PolymegTM 650 y 1000 (disponible en Quaker Oats Company) y los polioles TerathaneTM (disponibles en DuPont); resinas de polibutadieno terminadas en hidroxilo tales como los materiales Poly bdTM (disponibles en Elf Atochem); las serie "PeP" (disponibles en Wyandotte Chemicals Corporation) de polioxi-alquilentroles que tienen grupos hidroxilo secundarios, por ejemplo, "PeP" 450, 550, y 650; policaprolactona-polioles con M_n en el intervalo de 200 a 2000 tales como ToneTM 0201, 0210, 0301, y 0310 (disponibles en Union Carbide); "ParaplexTM U-148" (disponible en Rohm and Haas), un poliéster-diol alifático; poliéster-polioles tales como los poli(etilénadipato)-polioles MultronTM (disponibles en Mobay Chemical Co.); policarbonato-dioles tales como DuracarbTM 120, un carbonato de hexanodiol con $M_n=900$ (disponible en PPG Industries Inc.); y sus mezclas.

Los polioles no fluorados preferidos incluyen 1,2-etanodiol; 1,2- y 1,3-propanodiol; 1,3- y 1,4-butanodiol; neopentilglicol; 1,5-pentanodiol; 3-metil-1,5-pentanodiol; 1,2-, 1,5-, y 1,6-hexanodiol; bis(hidroxietyl)ciclohexano; 1,8-octanodiol; 1,10-decanodiol; di(etilenglicol); tri(etilenglicol); tetra(etilenglicol); di(propilenglicol); di(isopropilenglicol); tri(propilenglicol); poli(etilenglicol)-dioles (peso molecular promedio en número de 200 a 1500); poli(di(etilenglicol)ftalato)-diol (que tiene pesos moleculares medios numéricos de, por ejemplo, 350 ó 575); poli(propilenglicoles)-dioles (peso molecular promedio en número de 200 a 500); copolímeros de bloque de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol) tales como PluronicTM L31 (disponible en BASF Corporation); policaprolactona-dioles (peso molecular promedio en número de 200 a 600); resorcina; hidroquinona; 1,6-, 2,5-, 2,6-, y 2,7-dihidroxi-naftaleno; 4,4'-bifenol; bisfenol A; bis(4-hidroxi-fenil)metano; y sus mezclas.

Los polioles no fluorados más preferidos incluyen 1,2-etanodiol; 1,2- y 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; neopentilglicol; 1,2- y 1,6-hexanodiol; di(etilenglicol); tri(etilenglicol); poli(di(etilenglicol)ftalato)-diol (que tiene pesos moleculares medios numéricos de, por ejemplo, 350 ó 575); poli(etilenglicol)-dioles (que tienen pesos moleculares promedio en número de, por ejemplo, 200, 300, 400); polipropilenglicol (que tiene un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, 425); diol dímero; policaprolactona-diol (que tiene un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, 530); 3,5-dihidroxi-benceno; bisfenol A; resorcina; hidroquinona; y sus mezclas.

ES 2 298 287 T3

Los compuestos de poliácido y sus derivados (por ejemplo, haluros de ácido dicarboxílico, anhídridos de ácido dicarboxílico y ésteres de ácido dicarboxílico) adecuados para usar en la preparación de la composición fluorada comprenden al menos un resto alifático, heteroalifático (es decir, que contiene heteroátomos en la cadena tales como nitrógeno, oxígeno o azufre), alicíclico saturado, heteroalíclico saturado o polimérico. Los compuestos de poliácido pueden contener opcionalmente uno o más grupos “que no interfieren” (grupos que no interfieren con la reactividad de los grupos acilo, no causan reacciones secundarias no deseadas y no causan descomposición de la composición fluorada resultante), por ejemplo, grupos alquilo, sulfonato, éster, éter, halo, haloalquilo, amida o carbamato. Preferiblemente, los compuestos de poliácido son de naturaleza alifática.

Los derivados de acilo, en algunas ocasiones se prefieren frente a los ácidos por una variedad de razones. Por ejemplo, los haluros de acilo proporcionan tanto velocidades de reacción relativamente rápidas como reacciones que tienden a completarse. El HCl resultante es volátil y se puede separar a vacío o mediante otros medios de separación, tales como lavado con agua.

Para aplicaciones en las que no es deseable la evolución del HCl, se puede usar un éster de acilo de alquilo inferior. El uso de tales ésteres de alquilo inferior puede facilitar el procesamiento, debido a sus puntos de fusión inferiores y mayor solubilidad en algunos disolventes (en relación a los ácidos correspondientes). La separación continua del alcohol de alquilo inferior resultante se puede emplear para hacer que la reacción se complete. También se puede usar un catalizador, tal como ácido p-toluensulfónico o ácido trifluorometanosulfónico, y se puede seleccionar de modo que se pueda separar o desactivar (p.ej, hacerlo reaccionar con CaO) tras completarse la reacción, o para producir una descomposición mínima de la composición fluorada resultante bajo las condiciones de uso.

También se pueden usar anhídridos. Los derivados de anhídridos de ácidos dicarboxílicos particularmente útiles son anhídridos cíclicos, que reaccionan relativamente rápido con un alcohol para formar un éster y un grupo ácido carboxílico. Esto permite una preponderancia de monoéster/ácido monocarboxílico que se va a formar a partir de la reacción del anhídrido cíclico con un alcohol (tal como el monoalcohol que contiene flúor), seguido de la reacción de los grupos ácidos carboxílicos restantes con un segundo alcohol (tal como el poliol). Alternativamente, los grupos ácidos carboxílicos restantes se pueden convertir primero al correspondiente haluro de ácido y después hacerlos reaccionar con el segundo alcohol.

Los ejemplos representativos de ácidos dicarboxílicos y derivados de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los siguientes ácidos y sus correspondientes ésteres, haluros y anhídridos: azelaico; maleico; fumárico; itacónico; 1,5-pent-2-enodioico; adípico; 2-metilenadípico; 3-metilitacónico; 3,3-dimetilitacónico; sebácico; subérico; pimélico; succínico; bencilsuccínico; sulfosuccínico; glutárico; 2-metilenglutárico; 2-sulfoglutárico; 3-sulfoglutárico; diglicólico; diláctico; 3,3'-(etilendioxi)dipropiónico; dodecanodioico; 2-sulfododecanodioico; decanodioico; undecanodicarboxílico; hexadecanodicarboxílico; ácidos grasos dimerizados (tales como los obtenidos por la dimerización de ácidos monocarboxílicos insaturados olefinicamente, que contienen 16 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oleico y ácido linoleico); 1,2-, 1,4- y 1,6-ciclohexanodicarboxílico; norbornenodicarboxílico; bi-ciclooctanodicarboxílico; y otros ácidos alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos saturados o dicarboxílicos heteroalíclicos saturados; y sus mezclas. También se pueden usar las sales (por ejemplo, sales de metales alcalinos) de los ácidos sulfónicos descritos anteriormente.

Los ácidos dicarboxílicos y derivados de ácidos dicarboxílicos preferidos incluyen succínico, adípico, ácido dímero, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, diácido de poli(etilenglicol), ácido cítrico, ácido poli(acrílico), ácidos pimélico, subérico y sebácico (y sus derivados) y sus mezclas; siendo los más preferidos los ácidos subérico y adípico (y sus derivados), y sus mezclas.

Cuando las composiciones fluoradas de la presente invención se usan como tratamientos tópicos, se prefieren los ácidos dicarboxílicos alifáticos (y sus derivados).

Los compuestos monofuncionales fluorados, útiles en la preparación de composiciones fluoradas de la presente invención que comprenden una mezcla de moléculas de éster, incluyen aquellas que comprenden al menos un grupo R_f . Los grupos R_f pueden contener grupos alquileo fluorados cíclicos, de cadena ramificada o de cadena lineal o cualquiera de sus combinaciones. Los grupos R_f pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos (es decir, oxígeno, azufre, y/o nitrógeno) en la cadena carbono-carbono para formar una cadena carbono-heteroátomo-carbono (es decir, un grupo heteroalquileo). Se prefieren generalmente los grupos completamente fluorados, pero también pueden estar presentes átomos de cloro o de hidrógeno como sustituyentes, con la condición de que no esté presente más de un átomo de cada uno por cada dos átomos de carbono. Adicionalmente, se prefiere que cualquier grupo R_f contenga al menos 40% en peso de flúor, más preferiblemente al menos 50% en peso de flúor. La parte terminal del grupo generalmente está completamente fluorada, conteniendo preferiblemente al menos tres átomos de flúor, p.ej., CF_3O- , CF_3CF_2- , $CF_3CF_2CF_2-$, $(CF_3)_2N-$, $(CF_3)_2CF-$, SF_3CF_2- . Los grupos perfluorados alifáticos (es decir, aquellos de fórmula $C_nF_{2n+1}-$) donde n es 1 a 12 inclusive, son los grupos R_f preferidos, siendo más preferido con n=6 o menos, y siendo lo más preferido con n=3 a 5. Además, se prefiere que los compuestos monofuncionales fluorados tengan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Se ha encontrado que los oligómeros derivados de compuestos monofuncionales fluorados sólidos presentan un comportamiento de ángulo de contacto superior al de los compuestos con menor punto de fusión.

ES 2 298 287 T3

Compuestos monofuncionales que contienen flúor útiles incluyen compuestos de la siguiente fórmula II:



fórmula (II)

en la que:

R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 6 o menos átomos de carbono;

Q' es un resto que comprende un grupo funcional que es reactivo con el acilo terminal (del compuesto de poliácido) o grupos hidroxilo (del poliol).

Se entenderá con referencia a la fórmula I que el compuesto R_fQ' reacciona con los compuestos de poliol o acilo para proporcionar el resto terminal R_fQ' .

R_fQ' puede comprender monoalcoholes que contienen flúor, incluyendo los siguientes:

$R_fSO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH,$	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH,$
$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OH,$	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)OH,$
	$R_fSO_2N(H)(CH_2)_2OH,$
$R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH,$	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH,$
$C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH,$	$R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_{11}OH,$
$R_fSO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH,$	$CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH,$
$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$	$R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_6OH,$
$R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_{11}OH,$	$R_fSO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH,$
$R_fSO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH,$	$R_fSO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4OH,$
$R_fSO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OH,$	$C_3F_7CONHCH_2CH_2OH,$
2-(N-metil-2-(4-perfluoro-(2,6-dietilmorfolinil))perfluoroetilsulfonamido)etanol,	

ES 2 298 287 T3

	$R_f\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$R_f\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$
5	$R_f\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{OH},$	$R_f\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	$\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH},$	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH},$
10	$\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{12}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH},$
15	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
20	$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{11}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	$R_f\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$R_f\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$
	$R_f\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH},$
25	$R_f(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$R_f\text{CH}_2\text{OH}$
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$	Perfluoro(ciclohexil)metanol
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
30	$R_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$	$R_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$
35	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{OH},$	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$
	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$	$R_f(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$
40	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH},$	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH},$
	$R_f(\text{CH}_2)_4\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH},$	$R_f\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$
	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH},$	$R_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$
45	$R_f(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH},$	$R_f(\text{CH}_2)_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH},$ y
	$R_f\text{SO}_2\text{N}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	

50 y sus mezclas, donde R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo perfluorohe-
 teroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 6 o menos
 átomos de carbono. Si se desea, en lugar de usar tales alcoholes, se pueden utilizar tioles similares.

55 Los monoalcoholes que contienen flúor preferidos, incluyen 2-(N-metilperfluorobutanosulfonamido)etanol; 2-(N-
 etilperfluorobutanosulfonamido)etanol; 2-(N-metilperfluorobutanosulfonamido)propanol; N-metil-N-(4-hidroxibutil)
 perfluorohexanosulfonamida; 1,1,2,2-tetrahidroperfluorooctanol; 1,1-dihidroperfluorooctanol; $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{C}_2$
 $\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$; $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2$
 OH ; 1,1,2,2,3,3-hexahidroperfluorodecanol; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2$
 OH ; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{OH}$; y sus mezclas.

60 El compuesto monofuncional fluorado, $R_f\text{Q}'$ pueden comprender derivados (tales como ésteres o haluros de áci-
 do) de ácidos monocarboxílicos que contienen flúor incluyendo (1) aquellos que tienen la fórmula $R_f(\text{CH}_2)_n(\text{X})_p$
 $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, donde R_f es como se ha definido anteriormente, n y m son independientemente números enteros de 0 a
 14 (preferiblemente 0-8, más preferiblemente 0-4), X es azufre u oxígeno divalente, y p es un número entero de 0 ó 1,
 65 y (2) aquellos que tienen la fórmula $R_f\text{QR}'\text{COOH}$, donde R_f es como se ha definido anteriormente, R' es una radical
 alquilo divalente (de cadena lineal o ramificada) o cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (preferiblemente
 de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono), y el grupo enlazante divalente Q es

ES 2 298 287 T3

-SO₂N(R'')- o -CON(R'')- donde R'' es un radical alquilo (de cadena lineal o ramificada) monovalente, cicloalquilo, o arilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono).

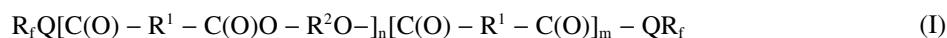
5 Ejemplos representativos de derivados útiles de ácidos monocarboxílicos que contienen flúor, incluyen perfluorobutanoico (C₃F₇COOH), perfluoroisobutanoico ((CF₃)₂CF₂COOH), hidroperfluorobutanoico (C₃F₆HCOOH), perfluoropentanoico (C₄F₉COOH), hidroperfluoropentanoico (C₄F₈HCOOH), perfluorohexanoico (C₅F₁₁COOH), hidroperfluorohexanoico (C₅F₁₀HCOOH), perfluorciclohexanil-carboxílico (C₆F₁₁COOH), perfluoroheptanoico (C₆F₁₃COOH), perfluoro(3-etoxipropionico), perfluoro(3-propoxipropionico), perfluoro(3-butoxipropionico), perfluoro(3-pentoxipropionico), R_f[OCF(CF₃)CF₂]₁₋₆OCF(CF₃)COOH donde R_f es un grupo perfluoroalquilo de 1-12 átomos de carbono, 4-(4-perfluoroisopropoxiperfluorobutil)-butanoico, 4-(bis(perfluoroisopropil)fluorometoxi)-perfluorobutanoico, 12-(2-perfluoroisopropoxiperfluoroetil)-dodecanoico, 6-(2-perfluorociclobutoxiperfluoroetil)-hexanoico, 4-(bis(perfluoroisopropil)fluorometoxi)-perfluorobutanoico, 4-(2-bis(perfluoroisopropil)fluorometoxiperfluoroetil)-butanoico, 2-(N-etil)perfluorobutanosulfonamido)-acético, y 2-(N-(metil)perfluorobutanosulfonamido)-acético, y sus mezclas.

15 Los ácidos monocarboxílicos que contienen flúor preferidos, incluyen 2-(N-(etil)perfluorobutanosulfonamido)-acético, 2-(N-(metil)perfluorobutanosulfonamido)-acético, y sus mezclas.

20 Se entenderá, con respecto a las listas anteriores, que los grupos hidroxilo o carboxilo terminales se pueden sustituir con otros grupos funcionales Q' que son reactivos con el acilo terminal (de los compuestos de poliacilo) o grupos hidroxilo (del poliol) para formar el grupo enlazante Q de Fórmula I.

25 Si se desea, se pueden utilizar compuestos monofuncionales no fluorados, tales como monoalcohol(es) o ácido(s) monocarboxílico(s) además de monoalcohol(es) que contiene(n) flúor o ácido(s) monocarboxílico(s) como una parte de la carga de monoalcohol o ácido monocarboxílico total (por ejemplo, en cantidades hasta 50 por ciento en moles del total).

30 Los oligómeros de éster más preferidos comprenden el producto de la reacción de condensación de uno o más polioles fluorados, una cantidad en exceso (relativa a la del poliol) de uno o más compuestos de diacilo, y suficientes monoalcoholes fluorados para reaccionar con los grupos acilo terminales. Tales oligómeros más preferidos corresponden a la fórmula



35 en la que:

n es un número de 1 a 10 incluidos;

40 m es 1;

R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12, preferiblemente 6 o menos átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono;

45 Q es un grupo enlazante divalente como se describe anteriormente;

R¹ es un alquileo de cadena lineal de 1 a 14 átomos de carbono. Opcionalmente, R¹ puede comprender además un grupo solubilizante en agua o un grupo polimerizable;

50 R² es un grupo orgánico polivalente que es un residuo del poliol, es decir un grupo heteroalquileo, arileno, cicloalquileo o alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, y lo más preferiblemente dos átomos de carbono, o un grupo arileno de 6 a 12 átomos de carbono; al menos una parte de los grupos R² se sustituyen con o contienen un grupo perfluoroalquilo, grupo perfluoroheteroalquilo, grupo perfluoroheteroalquileo, o sus mezclas. Opcionalmente, R² puede comprender además un grupo solubilizante en agua o un grupo polimerizable.

55 Las composiciones fluoradas pueden comprender adicionalmente el producto de reacción de compuestos solubilizantes en agua que comprenden uno o más grupos solubilizantes en agua y al menos un grupo reactivo con el hidroxilo (del poliol) o el grupo acilo (del compuesto de poliacilo).

60 Los grupos solubilizantes en agua de los compuestos solubilizantes en agua incluyen, por ejemplo, grupo carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amonio y amonio cuaternario. Tales grupos se pueden representar como -CO₂M, -OSO₃M, -SO₃M, -PO(OM)₂, -P(OM)₃, -NR₂HX, -NR₃X, -NRH₂X, y -NH₃X, respectivamente, donde M es H o un equivalente de un catión soluble monovalente o divalente tal como sodio, potasio, calcio, y NR₃H⁺; X es un anión soluble tal como los seleccionados del grupo que consiste en haluro, hidróxido, carboxilato, sulfonatos, y R se selecciona del grupo que consiste en un grupo fenilo, un grupo cicloalifático, o un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, R es un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de

carbono. El grupo $-NR_3X$ es una sal de un ácido soluble en agua, por ejemplo cloruro de trimetil amonio, sulfato de piridinio, etc. o un sustituyente de amonio. El grupo $-NR_2HX$ es la sal de un ácido soluble en agua, tal como acetato o propionato de dimetilamonio. El grupo $-NRH_2X$ es la sal de un ácido soluble en agua, tal como acetato o propionato de metilamonio. El grupo $-NH_3X$ es la sal de un ácido soluble en agua, tal como acetato o propionato de amonio. La forma salina se puede obtener por simple neutralización del grupo ácido con una base tal como una amina, un hidróxido de amonio cuaternario, un carbonato o hidróxido de metal alcalino, o similares; o alternativamente por simple reacción del grupo amino con un ácido carboxílico, un ácido sulfónico, un ácido halogenado, o similares.

El grupo solubilizante en agua se incorpora en los compuestos de éster fluorados mediante un grupo reactivo que es reactivo con el hidroxilo (del poliol) o el grupo acilo (del compuesto de poliácido).

Grupos acilo reactivos útiles incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en $-OH$, $-SH$, NH_2 , y NRH donde R se selecciona del grupo que consiste en un grupo fenilo, un grupo cicloalifático, o un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, R es un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Un diol adecuado representativo con un grupo solubilizante es ácido 1,1-bis(hidroximetil) propiónico y sus sales, como su sal de amonio. Un monoalcohol adecuado representativo con un grupo solubilizante es ácido glicólico ($HOCH_2COOH$) y sus sales. La cantidad de grupo solubilizante en agua debe ser suficiente para solubilizar o permitir la dispersión de la composición fluorada. Típicamente, la razón de éster:grupo solubilizante debe ser de 3:1 a 16:1, preferiblemente de 5:1 a 11:1. De manera similar, el grupo solubilizante en agua se puede incorporar en los oligómeros de uretano fluorado mediante un grupo reactivo con el grupo hidroxilo, tal como grupos funcionales electrófilos, como se conoce en la técnica.

Los compuestos solubilizantes en agua ilustrativos que tienen grupos solubilizantes en agua adecuados, incluyen, pero sin limitarse a ellos, aquellos seleccionados independientemente del grupo que consiste en $HOCH_2COOH$; $HSCH_2COOH$; $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$; $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$; $(H_2N(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$ en la que n es un número entero de 1 a 3; $(HOCH_2)_2C(CH_3)COOH$; $(HO(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$ en la que n es un número entero de 1 a 3; $HOCH_2CH(OH)CO_2Na$; ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético ($HOCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$); ácido L-glutámico ($H_2NCH(COOH)(CH_2CH_2COOH)$); ácido aspártico ($H_2NCH(COOH)(CH_2COOH)$); glicina (H_2NCH_2COOH); ácido 1,3-diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraacético ($HOCH(CH_2N(CH_2COOH)_2)_2$); ácido iminodiacético ($HN(CH_2COOH)_2$); ácido mercaptosuccínico ($HSCH(COOH)(CH_2COOH)$); $H_2N(CH_2)_4CH(COOH)N(CH_2COOH)_2$; $HOCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$; $(HOCH_2)_2CHCH_2COO^- (NH(CH_3)_3)^+$; $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(OH)(CH_2)_3CO_2K$; $H_2NCH_2CH_2OSO_3Na$; $H_2NC_2H_4NHC_2H_4SO_3H$; $H_2NC_3H_6NH(CH_3)_3C_3H_6SO_3H$; $(HOC_2H_4)_2NC_3H_6OSO_3Na$; $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4OCH_2CH_2OSO_2OH$; cloruro de N-metil-4-(2,3-dihidroxipropoxi)piridinio, $((H_2N)_2C_6H_3SO_3)^-(NH(C_2H_5)_3)^+$; ácido dihidroxibenzoico; ácido 3,4-dihidroxibencílico; ácido 3-(3,5-dihidroxifenil)propiónico; sales de las aminas anteriores, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos; diol-aminas de fórmula general $R-N[(CH_2CH_2O)_xH[(CH_2CH_2O)_y]H]$, donde $x+y=2, 5, 10, 15$ y 50 , triol-aminas de fórmula general $R-N[(CH_2CH_2O)_x]H-CH_2CH_2CH_2-N[(CH_2CH_2O)_y]H[(CH_2CH_2O)_z]H$, donde $x+y+z=3, 10, 15$ y 50 , y sales de amonio de las triol- y diol-aminas indicadas (donde R es un alquilo, disponible en Akzo Chemical; ácido acrílico y metacrílico; y sus mezclas. Un ejemplo de un compuesto solubilizante en agua que tiene un grupo funcional reactivo con el grupo hidroxilo es $Br-(CH_2)_n-CO_2H$.

Las composiciones fluoradas pueden comprender adicionalmente el producto de reacción de compuestos polimerizables que comprenden uno o más grupos polimerizables y al menos un grupo reactivo, reactivo con grupos hidroxilo o acilo. El grupo polimerizable se puede incorporar a los oligómeros de éster fluorado mediante un grupo funcional reactivo, como se ha descrito previamente. Ejemplos de grupos polimerizables útiles incluyen, pero sin limitarse a ellos, acrilato, metacrilato, vinilo, alilo y glicidilo. Compuestos representativos útiles que tienen grupos polimerizables incluyen acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, triacrilato de pentaeritriol, alcohol alílico, glicidilo, $C_2H_5(CH_3)C=N-OH$, $CH_2=CHO(CH_2)_4OH$ y metacrilato de glicidilo.

Las composiciones fluoradas de la presente invención que comprenden una mezcla de moléculas de éster se pueden obtener por simple mezcla del/de los poliol(es), compuesto(s) monofuncional(es), compuesto(s) de poliácido y opcionalmente (d) uno o más compuestos solubilizantes en agua o (e) uno o más compuestos polimerizables. Como entenderá un experto en la técnica, el orden de mezcla o el orden de las etapas no es limitante y se puede modificar para producir una composición fluorada deseada. En la síntesis, por ejemplo, el/los compuesto(s) de poliácido, el/los poliol(es), el compuesto monofuncional que contiene flúor (R_fQ'), y opcionalmente (d) uno o más compuestos solubilizantes en agua o (e) uno o más compuestos polimerizables y un disolvente, se cargan en un recipiente de reacción seco en sucesión inmediata o como mezclas preparadas previamente. Cuando se obtienen una mezcla o disolución homogénea, típicamente se añade un catalizador, y la mezcla de reacción se calienta. La temperatura es generalmente determinada por el punto de ebullición del disolvente, y el punto de ebullición de los subproductos. Los subproductos tales como agua o alcoholes son generalmente separados mediante destilación azeotrópica.

Cuando se usa un compuesto monofuncional que contiene flúor (R_fQ') para preparar compuestos y oligómeros de éster que contienen flúor de la fórmula I anterior, la razón molar de compuesto monofuncional al compuesto de poliácido puede estar en el intervalo de 1:1 a 1:10 (preferiblemente, 1:1 a 1:7; más preferiblemente, 1:1 a 1:2; y lo más preferiblemente, 1:1 a 1:1,5). La razón de compuesto de poliácido a poliol puede estar entonces en el intervalo de 2:1 a 1:2. Preferiblemente, la razón del número total de equivalentes de grupos hidroxilo al número total de equivalentes de grupos acilo es 1:1. Se prefiere un ligero exceso de ya sea el compuesto de poliácido o poliol.

Dependiendo de las condiciones de reacción (p.ej., temperatura de reacción y/o compuesto de poliácido usado), se puede usar un nivel de catalizador de hasta 0,5 por ciento en peso de la mezcla del compuesto de poliácido/poliol/compuesto monofuncional, pero típicamente se requiere 0,00005 a 0,5 por ciento en peso, prefiriéndose 0,02 a 0,1 por ciento en peso.

Los catalizadores adecuados incluyen, aquellos catalizadores de esterificación ácidos y de base tales como se conocen en la técnica. Catalizadores útiles incluyen Me-Ph-SO₃H y CF₃SO₃H. Si se usa un catalizador ácido, preferiblemente se elimina del oligómero o se neutraliza después de la oligomerización. Se ha encontrado que la presencia del catalizador puede afectar negativamente al comportamiento en cuanto al ángulo de contacto.

Se puede usar una mezcla de polioles y/o una mezcla de compuestos monofuncionales en lugar de un solo compuesto polioliol y/o un solo compuesto monofuncional. Por ejemplo, se puede usar una mezcla poliólica que comprende un polioliol con un grupo solubilizante en agua o polimerizable y un polioliol con un grupo Rf. También se puede usar una mezcla de compuesto monofuncional que comprende un compuesto monofuncional con un grupo solubilizante en agua o polimerizable y un compuesto monofuncional que contiene flúor.

Las composiciones fluoradas de la invención se pueden preparar usando procedimientos y aparatos conocidos por los expertos en la técnica de esterificación y reacciones de intercambio de ésteres. Por ejemplo, las composiciones fluoradas se pueden preparar mediante (a) reacción simultánea del compuesto monofuncional que contiene flúor con el polioliol y el compuesto de diácido (o derivado); (b) hacer reaccionar primero el polioliol con el compuesto de poliácido (o derivado) y después hacer reaccionar la mezcla resultante con el compuesto monofuncional que contiene flúor; o (c) hacer reaccionar primero el compuesto monofuncional que contiene flúor con el compuesto de diácido (o derivado) o el compuesto monofuncional que contiene flúor con el polioliol, y después hacer reaccionar la mezcla resultante con el reactante restante. Se prefiere generalmente el método (b), ya que la probabilidad del consumo completo del reactante que contiene flúor puede ser mayor que para los métodos (a) y (c), y ya que se cree que este método puede producir un intervalo más amplio de oligómeros que los métodos (a) y (c).

Las reacciones se pueden llevar a cabo en disolución o en estado fundido (usando disolventes y/o equipos usados habitualmente), generalmente a presión atmosférica y a temperaturas suficientes para mantener los reactantes en disolución o en estado fundido. Por ejemplo, se pueden usar generalmente temperaturas de fusión en el intervalo de 90-240°C (preferiblemente 100-210°C; más preferiblemente 110-170°C). La separación del disolvente o del subproducto HCl, si se encuentra presente, se puede llevar a cabo a presiones reducidas, por ejemplo, usando un vacío equivalente a 500 torr (67kPa) o menos. La separación de los subproductos de esterificación mediante destilación se puede efectuar por selección de un disolvente apropiado, tal como tolueno, éteres fluorados tales como HFE-7100TM o HFE-7200TM (disponibles en 3M Company).

Si el agua es un subproducto, entonces se prefieren disolventes inmiscibles con agua tales como tolueno, éteres fluorados o perfluorocarbonos. Si los subproductos son alcoholes inferiores, entonces se prefieren perfluorocarbonos.

Las composiciones fluoradas de la presente invención que comprenden una mezcla de compuestos de éster también se pueden obtener siguiendo una síntesis por etapas, además de un método discontinuo. En la síntesis, el compuesto de poliácido y el polioliol se disolvieron juntos en condiciones secas, preferiblemente en un disolvente, y después la disolución resultante se calienta como se describe anteriormente, mezclándose en presencia de un catalizador durante media hora a dos horas, preferiblemente una hora.

Los oligómeros de éster resultantes, se pueden hacer reaccionar después con uno o más de los compuestos monofuncionales descritos anteriormente. Los compuestos monofuncionales se pueden añadir a la mezcla de reacción anterior, y reaccionan con el resto o con una parte importante de los grupos hidroxilo o acilo restantes. Las anteriores temperaturas, condiciones secas, y mezclado continúan durante media hora a dos horas, preferiblemente una hora. Los grupos terminales que contienen flúor se pueden unir así a los compuestos y oligómeros de éster con funcionalidad hidroxilo o acilo. Estos oligómeros y compuestos se pueden funcionalizar adicionalmente, opcionalmente, con grupos solubilizantes en agua o polimerizables descritos anteriormente, haciendo reaccionar cualquiera de los grupos hidroxilo o acilo restantes en la mezcla resultante con uno o más de los compuestos que contienen grupos polimerizables o solubilizantes en agua reactivos, descritos anteriormente. Así, el compuesto(s) polimerizable o solubilizante en agua se añade(n) a la mezcla de reacción, usando las mismas condiciones que en las adiciones previas.

Se pueden añadir compuestos que contienen grupos polimerizables o solubilizantes en agua, y hacerlos reaccionar con grupos hidroxilo o acilo bajo las condiciones descritas anteriormente en cualquiera de las etapas descritas anteriormente. Por ejemplo, como se ha mencionado anteriormente, el compuesto que contiene grupos polimerizables o solubilizantes en agua, se puede añadir como una mezcla con el polioliol.

Alternativamente, el compuesto que contiene grupos polimerizables o solubilizantes en agua se puede añadir (a) después de la reacción del polioliol con el compuesto de poliácido, (b) como una mezcla con el(los) monoalcohol(es), y (c) después de la reacción del polioliol y compuesto monofuncional con el compuesto de poliácido. Cuando el compuesto que contiene grupos polimerizables o solubilizantes en agua es un monoalcohol, se añade preferiblemente como una mezcla con el monoalcohol que contiene flúor. Cuando el compuesto que contiene grupos polimerizables o solubilizantes en agua, es un diol, se añade preferiblemente como una mezcla con el polioliol.

Cuando la composición química de la presente invención contiene un oligómero de éster que tiene uno o más grupos ácido carboxílico, la solubilidad o dispersabilidad de la composición en agua se puede aumentar adicionalmente formando una sal del grupo(s) ácido carboxílico. Los compuestos que forman sales básicas, tales como aminas terciarias, hidróxidos de amonio cuaternario, y bases inorgánicas, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, los seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de zinc, e hidróxido de bario, se pueden usar en una cantidad suficiente (es decir, en una cantidad para mantener un pH mayor que 6). Estos compuestos que forman sales básicas se pueden añadir preferiblemente en la fase acuosa, pero opcionalmente en la preparación de los oligómeros de éster, para formar sales con los grupos ácido carboxílico incorporados, colgantes y/o terminales, en el oligómero de éster. Ejemplos de compuestos que forman sales de amina útiles incluyen, pero sin limitarse a ellos, los seleccionados del grupo que consiste en amoníaco, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, triisopropilamina, tributilamina, trietanolamina, dietanolamina, metildietanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, dimetiletanolamina, y sus mezclas. Los compuestos que forman sales preferidos incluyen los seleccionados del grupo que consiste en amoníaco, trimetilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietilamina, tripropilamina, triisopropilamina, pues las composiciones químicas preparadas a partir de ellas no son excesivamente hidrófilas tras el revestimiento y el curado. Como se podrían obtener ciertas sales formadas por la reacción de compuestos que forman sales, tal como hidróxido de potasio en combinación con grupo ácido carboxílico, como resultado de reacciones no deseadas con grupos acilo, se prefiere añadir el compuesto que forma sales en una fase acuosa después de que todos los compuestos dioles, alcohol, y silano hayan reaccionado con los grupos acilo del compuesto de poliácido.

Si se desea para aplicaciones particulares, se pueden utilizar pequeñas cantidades de uno o más extensores de cadenas poliméricas o no poliméricas (por ejemplo, diaminas), además de los reactantes descritos anteriormente, para preparar la composición fluorada.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención comprenden suspensiones, emulsiones o disoluciones acuosas, o disoluciones, suspensiones o emulsiones en disolvente orgánico (o disolvente orgánico/agua) que comprenden las composiciones fluoradas de la presente invención. Cuando se aplican como revestimientos, los revestimientos fluorados confieren propiedades de repelencia al agua y al aceite, y/o características de eliminación de manchas y resistencia a las manchas a cualquiera de una amplia variedad de sustratos.

Las composiciones fluoradas de la presente invención se pueden disolver, suspender o dispersar en una variedad de disolventes para formar composiciones de revestimiento adecuadas para usar en el revestimiento de las composiciones químicas de la presente invención sobre un sustrato. Generalmente, las disoluciones en disolvente pueden contener de 0,1 a 50 por ciento, o incluso hasta 90 por ciento, en peso de sólidos no volátiles (basado en el peso total de los componentes). Se prefieren generalmente suspensiones, emulsiones o disoluciones acuosas y generalmente pueden contener un contenido en sólidos no volátiles de 0,1 a 50 por ciento, preferiblemente 1 a 10 por ciento, en peso (basado en el peso total de los componentes). Las composiciones de revestimiento contienen preferiblemente de 0,1 a 10 por ciento de composición fluorada, basada en el peso de la composición de revestimiento. Preferiblemente, la composición fluorada se usa en la composición de revestimiento a 1 a 5 por ciento en peso, lo más preferiblemente de 2 a 3 por ciento en peso. Disolventes adecuados incluyen agua, alcoholes, ésteres, glicoléteres, amidas, cetonas, hidrocarburos, clorohidrocarburos, hidrofluorcarburos, hidrofluoroéteres, clorocarburos y sus mezclas. Dependiendo del sustrato al que se va a aplicar la composición, el agua es el disolvente preferido ya que no provoca problemas ambientales y se acepta como segura y no tóxica.

Otra realización de la presente invención es un artículo que comprende un sustrato teniendo una o más superficies y en la una o más superficies de este sustrato hay un revestimiento curado derivado de la composición de revestimiento de la presente invención. Después de la aplicación y curado de la composición de revestimiento, el artículo presenta ángulos de contacto de retroceso dinámicos con agua y hexadecano elevados, propiedades de repelencia al agua y al aceite, y/o eliminación de manchas y resistencia a las manchas.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, sustratos fibrosos y sustratos duros. Los sustratos fibrosos incluyen, telas no tejidas, de lana y tejidas, textiles, alfombras, cuero y papel. Los sustratos duros incluyen, pero sin limitarse a ellos, vidrio, cerámica, albañilería, hormigón, piedra natural, piedra artificial, metales, madera, plásticos y superficies pintadas. Los sustratos pueden tener superficies planas o curvadas y pueden ser de naturaleza fibrosa y en forma de partículas, también. Los sustratos preferidos son fibrosos o son capaces de empaparse de un líquido, y por lo tanto son porosos. Tales sustratos están particularmente sometidos a las manchas y a la suciedad, pero también se benefician mucho de las composiciones fluoradas de la presente invención, pues la composición de revestimiento puede penetrar en la superficie del sustrato fibroso o poroso y extenderse sobre las superficies internas del sustrato.

Ejemplos representativos de sustratos que se pueden revestir con la composición de revestimiento incluyen lentes usados en gafas, gafas de sol, instrumentos ópticos, iluminadores, cristales de relojes; acristalamiento de ventanas de plástico; señales; superficies decorativas tales como papel para decorar habitaciones y revestimientos de suelos vinílicos; sustratos laminados o compuestos, tales como el laminado de marca FORMICA[™] o revestimiento de suelos laminado (p.ej., revestimiento de suelos de marca PERGO[™]); baldosas de cerámica y accesorios (lavabos, duchas, tazas de baño); piedras naturales y artificiales; piedras decorativas y losas; entradas de coches y aceras de cemento y de piedra; partículas que comprenden lechada o la superficie acabada de lechada aplicada; superficie de productos de madera (superficies de escritorios, superficies de mesas); superficies de vitrinas; suelos de madera, cubiertas, y vallas;

cuero; papel; tejido de fibra de vidrio y otros tejidos que contienen fibras; textiles; alfombrado; material de mercería, tapicería, confección.

5 Como los revestimientos preparados a partir de las composiciones de revestimientos, pueden hacer que las superficies de los metales se vuelvan resistentes a las suciedades, las propiedades ópticas de las superficies metálicas como las de tiras metálicas decorativas y espejos se pueden conservar durante más tiempo. Las composiciones de revestimiento pueden hacer que las superficies de madera sean más resistentes a las manchas de comida y de bebida a la vez que ayudan a mantener un aspecto brillante. Además, las composiciones de revestimiento se pueden aplicar como un revestimiento protector en alas de aviones, cascos de barcos, sedal, superficies médicas, y revestimientos exteriores, y se pueden usar en aplicaciones de liberación de comida, liberación de moldes, liberación de adhesivos. Las piedras decorativas incluyen, por ejemplo, mármol, granito, piedra caliza, pizarra.

15 Los sustratos preferidos que se pueden revestir con la composición de revestimiento de la presente invención son sustratos fibrosos, tales como telas no tejidas, de punto, y tejidas, alfombras, material de mercería, tapicería, confección y esencialmente cualquier textil. Para conferir características de resistencia a las manchas y/o repelencia a un sustrato, que tiene uno o más superficies, (a) la composición de revestimiento de la presente invención se aplica sobre uno o más superficies del sustrato y (b) la composición de revestimiento se deja curar (p.ej. secar) a temperatura ambiente o preferiblemente a temperaturas elevadas. El uso de temperaturas elevadas es particularmente ventajoso para curar sustratos fibrosos revestidos con las composiciones fluoradas de la presente invención, pues es cuando se consiguen las mejores propiedades de repelencia. Se prefieren temperaturas elevadas de 50 a 150°C siendo las más preferidas 100 a 130°C.

25 Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a un sustrato que se puede tratar mediante métodos estándar tales como, por ejemplo, pulverización, acolchado, inmersión, revestimiento por rodillos, tratamiento por pincelado, o vaciado (seguido opcionalmente del secado del sustrato tratado para eliminar el agua o disolvente restante). El sustrato que se puede tratar puede estar en forma de artículos moldeados o soplados, láminas, fibras (como tales o en forma agregada, por ejemplo, hilo, reborde, bandas, o mechas, o en forma de textiles fabricados tales como alfombras), telas tejidas o no tejidas, películas, etc. Cuando se revisten sustratos planos de tamaño apropiado, se puede usar recubrimiento por extensión o revestimiento por cilindros para asegurar los revestimientos uniformes del sustrato. Si se desea, la composición fluorada se puede coaplicar con agentes de tratamiento de fibras convencionales, por ejemplo, productos de acabado para hilatura o lubricantes de fibras. Tal procedimiento de tratamiento tópico puede implicar el uso de la composición fluorada pura, sin disolvente añadido, y así se prefiere desde una perspectiva medioambiental frente al uso de disoluciones con disolventes orgánicos de la composición fluorada.

35 Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar en una cantidad suficiente para conseguir las propiedades de repelencia deseadas para una aplicación particular. Esta cantidad se puede determinar empíricamente y se puede ajustar según sea necesario o se desee para conseguir las propiedades de repelencia sin comprometer las propiedades del sustrato que se puede tratar.

40 Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a un sustrato de cualquier espesor deseado. Los revestimientos tan delgados como solamente unos micrómetros, pueden ofrecer excelente energía superficial baja, resistencia a las manchas y eliminación de manchas. Sin embargo, también se pueden usar revestimientos más gruesos (p.ej., hasta 20 micrómetros o más). Los revestimientos más gruesos se pueden obtener aplicando al sustrato una sola capa más gruesa de una composición de revestimiento que contiene una concentración relativamente alta de la composición química de la presente invención. Los revestimientos más gruesos también se pueden obtener aplicando al sustrato sucesivas capas de una composición de revestimiento que contiene una concentración relativamente baja de la composición fluorada de la presente invención. Esto último se puede hacer aplicando una capa de la composición de revestimiento al sustrato y secando después, antes de la aplicación de una capa sucesiva. Se pueden aplicar después capas sucesivas del revestimiento a las capas secas. Este procedimiento se puede repetir hasta que se consigue el espesor deseado del revestimiento.

55 Otra realización de la presente invención es una composición polímera repelente al agua y al aceite preparada mediante (a) combinación de la composición fluorada que confiere repelencia y al menos un polímero termoplástico (opcionalmente, junto con otros aditivos) y después procesar en estado fundido la combinación resultante; o (b) combinación de la composición fluorada que confiere repelencia y al menos un polímero termoendurecible o polímero cerámico o sus precursores reactivos (opcionalmente, junto con otros aditivos) y después curando la combinación resultante, opcionalmente con la aplicación de calor o radiación actínica. Procedimientos alternativos para preparar la composición polímera, incluyen, por ejemplo, (c) disolución de la composición fluorada que confiere repelencia y al menos un sustrato tratable (p. ej. un polímero) en al menos un disolvente y después colado o revestimiento (por ejemplo, sobre un sustrato tal como una película o lámina de plástico, tela, madera, cerámica, o piedra) de la disolución resultante y dejar que se evapore el disolvente, opcionalmente con la aplicación de calor; y (d) combinación de la composición fluorada que confiere repelencia y al menos un monómero (opcionalmente, junto con otros aditivos) y después polimerización del monómero, opcionalmente en presencia de al menos un disolvente y opcionalmente con la aplicación de calor o radiación actínica.

65 Para formar una masa fundida polimérica por procesamiento en estado fundido, la composición fluorada se puede, por ejemplo, mezclar íntimamente con polímero en polvo o compactado, y después procesar en estado fundido mediante métodos conocidos, tales como, por ejemplo, moldeo, soplado en estado fundido, solidificación rápida o extrusión

en estado fundido. La composición fluorada se puede mezclar directamente con el polímero o se puede mezclar con el polímero en forma de una “mezcla madre” (concentrado) de la composición fluorada en el polímero. Si se desea, se puede mezclar una disolución orgánica de la composición fluorada con polímero en polvo o compactado, seguido de secado (para eliminar el disolvente) y después mediante procesamiento en estado fundido. Alternativamente, la composición fluorada se puede inyectar en una corriente de polímero fundido para formar una mezcla inmediatamente antes de, por ejemplo, extrusión en fibras o películas, o moldeo en artículos.

Tras el procesamiento en estado fundido, se puede llevar a cabo una etapa de recocido para potenciar el desarrollo de características de repelencia. Además de, o en lugar de, tal etapa de recocido, la combinación procesada en estado fundido (por ejemplo, en forma de una película o una fibra) también se puede abollonar entre dos rodillos calentados, uno o ambos de los cuales pueden tener un motivo. Una etapa de recocido típicamente se lleva a cabo por debajo de la temperatura de fusión del polímero (por ejemplo, en el caso de poliamida, a 150-220°C durante un período de 30 segundos a 5 minutos).

La composición fluorada se puede añadir al polímero termoplástico o termoendurecible (o, alternativamente, a otros materiales substrato que se pueden tratar) en cantidades suficientes para conseguir las propiedades de repelencia deseadas para una aplicación particular. Las cantidades se pueden determinar empíricamente y se pueden ajustar según sea necesario o se desee para conseguir las propiedades de repelencia sin comprometer las propiedades del polímero (u otro material substrato que se puede tratar). Generalmente, la composición fluorada se puede añadir en cantidades en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento en peso (preferiblemente, de 0,5 a 4 por ciento; más preferiblemente, de 0,75 a 2,5 por ciento) basado en el peso del polímero (u otro material substrato que se puede tratar).

A partir de la composición de la invención repelente al agua y al aceite se pueden hacer artículos con forma, y tales construcciones encontrarán utilidad en cualquier aplicación en la que se requiera algún nivel de características de repelencia. Por ejemplo, la composición de la invención se puede usar para preparar películas y artículos moldeados o soplados, así como fibras (por ejemplo, fibras sopladas en fusión, o centrifugadas en fusión, incluyendo microfibras y fibras en forma de envoltura y con una parte interior, en inglés *sheath core*) que se pueden usar para obtener telas tejidas, punto, y no tejidas. Tales películas, artículos moldeados o soplados, fibras y telas presentan características de repelencia al aceite y al agua (y resistencia a la suciedad) bajo una variedad de condiciones medioambientales y se pueden usar en una variedad de aplicaciones.

Por ejemplo, los artículos moldeados que comprenden la composición de la invención se pueden preparar mediante métodos estándar (por ejemplo por moldeo por inyección a alta temperatura) y son particularmente útiles como, por ejemplo, carcasas de faros para automóviles, lentes (incluyendo lentes de gafas), carcasas o placas base para dispositivos electrónicos (por ejemplo, ordenadores), pantallas para dispositivos de visualización, ventanas (por ejemplo, ventanas de aviones). Las películas que comprenden la composición de la invención se pueden obtener por cualquiera de los métodos de obtención de películas empleados comúnmente en la técnica. Tales películas pueden ser no porosas o porosas (las últimas incluyen películas que están perforadas mecánicamente), seleccionándose la presencia y grado de porosidad según las características de funcionamiento deseadas. Las películas se pueden usar como, por ejemplo, películas fotográficas, transparencias para usar con retroproyectores, capas de refuerzo de cintas adhesivas, substratos para revestimientos.

Las fibras que comprenden la composición de la invención se pueden usar en hacer telas tejidas, punto, o no tejidas, que se pueden usar, por ejemplo, en hacer telas de uso médico, ropa médica e industrial, telas para usar para hacer ropa, mobiliario para casas tales como alfombrillas o alfombras, vestiduras de una máquina de papel, y medios de filtrado tales como filtros de procesos químicos o respiradores. Las telas o bandas no tejidas se pueden preparar mediante procedimientos usados en la fabricación de bandas sopladas en fusión o no tejidas hiladas. Por ejemplo, se puede usar un procedimiento similar al descrito por Wentz en “Superfine Thermoplastic Fibers,” *Indus. Eng’g Chem.* 48, 1342 (1956) o por Wentz *et al.* en “Manufacture of Superfine Organic Fibers,” *Naval Research Laboratories Report No. 4364* (1954). Las construcciones en múltiples capas obtenidas a partir de telas no tejidas encuentran una amplia utilidad industrial y comercial, por ejemplo, como telas para aplicaciones médicas. La preparación de las capas constituyentes de tales construcciones en múltiples capas se puede variar según las características del uso final deseado, y las construcciones pueden comprender dos o más capas de bandas sopladas en fusión y no tejidas hiladas en muchas combinaciones útiles tales como las descritas en las patentes de EE.UU. n° 5.145.727 (Potts *et al.*) y 5.149.576 (Potts *et al.*). En construcciones multicapas, la composición fluorada se puede usar sola en uno o más capas, o se puede usar en combinación con otro(s) aditivo(s) en una o más capas. Alternativamente, la composición fluorada y el otro(s) aditivo(s) se pueden segregar cada uno independientemente en una o más capas. Por ejemplo, en una construcción en tres capas no tejida hilada/soplada en fusión/no tejida hilada (“SMS”, del inglés *spunbonded/melt-blown/spunbonded*), se puede usar el otro aditivo(s) (por ejemplo, agentes antiestáticos) en una o en ambas capas no tejidas hiladas, y la composición fluorada se puede usar en la capa soplada en fusión, para conferir características tanto antiestáticas como de repelencia a la construcción global.

La composición polimérica fluorada que confiere repelencia también puede ser útil como un aditivo para revestimientos. Tales revestimientos pueden ser repelentes al agua y al aceite y resistentes al rayado (así como resistentes a la suciedad) y se pueden usar en la industria fotográfica o como revestimientos protectores para soportes de registro magnético u óptico.

ES 2 298 287 T3

Si se desea, la composición repelente al agua y al aceite de esta invención puede contener además uno o más aditivos, incluyendo los usados comúnmente en la técnica, por ejemplo, colorantes, pigmentos, antioxidante, estabilizantes de ultravioleta, piroretardantes, tensioactivos, plastificantes, agentes de pegajosidad, cargas y sus mezclas. En particular, se pueden utilizar potenciadores del comportamiento (por ejemplo, polímeros tales como polibutileno) para mejorar las características de repelencia en, por ejemplo, aplicaciones de poliolefinas con aditivos de fusión.

Los objetivos y las ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y sus cantidades indicadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben entender de modo que limiten demasiado esta invención. En los ejemplos, donde se indican porcentajes en peso o partes en peso, estos están basados en el peso de toda la composición a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplos

Glosario

15	POSF -	$C_8F_{17}SO_2F$, fluoruro de perfluorooctanosulfonilo, disponible como intermedio fluorado FLUORAD™ FX-8 en 3M Company, St. Paul, MN.
20	PHSF -	$C_6F_{13}SO_2F$, fluoruro de perfluorooctanosulfonilo, disponible como un intermedio fluorado en 3M Company.
	PBSF -	$C_4F_9SO_2F$, fluoruro de perfluorobutanosulfonilo, disponible en Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
25	MeFOSE -	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, que tiene un peso equivalente de 557, se puede obtener en dos etapas haciendo reaccionar POSF con metilamina y etilenclorohidrina, usando un procedimiento esencialmente como el descrito en el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 2.803.656 (Ahlbrecht <i>et al.</i>), o alternativamente haciendo reaccionar N-metilperfluorooctilsulfonamida con carbonato de etilenglicol, usando el procedimiento esencialmente como el descrito en el ejemplo 7 de la patente de EE.UU. n° 3.734.962 (Niederprum <i>et al.</i>).
30	MeFBSE -	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, que tiene un peso equivalente de 357, se puede obtener en dos etapas haciendo reaccionar PBSF con metilamina y etilenclorohidrina, usando un procedimiento esencialmente como el descrito en el ejemplo 1 de la patente de EE.UU. n° 2.803.656 (Ahlbrecht, <i>et al.</i>).
35	FOSEE -	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4OH)_2$, se puede preparar haciendo reaccionar $C_8F_{17}SO_2NH_2$ con etilenclorohidrina como se describe en el ejemplo 8 de la patente de EE.UU. n° 3.787.351 (Olson). $C_8F_{17}SO_2NH_2$ se puede preparar haciendo reaccionar POSF con una cantidad equimolar de NH_3 .
40	FHSEE -	$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)_2$, se puede preparar como se describe en el ejemplo 8 de la patente de EE.UU. n° 3.787.351 (Olson), excepto que se sustituye $C_8F_{17}SO_2NH_2$ por una cantidad equimolar de $C_6F_{13}SO_2NH_2$. $C_6F_{13}SO_2NH_2$ se puede preparar haciendo reaccionar PHSF con una cantidad equimolar de NH_3 .
45	FBSEE -	$C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$, se puede preparar como se describe en el ejemplo 8 de la patente de EE.UU. n° 3.787.351 (Olson), excepto que se sustituye $C_8F_{17}SO_2NH_2$ por una cantidad equimolar de $C_4F_9SO_2NH_2$. $C_4F_9SO_2NH_2$ se puede preparar haciendo reaccionar PBSF con una cantidad equimolar de NH_3 .
50	HDO -	hexanodiol, $HO(CH_2)_6OH$, disponible en Sigma-Aldrich.
	ADA -	ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, disponible en Sigma-Aldrich.
55	ADC -	cloruro de adipoilo, $ClC(O)(CH_2)_4C(O)Cl$, disponible en Sigma-Aldrich.
	SBA -	ácido subérico, $HOOC(CH_2)_6COOH$, disponible en Sigma-Aldrich.
	AZA -	ácido azelaico, $HOOC(CH_2)_7COOH$, disponible en Sigma-Aldrich.
60	DDA -	ácido dodecanodioico, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, disponible en Sigma-Aldrich.
	AA -	ácido acrílico, $CH_2=CHCOOH$, disponible en Sigma-Aldrich.
65	CA -	ácido cítrico, $HOOCCH_2CH(OH)(COOH)CH_2COOH$, 99+%, disponible en Sigma-Aldrich.
	Ácido dímero -.	ácido dímero hidrogenado, disponible en Aldrich.

ES 2 298 287 T3

Diácido PEG -	$\text{HOOCCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOH}$, peso molecular aproximadamente 600, disponible en Aldrich
pTSA -	ácido p-toluensulfónico monohidratado, disponible en Sigma-Aldrich.
CF ₃ SO ₃ H -	ácido trifluorometanosulfónico, disponible como ácido fluorado FLUORAD™FC-24 en 3M Company.
VAZO™64 -	iniciador 2,2'-azobis(isobutironitrilo) disponible en E.I. duPont the Nemours, Wilmington, DE.
THF -	tetrahidrofurano.
EtOAc -	acetato de etilo

Métodos de ensayo

Ensayo de manchas - Se dividieron baldosas de caliza Zanger Blue (disponibles en Color Tile, Maplewood, MN) (30,5 cm por 30,5 cm de 1,0 cm de espesor) en 6 secciones (10,2 cm por 15,2 cm) y se lavaron bien con agua y se dejaron secar a temperatura ambiente durante la noche. Se revistió una disolución del poliéster de la invención en disolvente al 5%, que se va a evaluar sobre la superficie pasando dos veces una toalla de papel saturada con la composición química. Cada una de las secciones de la baldosas tratadas resultantes se dejaron secar a temperatura ambiente del laboratorio durante al menos 12 horas antes del ensayo.

Se usó un ensayo a la gota para valorar visualmente la capacidad de las secciones de baldosas tratadas para evitar que una gota del fluido de ensayo manchara las baldosas tras un periodo de exposición dado. Se usaron los siguientes fluidos de ensayo:

- (1) Zumo de uva (GJ, del inglés *grape juice*)
- (2) Refrigerante anticongelante (AFC, por sus siglas en inglés)
- (3) Aceite de motor 10W30 usado (MO, del inglés *motor oil*)
- (4) Vino de Borgoña Paul Masson™ (WIN, del inglés *wine*)
- (5) Agua saturada con café de la marca Taster's Choice (COF, del inglés *coffee*)
- (6) líquido de frenos del tipo *heavy duty* STP™ (BF, del inglés *brake fluid*)
- (7) Aceite de maíz Mazola™ (CO, del inglés *corn oil*)
- (8) Salsa de soja (SS)

Se puso una gota de cada uno de los fluidos de ensayo en cada uno de las secciones de baldosa tratadas. Después de 20-24 horas, se quitaron las gotas pasando una toalla de papel, limpia, seca y la baldosa se lavó y se fregó con jabón lavavajillas líquido Dawn™ mezclado al 6 por ciento en peso con el agua del grifo y se aclaró con agua del grifo. El aspecto visual del sitio donde se había puesto cada gota del fluido de ensayo se valoró en una escala de 0-5 como se muestra a continuación. Una valoración de 0 representó el mejor comportamiento de eliminación de manchas de un tratamiento de la superficie de la baldosa con la composición química.

0 = no manchas visibles

1 = trazas de manchas visibles

2 = esbozo de gotas apenas visibles

3 = esbozo de gotas visibles

4 = esbozo oscuro de gotas

5 = manchas oscuras que se han extendido

Se calculó también una valoración total sumando los ocho ensayos de manchas, para proporcionar una valoración de la resistencia a las manchas en general para el sustrato tratado. Una valoración total más baja indica un tratamiento más eficaz.

ES 2 298 287 T3

Ensayo del ángulo de contacto de avance y de retroceso - El ensayo del ángulo de contacto de avance y de retroceso proporciona una predicción rápida y precisa de las propiedades superficiales de un material de revestimiento. Los valores del ángulo de contacto de avance y de retroceso medidos con agua y *n*-hexadecano usando este ensayo se correlacionan bien con los valores de repelencia al fluido medidos en telas y alfombras.

5 Para llevar a cabo este ensayo, se aplica una disolución, emulsión, o suspensión (típicamente a 3% de sólidos) a una película de nailon mediante revestimiento por inmersión. La película de nailon se prepara de la siguiente manera. La película de nailon se corta en tiras rectangulares de 85 mm x 13 mm. Cada tira se limpia metiéndola en alcohol metílico, pasando un limpiador KIMWIPE™ (disponible comercialmente en Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI),
10 teniendo cuidado de no tocar la superficie de la tira, y dejando que se seque la tira durante 15 minutos. Después, usando una pinza sujetapapeles pequeña para coger un extremo de la tira, se sumerge la tira en la disolución de tratamiento, y después se saca la tira lentamente y suavemente de la disolución. La tira de película revestida se inclina para permitir que la disolución escurra y se acumule en la esquina de la tira, y se pone un limpiador KIMWIPE™ en la esquina para soltar la acumulación de disolución. La tira de película revestida se deja secar al aire en un ambiente
15 protegido durante un mínimo de 30 minutos y después se cura durante 10 minutos a 121°C.

Después de secarse y curarse el tratamiento, se miden los ángulos de contacto de avance y de retroceso usando un analizador de ángulo de contacto dinámico CAHN, Model DCA 322 (un aparato de balanza de Wilhelmy provisto de un ordenador para el control y procesamiento de datos, disponible comercialmente en ATI, Madison, WI). El
20 analizador de ángulo de contacto dinámico CAHN se calibra usando un peso de 500 mg. Se fija una pinza cocodrilo a un trozo de tira de película revestida de 30 mm de largo, y la pinza y el trozo de película se cuelgan del estribo de la balanza. Se coloca un vaso de precipitados de vidrio de 30 ml que contiene aproximadamente 25 ml de agua o *n*-hexadecano bajo el estribo de la balanza, y el vaso de precipitados se coloca de modo que la tira de película revestida se centra sobre el vaso de precipitados y su contenido, pero sin tocar las paredes del vaso de precipitados. Usando el brazo
25 elevador del lado izquierdo del aparato, se sube con cuidado la plataforma que soporta el vaso de precipitados hasta que la superficie del agua o *n*-hexadecano está a 2-3 mm del borde inferior de la tira de película. La puerta al aparato está cerrada, se elige la opción "Configuración" del menú "Inicialización" del ordenador, se elige la opción "Automático" del menú "Experimento", y el programa del ordenador calcula después el tiempo para un barrido. Después, el aparato sube y baja el líquido de modo que se toma un barrido (el ángulo de avance se mide según se mueve el líquido hacia
30 arriba y sobre la superficie, mientras que el ángulo de retroceso se determina mientras el líquido se mueve hacia abajo y se aleja de la película plástica). Después se selecciona la opción "Mínimos cuadrados" del menú "Análisis" y se calcula el ángulo de contacto de retroceso medio a partir del barrido de la muestra de película. Estas películas distintas se preparan para cada material que se va a ensayar como se ha descrito previamente. El intervalo de confianza al 95% para el valor medio de los 3 barridos es típicamente 1,2°. Este procedimiento se repite para agua y *n*-hexadecano.

35

Ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos C1-C3

Esta serie de experimentos se llevó a cabo para mostrar la mejora en general de los ángulos de contacto de avance (ACA) y ángulos de contacto de retroceso (RCA, del inglés *Receding Contact Angle*) frente al agua y *n*-hexadecano
40 demostrada por polímeros de poliéster derivados de ácido subérico cuando estaban presentes grupos C₄F₉- tanto colgantes como terminales, comparado con cuando solamente estaban presentes grupos C₄F₉- colgantes o solamente grupos C₄F₉- terminales.

45 En el ejemplo comparativo C1, se midieron los ángulos de contacto para 1/1 FBSEE/SBA, que contenía solamente grupos C₄F₉- colgantes.

En los ejemplos comparativos C2 y C3, se midieron los ángulos de contacto para 2/1 MeFBSE/SBA, que contenía solamente grupos C₄F₉- terminales. En el ejemplo comparativo C2, la reacción de poliéster fue catalizada utilizando
50 PTSA (I), mientras que en el ejemplo comparativo C3, la reacción de poliéster fue catalizada utilizando CF₃SO₃H (II).

En los ejemplos 1-4, diol FBSEE, se midieron los ángulos de contacto para el alcohol MeFBSE y el diácido SBA que reaccionaron a razones molares para dar dos grupos terminales C₄F₉- y 1, 2, 2 y 3 grupos colgantes C₄F₉-,
55 respectivamente (el número de grupos colgantes es igual al número teórico de unidades de diol FBSEE en el poliéster). Para el ejemplo 2, el producto de la reacción de poliéster no se lavó (I), mientras que para el ejemplo 3, el poliéster se lavó dos veces con agua (II).

Los resultados de las medidas del ángulo de contacto se muestran en la Tabla 1.

60

65

TABLA 1

Ej.	Composición de poliéster	Agua:		<i>n</i> -hexadecano:	
		ACA, °	RCA, °	ACA, °	RCA, °
C1	1/1 FBSEE/SBA	112	95	75	69
C2	2/1 MeFBSE/SBA (I)	114	87	79	69
C3	2/1 MeFBSE/SBA (II)	103	77	64	29
1	1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA	119	98	79	67
2	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (I)	112	89	81	56
3	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (II)	122	107	79	74
4	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA	120	100	79	74

Los datos de la Tabla 1 muestran que los poliésteres que contienen grupos C_4F_9 - tanto terminales como colgantes demostraron en general mayores ángulos de contacto al compararse con los poliésteres que contienen grupos C_4F_9 - solamente colgantes o solamente terminales. Al comparar los ejemplos 2 y 3, los resultados de los ángulos de contacto mejoraron cuando el producto fue lavado con agua.

Tabla 1 - Preparaciones de poliéster

1/1 FBSEE/SBA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,885 g (5 mmol) de FBSEE y 0,871 g (5 mmol) de SBA en presencia de dos gotas de CF_3SO_3H en 100 g de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 2 horas, y el agua formada se separó hasta que, por análisis FTIR, no se observó más señal de hidroxilo. Después, se añadió 1 g de $NaHCO_3$ y se agitó la mezcla durante otros 10 minutos. El sólido se separó por filtración y la disolución obtenida se evaporó por rotación para separar todo el disolvente. El residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/1 MeFBSE/SBA (I) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 3,57 g (10 mmol) de MeFBSE y 0,87 g (5 mmol) de SBA en 50 g de tolueno que contiene más señal de hidroxilo. Después, se añadió 1 g de $NaHCO_3$ y se agitó la mezcla durante otros 10 minutos. El sólido se separó por filtración y la disolución obtenida se evaporó por rotación para separar todo el disolvente. El residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/1 MeFBSE/SBA (II) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 3,57 g (10 mmol) de MeFBSE y 0,87 g (5 mmol) de SBA en 100 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador CF_3SO_3H . La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. Tras separar los sólidos por filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar primero 7,54 g (20 mmol) de FBSEE y 6,968 g (40 mmol) de SBA en 150 g de tolueno que contiene dos gotas de catalizador CF_3SO_3H . La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. Después, se añadieron 14,30 g (40 mmol) de MeFBSE y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 horas más, tras las cuales, por análisis FTIR, no se observó más señal de hidroxilo. Tras enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, el producto de reacción resultante se lavó con dos alícuotas de 20 ml de agua desionizada, quedando el producto deseado en la capa orgánica superior. Tras usar evaporación por rotación para separar todo el tolueno, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,758 g (5 mmol) de MeFBSE, 1,885 g (5 mmol) de FBSEE y 1,305 g (7,5 mmol) de SBA en 100 g de tolueno que contiene dos gotas de CF_3SO_3H . La mezcla resultante se calentó a reflujo durante cuatro horas mientras

ES 2 298 287 T3

se separaba el agua formada. Tras la reacción, se separó y se aisló una muestra de la mezcla (I). La parte restante de la mezcla se lavó con dos alícuotas de 20 ml de agua desionizada. La disolución orgánica superior aislada que contiene el producto purificado se aisló después (II).

5
3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa
10 de agua se hicieron reaccionar 2,262 g (6 mmol) de FBSEE, 1,428 g (4 mmol) de MeFBSE y 1,392 g (8 mmol) de SBA en 80 g de tolueno que contiene dos gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada mediante una trampa Dean-Stark hasta que, por análisis FTIR, no se observó más señal de hidroxilo. Se añadieron después a la mezcla 0,75 g de CaO, y se agitó la mezcla neutralizada a 45°C durante 0,5 horas. La mezcla se filtró para separar el sólido y el disolvente se separó del filtrado resultante usando evaporación por rotación. El sólido resultante se disolvió en THF.

15

Ejemplos 5-13 y ejemplos comparativos C4-C7

20 Esta serie de experimentos se llevó a cabo para mostrar la mejora en general de los ángulos de contacto de avance (ACA) y ángulos de contacto de retroceso (RCA) frente al agua y *n*-hexadecano mostrada por polímeros de poliéster derivados de ácido adípico cuando estaban presentes grupos C_4F_9 - tanto colgantes como terminales, comparados con cuando solamente estaban presentes grupos C_4F_9 - colgantes o solamente grupos C_4F_9 - terminales.

25 En los ejemplos comparativos C4-C5, se midieron los ángulos de contacto para poliésteres 1/1 FBSEE/ADA (usando catalizador pTSA y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, respectivamente) que contenía solamente grupos C_4F_9 - colgantes.

En el ejemplo comparativo C6, se midieron los ángulos de contacto para 2/1 MeFBSE/ADA que contenía solamente grupos C_4F_9 - terminales.

30 En el ejemplo comparativo C7, se midieron los ángulos de contacto para 1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA que contenía solamente grupos C_4F_9 - terminales, pues se derivó de un diol que no contiene el grupo R_f , hexanodiol.

35 En el ejemplo 5 y 6, se midieron los ángulos de contacto para 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ADA, obtenido con tratamiento de bicarbonato y con un lavado de agua, respectivamente. Este polímero contenía teóricamente un grupo C_4F_9 - colgante y dos grupos C_4F_9 - terminales.

40 En el ejemplo 5 y 6, se midieron los ángulos de contacto para 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ADA, obtenido con tratamiento de bicarbonato (I) y con un lavado de agua (II), respectivamente. Estos polímeros contenían teóricamente un grupo C_4F_9 - colgante y dos grupos C_4F_9 - terminales.

En los ejemplos 7-11, se midieron los ángulos de contacto para 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA obtenido usando diversos catalizadores, tiempos de reacción y derivado a partir de ácido adípico y de cloruro de adipilo. Estos polímeros contenían teóricamente dos grupos C_4F_9 - colgantes y dos grupos C_4F_9 - terminales.

45 En los ejemplos 12 y 13, se midieron los ángulos de contacto para 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA obtenido haciendo reaccionar todos los ingredientes a la vez (ej. 12) y haciendo reaccionar primero el diol FBSEE con el diácido ADA, seguido de la reacción con el alcohol MeFBSE (ej. 13). Estos polímeros contenían teóricamente tres grupos C_4F_9 - colgantes y dos grupos C_4F_9 - terminales.

50 Los resultados de las medidas del ángulo de contacto se muestran en la Tabla 2.

55

60

65

TABLA 2

Ej.	Composición de poliéster	Agua:		n-hexadecano:	
		ACA, °	RCA, °	ACA, °	RCA, °
C4	FBSEE/ADA (I)	98	70	78	66
C5	FBSEE/ADA (II)	107	75	74	71
C6	2/1 MeFBSE/ADA	107	68	63	33
C7	1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA	104	85	79	70
5	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (I)	119	99	79	70
6	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II)	120	95	80	70
7	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	95	76	79	68
8	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (II)	104	75	64	27
9	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III)	120	103	80	74
10	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (IV)	107	92	79	69
11	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADC	113	91	73	55
12	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	118	95	79	74
13	3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II)	95	75	81	70

Los datos de la tabla 2 muestran que, en promedio, tanto los ángulos de contacto de avance como los de retroceso frente al agua y n-hexadecano son mayores para los poliésteres que contienen grupos C_4F_9 - tanto colgantes como terminales, comparado con los poliésteres que contienen solamente grupos colgantes o grupos terminales. Los valores promedio para los ejemplos 5-13 frente a los ejemplos comparativos C4-C7 son los siguientes: agua, ACA: 110° frente a 104°; agua, RCA: 89° frente a 75°; n-hexadecano, ACA: 77° frente a 74°; n-hexadecano, RCA: 64° frente a 60°.

Tabla 2 - Preparaciones de poliéster

1/1 FBSEE/ADA (I) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 3,77 g (10 mmol) de FBSEE y 1,46 g (10 mmol) de ADA en presencia de 0,01 g de pTSA en 100 g de tolueno. Tras mantener a reflujo durante 5 horas, y separar de forma continuada el agua formada, el análisis FTIR, mostró que apenas había grupos hidroxilo restantes. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en acetona.

1/1 FBSEE/ADA (II) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,885 g (5 mmol) de FBSEE y 0,73 g de ADA en presencia de dos gotas de CF_3SO_3H en 100 g de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas, y el agua formada se separó de forma continuada hasta que no se observó señal de hidroxilo usando análisis FTIR. Después, se añadieron 0,5 g de $NaHCO_3$ y se agitó la mezcla resultante durante 10 minutos, tiempo durante el cual desapareció el color amarillo claro. La mezcla se filtró para separar todo el sólido, el disolvente se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/1 MeFBSE/ADA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 7,14 g (20 mmol) de MeFBSE y 1,46 g (10 mmol) de ADA en 200 g de tolueno que contiene dos gotas de catalizador CF_3SO_3H en. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. La mezcla de reacción se trató con $NaHCO_3$ en exceso. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo de poliéster sólido se disolvió en EtOAc.

1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,190 g (10 mmol) de HDO y 2,927 g (20 mmol) de ADA en 100 g de tolueno que contiene dos gotas de catalizador

ES 2 298 287 T3

- 5
- CF₃SO₃H. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. Después, se añadieron 7,152 g (20 mmol) de MeFBSE y la nueva mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante dos horas más. La mezcla de reacción se trató con NaHCO₃ a 60°C durante 0,5h. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.
- 10
- 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ADA (I, II) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar primero 3,809 g (10,1 mmol) de FBSEE y 2,923 g (20,1 mmol) de ADA en 100 g de tolueno que contiene dos gotas de catalizador CF₃SO₃H. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 1 hora mientras se separaba el agua formada. Después, se añadieron 7,152 g (20 mmol) de MeFBSE y la nueva mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 15
- 15
- La disolución se separó después en dos porciones (I) y (II). Se añadió 1,0 g de NaHCO₃ a la porción (I), y la mezcla resultante se agitó durante 0,5h. Se usó evaporación por rotación para separar el tolueno, y el residuo sólido de la porción (I) se disolvió en EtOAc. Después, la porción (II) se lavó dos veces con agua desionizada, se separó la capa orgánica superior separada que contiene el producto y después el residuo sólido resultante se disolvió en THF.
- 20
- 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,885 g (5 mmol) de FBSEE, 1,785 g (5 mmol) de MeFBSE y 1,095 g (7,5 mmol) de ADA en 100 g de tolueno que contiene 0,057 g de catalizador pTSA. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 25
- 25
- durante 10 horas mientras el agua formada se separaba de forma continuada. El análisis FTIR de la mezcla de reacción indicó una pequeña cantidad de hidroxilo sin reaccionar. El tolueno se separó usando evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en acetona.
- 30
- 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (II) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 3,73 g (10 mmol) de FBSEE, 3,57 g (10 mmol) de MeFBSE y 2,19 g (15 mmol) de ADA en 100 g de tolueno que contiene 0,02 g de catalizador pTSA. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 35
- 35
- durante 5 horas mientras se separaba el agua formada, tras lo cual no se detectó señal de hidroxilo usando análisis FTIR. El tolueno se separó después usando evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en THF.
- 40
- 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,885 g (5 mmol) de FBSEE, 1,785 g (5 mmol) de MeFBSE y 1,095 g (7,5 mmol) de ADA en 120 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador CF₃SO₃H. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 45
- 45
- durante 4 horas mientras se separaba el agua formada. La disolución se trató después con NaHCO₃. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.
- 50
- 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (IV) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 11,435 g (30,33 mmol) de FBSEE, 10,736 g (30,07 mmol) de MeFBSE y 6,581 g (45,07 mmol) de ADA en 200 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador CF₃SO₃H. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras el agua formada se separaba de manera continuada, después se trató con NaHCO₃. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en acetona.
- 55
- 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADC - En un matraz de 100 ml provisto de agitador, calentador, columna de destilación y embudo de adición se cargaron 1,555 g (10,7 mmol) de ADC y 50 g de tolueno. Después, desde un embudo adicional se añadió una disolución de 2,677 g (7,1 mmol) de FBSEE y 2,535 g (7,1 mmol) de MeFBSE en 5 g de CH₂Cl₂ y 5 g de EtOAc a temperatura ambiente durante un periodo de media hora. Tras la adición, la disolución se mantuvo a reflujo durante 10 horas, tras lo cual, a partir del análisis FTIR, no se observó más señal de hidroxilo. Se usó evaporación por rotación para separar el disolvente, y el residuo sólido se disolvió en THF.
- 60
- 65
- 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 2,262 g (6 mmol) de FBSEE, 1,428 g

ES 2 298 287 T3

(4 mmol) de MeFBSE y 1,168 g (8 mmol) de ácido adípico (AA) en 100 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras el agua formada se separaba de manera continuada. La mezcla de reacción se trató después con CaO a 60°C durante 0,5 horas. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar primero 1,885 g (5 mmol) de FBSEE y 1,468 g (10,05 mmol) de ADA en 120 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 1 hora mientras el agua formada se separaba de manera continuada. Después se añadieron 3,782 g (10 mmol) de FBSEE adicionales y la mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante una hora más. Después, se añadieron 1,465 g (10 mmol) de ADA, y la nueva mezcla se mantuvo a reflujo durante una hora. Finalmente, se añadieron 3,58 g (10 mmol) de MeFBSE, y se mantuvo a reflujo la mezcla final durante 5 horas. La mezcla de reacción se trató con NaHCO_3 . Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

Ejemplos 14 y Ejemplos Comparativos C8-C10

Esta serie de experimentos se llevó a cabo para mostrar los ángulos de contacto de avance (ACA) y de retroceso (RCA) frente al agua y n-hexadecano mostrados por polímeros de poliéster que contienen grupos C_4F_9 - colgantes y grupos C_8F_{17} - terminales comparados con polímeros de poliéster que contienen grupos C_4F_9 -, C_6F_{13} - y/o C_8F_{17} - colgantes, pero no grupos Rf- terminales.

En los ejemplos comparativos C8, se midieron los ángulos de contacto para poliéster 1/1 FHSEE/ADA, que contenía solamente grupos C_6F_{13} - colgantes.

En los ejemplos comparativos C9, se midieron los ángulos de contacto para poliéster 0,2/0,8/1,0 FHSEE/FBSEE/ADA, que contenía teóricamente 20% de grupos C_6F_{13} - colgantes y 80% de grupos C_4F_9 - colgantes.

En el ejemplo comparativo C10, se midieron los ángulos de contacto para 1/1 FOSEE/ADA, que contenía solamente grupos C_8F_{17} - colgantes.

En el ejemplo 14, se midieron los ángulos de contacto para 2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA, que contenía teóricamente dos grupos C_4F_9 - colgantes y dos grupos C_8F_{17} - terminales.

Los resultados de las medidas del ángulo de contacto se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Ej.	Composición de poliéster	Agua:		n-hexadecano:	
		ACA	RCA	ACA	RCA
C8	1/1 FHSEE/ADA	116	81	74	57
C9	0,2/0,8/1 FHSEE/FBSEE/ADA	123	81	72	48
C10	1/1 FOSEE/ADA	111	78	76	59
14	2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA	118	102	82	77

Los datos de la Tabla 3 muestran que el poliéster del ejemplo 14, que contiene grupos C_4F_9 - colgantes y grupos C_8F_{17} - terminales, presenta ángulos de contacto superiores a todos los de los poliésteres comparativos que contienen solamente grupos Rf- colgantes. Es especialmente considerable la ventaja en su comportamiento frente al poliéster del ejemplo comparativo C10, que contiene solamente los grupos C_8F_{17} - de cadena más larga, que un experto en la técnica esperaría que exhibiese mayor repelencia.

Tabla 3 - Preparaciones de poliéster

1/1 FHSEE/ADA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 4,73 g (10 mmol) de FHSEE y 1,46 g (10 mmol) de ADA en presencia de dos gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en 100 g de tolueno.

ES 2 298 287 T3

La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5 horas mientras se separaba el agua formada hasta que no se observó más señal de hidroxilo usando análisis FTIR. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en THF.

5
0,2/0,8/1 FHSEE/FBSEE/ADA - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 0,95 g (2 mmol) de FHSEE, 2,98 g (8 mmol) de MeFBSEE y 1,46 g (10 mmol) de ADA en presencia de 0,02 g de pTSA en 100 g de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 horas mientras se separaba el agua formada de manera continua. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

10
1/1 FOSEE/ADA - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 5,876 g (10,55 mmol) de FOSEE y 1,47 g (10,6 mmol) de ADA en presencia de dos gotas de CF_3SO_3H en 100 g de tolueno. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas, y el agua formada se separó, hasta que, a partir de análisis FTIR, no se observó más señal de hidroxilo. Después, se añadió 1 g de $NaHCO_3$ y se agitó la mezcla durante otros 10 minutos. La disolución se filtró para separar el sólido y la disolución obtenida se evaporó por rotación para separar todo el disolvente. El residuo sólido se disolvió en EtOAc.

15
2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 2,523 g (6,69 mmol) de FBSEE, 3,727 g (6,69 mmol) de MeFOSE y 1,473 g (10,09 mmol) de ADA en 150 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador CF_3SO_3H . La mezcla se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras el agua formada se separaba de manera continuada. La mezcla de reacción se trató con $NaHCO_3$ a 70°C durante 0,5 horas. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

Ejemplos 15, 16 y 9

35 Esta serie de experimentos se llevó a cabo para mostrar los ángulos de contacto de avance (ACA) y de retroceso (RCA) frente al agua y n-hexadecano mostrados por los polímeros de poliéster que contienen dos grupos C_4F_9 -colgantes y terminales y derivados de tres diácidos diferentes: ácido dodecanodioico (DDA, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, ejemplo 15), ácido azelaico (AZA, $HOOC(CH_2)_7COOH$, ejemplo 16) y ácido adípico (ADA, $HOOC(CH_2)_4COOH$, ejemplo 9, tomado de la Tabla 2). Los tres poliésteres se obtuvieron en aproximadamente la misma escala usando el mismo catalizador ácido, CF_3SO_3H .

40 Los resultados se presentan en la Tabla 4.

TABLA 4

Ej.	Composición de poliéster	Agua:		n-hexadecano:	
		ACA, °	RCA, °	ACA, °	RCA, °
15	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA	110	83	80	71
16	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA	104	73	70	51
9	2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)	120	103	80	74

55 Los datos de la Tabla 4 muestran que todos los diácidos confieren a los poliésteres ángulos de contacto de avance y de retroceso elevados.

60 Tabla 4 - Preparaciones de poliéster

65 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA - En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,888 g (5 mmol) de FBSEE, 1,799 g (5 mmol) de MeFBSE y 1,730 g (7,5 mmol) de DDA en 100 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador CF_3SO_3H . La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. Después, la mezcla de reacción se trató con $NaHCO_3$ a 50°C durante 0,5 horas. Tras separar los sólidos

ES 2 298 287 T3

lidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,890 g (5 mmol) de FBSEE, 1,788 g (5 mmol) de MeFBSE y 1,425 g (7,5 mmol) de AZA en 100 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 2 horas mientras se separaba el agua formada. La mezcla de reacción se trató con NaHCO_3 a 50°C durante 0,5 horas. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III) -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 1,885 g (5 mmol) de FBSEE, 1,785 g (5 mmol) de MeFBSE y 1,095 g (7,5 mmol) de ADA en 120 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 4 horas mientras se separaba el agua formada. Después, la disolución se trató con NaHCO_3 . Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

Ejemplo 17

Este experimento se llevó a cabo para mostrar los ángulos de contacto de avance (ACA) y de retroceso (RCA) frente al agua y n-hexadecano mostrados por un polímero de poliéster (MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr) obtenido polimerizando un monómero de acrilato que contiene un grupo C_4F_9 - colgante, un grupo C_4F_9 - terminal y un grupo polimerizable.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.

TABLA 5

Ej.	Composición de poliéster	Agua:		n-hexadecano:	
		ACA, °	RCA, °	ACA, °	RCA, °
17	MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr	117	99	79	70

Los datos de la Tabla 5 muestran que el polímero de poliéster de acrilato que tiene grupos C_4F_9 - colgantes y terminales, muestra ángulos de contacto de avance y de retroceso excelentes.

Tabla 5 - Preparación de poliéster

1/1/1 MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr -

En un matraz de reacción provisto de agitador, calentador y condensador con trampa de agua se hicieron reaccionar 3,57 g (10 mmol) de MeFBSE, 3,77 g (10 mmol) de FBSEE, 1,46 g (10 mmol) de ADA y 0,72 g (10 mmol) de AA en 100 g de tolueno que contiene 2 gotas de catalizador $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 4 horas mientras se separaba el agua formada. Después, se añadieron 0,005 g de iniciador VAZOTM64, y la mezcla activada se hizo reaccionar a 65°C durante 10 horas. La mezcla de reacción se trató con CaO en exceso a 70°C durante 0,5 horas. Tras separar los sólidos mediante filtración y separar el tolueno usando evaporación por rotación, el residuo sólido se disolvió en EtOAc.

Ejemplos 18-22 y Ejemplos Comparativos C11-C12

Esta serie de experimentos se llevó a cabo para ilustrar que los poliésteres de esta invención son eficaces confiriendo repelencia a la piedra caliza, un substrato poroso duro.

Para el ejemplo comparativo C11, no se evaluó poliuretano (es decir, se evaluó la resistencia a las manchas de una baldosa sin tratar).

Para el ejemplo comparativo C12, se evaluó FC-759 (disponible en 3M Company, St. Paul, MN), que contiene un fluoropolímero que tiene grupos C_8F_{17} - colgantes pero que no tiene grupos Rf - terminales.

Para los ejemplos 18-22, se evaluaron diversos poliésteres de esta invención, que contienen grupos C_4F_9 - tanto colgantes como terminales. Los poliésteres fueron los mismos que los evaluados anteriormente en base a sus ángulos de contacto de avance y de retroceso en los ejemplos 6, 3, 4, 10 y 15, respectivamente.

ES 2 298 287 T3

Usando el ensayo de manchas descrito anteriormente, los agentes de manchado empleados fueron: refrigerante anticongelante (AFC), zumo de uva (GJ), salsa de soja (SS), aceite de motor 10W30 usado (MO), Vino de Borgoña Paul Masson™ (WIN), agua saturada con café de la marca Taster's Choice (COF), líquido de frenos STP™ del tipo heavy duty (BF) y aceite de maíz Mazola™ (CO). Para este ensayo, se usó una escala de valoración de 5 puntos, donde una valoración de "0" indica que esencialmente no quedan manchas, y una valoración de "5" indica muy poca resistencia a las manchas. También se presenta un total, mostrando un total inferior que indica mejor resistencia a las manchas en general.

Los resultados de estas valoraciones se presentan en la Tabla 6.

TABLA 6

Ej.	Composición de poliéster	Total	Valoración de la resistencia a las manchas de:							
			AFC	GJ	SS	MO	WIN	COF	BF	CO
C11	Sin tratamiento	40	5	5	5	5	5	5	5	5
C12	FC-759	12	1	4	1	0	4	2	0	0
18	1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II)	12	0	2	1	1	2	2	2	2
19	2/2/3 FBSEE/MeFBSEE/SBA (II)	15	0	1	2	2	2	1	4	3
20	3/2/4 FBSEE/MeFBSEE/SBA	19	1	3	3	2	3	1	3	3
21	2/2/3 FBSEE/MeFBSEE/ADA (IV)	10	0	3	1	1	2	1	2	0
22	2/2/3 FBSEE/MeFBSEE/DDA	7	0	2	0	1	2	1	1	0

Los datos de la Tabla 6 muestran que los poliésteres que contienen grupos C_4F_9 - terminales y colgantes, confieren resistencia a las manchas comparable al tratamiento FC-759, que contenía grupos C_8F_{17} - colgantes. Esto es sorprendente, pues un experto en la técnica esperaría que un tratamiento que contiene grupos C_8F_{17} -, de cadena más larga funcionase mejor que un tratamiento que contiene grupos C_4F_9 - de cadena más corta.

Ejemplos 23-29

En los ejemplos 23-29, se sintetizaron una variedad de poliésteres de esta invención y se evaluaron sus ángulos de contacto de avance y de retroceso frente al agua y a n-hexadecano.

Se presentan poliésteres hidrófilos, que tienen grupos solubilizantes en agua (p. ej., el poliéster derivado de polioxietilendiol del ejemplo 23, el poliéster derivado de ácido cítrico del ejemplo 24 o el poliéster derivado del ácido polioxietilendicarboxílico del ejemplo 25).

A la inversa, se presentan poliésteres muy hidrófobos que tienen grupos hidrocarbonados de cadena larga (p. ej., los poliésteres derivados de ácidos dímeros de los ejemplos 26-29).

Preparaciones de poliéster

Ejemplo 23

2/1,85/0,15/3 MeFBSE/FBSEE/75-H-1400/ADA

En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 17,43 g (46,2 mmol) de FBSEE, 9,31 g (3,8 mmol) de 75-H-1400, 17,65 g (49,4 mmol) de MeFBSE y 11,02 g (75,5 mmol) de ADA en 250 g de tolueno con 4 gotas de CF_3SO_3H . La mezcla resultante se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante cuatro horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. El catalizador se separó por adición de CaO (1 g) seguido de filtración. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido se disolvió a un 25% en sólidos en THF.

ES 2 298 287 T3

Ejemplo 24

4/1/2 MeFBSE/FBSEE/CA

5 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 3,77 g (10 mmol) de FBSEE, 14,28 g (40 mmol) de MeFBSE y 4,20 g (20 mmol) de ácido cítrico en 200 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 6 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. El catalizador se separó por adición de CaO (1 g) seguido de filtración. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido obtenido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

10

Ejemplo 25

2/2/2,7/0,3 MeFBSE/FBSEE/ADA/Diácido PEG

15 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 19,61 g (52 mmol) de FBSEE, 18,596 g (52,1 mmol) de MeFBSE, 10,425 g (70,2 mmol) de ADA y 4,734 g (7,9 mmol) de diácido PEG en 350 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 10 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. El catalizador se separó por adición de CaO (1 g) seguido de filtración. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido obtenido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

20

Ejemplo 26

2/2/2,8/0,2 MeFBSE/FBSEE/DDA/Ácido dímero

25 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 15,2 g (40,3 mmol) de FBSEE, 14,5 g (40,6 mmol) de MeFBSE, 12,9 g (56 mmol) de DDA ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$) y 2,3 g (4 mmol) de ácido dímero en 300 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 10 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. El catalizador se separó por adición de CaO (1 g) seguido de filtración. El tolueno se separó mediante evaporación por rotación y el residuo sólido obtenido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

30

Ejemplo 27

2/2/2,7/0,3 MeFBSE/FBSEE/ADA/Ácido dímero

35 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 15,08 g (40 mmol) de FBSEE, 14,28 g (40 mmol) de MeFBSE, 7,884 g (54 mmol) de ADA y 3,42 g (6 mmol) de ácido dímero en 300 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 10 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. Tras separar el catalizador por adición de CaO (1 g) seguido de filtración, se obtuvo un residuo sólido tras separar el tolueno mediante evaporación por rotación. El sólido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

40

45

Ejemplo 28

2/2/2/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/Ácido dímero

50 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 15,2 g (40,3 mmol) de FBSEE, 14,2 g (39,8 mmol) de MeFBSE, 5,8 g (39,7 mmol) de ADA y 12,2 g (21,4 mmol) de ácido dímero en 300 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 10 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. Tras separar el catalizador por adición de CaO (1 g) seguido de filtración, se obtuvo un residuo sólido tras separar el tolueno mediante evaporación por rotación. El sólido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

55

Ejemplo 29

2/1/1/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/Ácido dímero

60 En un matraz de tres bocas, de 100 ml provisto de agitador, calentador y condensador con trampa Dean-Starkk, se hicieron reaccionar 7,6 g (20,2 mmol) de FBSEE, 14,4 g (40,3 mmol) de MeFBSE, 2,92 g (20 mmol) de ADA y 12,5 g (20,24 mmol) de ácido dímero en 300 g de tolueno con 4 gotas de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La mezcla se calentó a reflujo en presencia de nitrógeno durante 10 horas mientras se separaba el agua formada en la trampa Dean-Starkk. Tras separar el catalizador por adición de CaO (1 g) seguido de filtración, se obtuvo un residuo sólido tras separar el tolueno mediante evaporación por rotación. El sólido se disolvió a un 25% en sólidos en EtOAc.

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de éster fluorada que comprende:

uno o más oligómeros en la que cada oligómero comprende (i) al menos una unidad repetitiva que contiene flúor y (ii) al menos un grupo terminal que contiene flúor, y en la que dichos compuestos u oligómeros comprenden el producto de la reacción de condensación de:

(a) uno o más polioles fluorados;

(b) uno o más compuestos de poliacilo; y

(c) uno o más compuestos monofuncionales que contienen flúor, que comprenden un grupo funcional que es reactivo con el grupo hidroxilo de dicho poliol (a) o con el grupo acilo de los compuestos de poliacilo (b).

2. Los oligómeros de la reivindicación 1 que comprenden además el producto de reacción de uno o más compuestos solubilizantes en agua que comprenden uno o más grupos solubilizantes en agua y al menos un resto electrófilo o nucleófilo, dichos grupos solubilizantes cuelgan independientemente de la unidad repetitiva o parte terminal.

3. Los oligómeros solubilizantes en agua de la reivindicación 2, donde dicho grupo solubilizante en agua se selecciona del grupo que consiste en los grupos carboxilato, sulfato, fosfato, sulfonato, fosfonato, amonio, y amonio cuaternario.

4. Los oligómeros de la reivindicación 1, que comprenden además el producto de reacción de uno o más compuestos polimerizables que comprenden uno o más grupos polimerizables y al menos un resto electrófilo o nucleófilo, dichos grupos polimerizables cuelgan independientemente de la unidad repetitiva o parte terminal.

5. Los oligómeros polimerizables de la reivindicación 4, donde dichos grupos polimerizables se seleccionan del grupo que consiste en los grupos acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, y glicidilo.

6. Los oligómeros de la reivindicación 1, de la fórmula



en la que:

o es un número de 0 a 1 incluidos;

n es un número de 1 a 10 incluidos;

m es un número de 0 a 1 incluidos;

R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono;

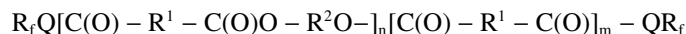
Q es un grupo enlazante divalente;

R^1 es un grupo orgánico polivalente que es un residuo de un compuesto de poliacilo, es decir un grupo heteroalquileo, cicloalquileo, o alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 14 átomos de carbonos; o un grupo arileno de 6 a 12 átomos de carbono;

R^2 es un grupo orgánico divalente que es un residuo del poliol, al menos una parte del cual está sustituido con o contiene uno o más grupos perfluoroalquilo, grupos perfluoroheteroalquilo, grupos perfluoroheteroalquileo, o sus mezclas; y

Z es $R_f Q-$, un grupo solubilizante en agua o un grupo polimerizable.

7. Los oligómeros de la reivindicación 1 de la fórmula:



en la que

n es un número de 1 a 10 incluidos;

ES 2 298 287 T3

m es 1;

5 R_f es un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono;

Q es un grupo enlazante divalente;

10 R^1 es un alquileo de cadena lineal de 1 a 14 átomos de carbono;

15 R^2 es un grupo orgánico polivalente que es un residuo del poliol, es decir un grupo heteroalquileo, arileno, cicloalquileo, o alquileo de cadena lineal o ramificada, de 1 a 14 átomos de carbono, o un grupo arileno de 6 a 12 átomos de carbono; al menos una parte de los grupos R^2 comprende un grupo perfluoroalquilo, grupo perfluoroheteroalquilo, grupo perfluoroheteroalquileo, o sus mezclas.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el oligómero comprende el producto de la reacción de condensación de uno o más polioles fluorados, una cantidad en exceso (relativa a la del poliol) de uno o más compuestos de diacilo de alquileo lineal, y suficientes monoalcoholes fluorados para reaccionar con los grupos acilo terminales.

20 9. La composición fluorada de la reivindicación 1 en la que el compuesto monofuncional que contiene flúor es un compuesto de la siguiente fórmula I:



25 en la que:

30 R_f se selecciona del grupo que consiste en un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, y un grupo perfluoroheteroalquilo que tiene 3 a 50 átomos de carbono teniendo todas las cadenas perfluorocarbonadas presentes 6 o menos átomos de carbono;

Q' es un grupo funcional que es reactivo con el grupo acilo terminal del grupo poliacilo o grupo hidroxil terminal del poliol.

35 10. La composición fluorada de la reivindicación 1 en la que dicho oligómero fluorado comprende además el producto de reacción de uno o más polioles no fluorados.

11. Una composición de revestimiento que comprende una mezcla que comprende:

40 (a) un disolvente; y

(b) la composición fluorada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

45 12. La composición de revestimiento de la reivindicación 11 en la que dicha mezcla comprende una suspensión dispersión o disolución acuosa.

13. Un artículo que comprende un sustrato que tiene un revestimiento de la composición fluorada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en una o más superficies de dicho sustrato.

50 14. El artículo de la reivindicación 13, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en sustratos duros y sustratos fibrosos.

15. Una composición polimérica que comprende:

55 (a) la composición fluorada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y

(b) al menos un polímero termoplástico o termoendurecible.

60 16. Un artículo con forma que comprende la composición polimérica de la reivindicación 15, en el que dicho artículo con forma se selecciona entre fibras, películas y artículos moldeados.

65