



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 186**

51 Int. Cl.:  
**C08F 20/22** (2006.01)  
**C08F 220/22** (2006.01)  
**C08F 220/24** (2006.01)  
**C08F 20/24** (2006.01)  
**C08F 20/38** (2006.01)  
**C08F 220/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01200208 .5**  
86 Fecha de presentación : **19.01.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1225188**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54 Título: **Silanos fluoroquímicos solubles en agua o dispersables en agua para hacer que un sustrato sea repelente al aceite y al agua.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

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

72 Inventor/es: **Dams, Rudi**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 282 186 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

Silanos fluoroquímicos solubles en agua o dispersables en agua para hacer que un sustrato sea repelente al aceite y al agua.

### 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a silanos fluoroquímicos, en particular silanos fluoroquímicos oligómeros que se pueden disolver o dispersar en agua y a un método para prepararlos. La invención además se refiere a composiciones acuosas del silano fluoroquímico y a un método de tratamiento de un sustrato con las mismas.

### 2. Antecedentes de la invención

Los compuestos fluoroquímicos son bien conocidos y usados comercialmente para hacer diversos sustratos repelentes al aceite y al agua y para proporcionar otras propiedades deseables a los mismos tales como repelencia a la suciedad y liberación de suciedad. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.292.796 y la patente de EE.UU. 5.453.540 describen ciertos oligómeros fluoroquímicos para el tratamiento de sustratos tales como, por ejemplo, sustratos fibrosos. Los oligómeros descritos están funcionalizados típicamente con un grupo isocianato para causar reacción con la superficie del sustrato fibroso.

Los compuestos fluoroquímicos incluyendo silanos también se conocen y están comercialmente disponibles. Por ejemplo, FC 405 es un silano fluoroquímico que está comercialmente disponible de 3M Company para hacer sustratos tales como vidrio o materiales cerámicos repelentes al aceite y al agua. Sin embargo, este producto está basado en disolvente y sería deseable tener producto a base de agua para tratar sustratos tales como vidrio o materiales cerámicos.

La patente de EE.UU. 5.980.992 describe silanos fluoroquímicos para el tratamiento de superficies poliméricas orgánicas que contengan silicio para restablecer la repelencia de los mismos. Las superficies poliméricas orgánicas que contienen silicio que llegan a gastarse durante su uso pueden ser revestimientos que están basados en un oligómero fluoroquímico que comprende grupos silano. Estas composiciones se aplican sin embargo a partir de disolvente.

Los compuestos fluoroquímicos que se pueden aplicar a partir de agua también se conocen en la técnica. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.274.159 describe un silano fluoroquímico con grupos polioxisilano hidrolizables, unidos al átomo de silicio de los grupos sililo. Se explica que estos grupos se hidrolizan en presencia de un catalizador ácido o básico después de su aplicación a un sustrato. La parte fluoroquímica del compuesto es un grupo polifluoroalifático más bien que un oligómero procedente de monómeros fluorados. Sin embargo, las propiedades de repelencia al aceite y al agua obtenidas del sustrato recubierto y la resistencia a la abrasión dejan sitio para mejora adicional.

Otras composiciones fluoroquímicas a base de agua más se describen en la patente de EE.UU. 5.550.184 y la patente internacional WO 99/29636. La patente de EE.UU. 5.550.184 describe una emulsión de silano hidrolizada obtenida por emulsión de un perfluoroalcoxisilano hidrolizable en agua en presencia de un emulsionante. La patente internacional WO 99/29636 describe emulsiones acuosas que contienen: 1) un hidrolizado de silano fluorocarbonado generado en presencia de un tensioactivo y 2) un silicato, que proporciona una superficie recubierta clara y lisa con repelencia al agua y resistencia al calor cuando se aplica a un sustrato.

A pesar de las muchas composiciones fluoroquímicas conocidas para el tratamiento de superficies, continúa siendo un deseo encontrar composiciones fluoroquímicas beneficiosas adicionales y en particular composiciones fluoroquímicas para el tratamiento de superficies duras que se puedan aplicar de una manera compatible con el medio ambiente a partir de una composición a base de agua. Preferiblemente, dicha composición fluoroquímica tendrá una alta repelencia al agua, alta repelencia al aceite y tendrá preferiblemente una alta durabilidad. Son propiedades deseadas además buena resistencia a las manchas y/o liberación de manchas. Deseablemente, las composiciones son fáciles de fabricar de una manera eficaz y oportuna de coste.

### 3. Sumario de la invención

La presente invención proporciona un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua representado por la fórmula general:



en la que

X representa el resto de un iniciador o hidrógeno;

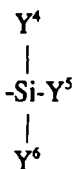
M<sup>f</sup> representa unidades procedentes de uno o más monómeros fluorados;

## ES 2 282 186 T3

M<sup>h</sup> representa unidades procedentes de uno o más monómeros no fluorados;

M<sup>a</sup> representa unidades con un grupo sililo representado por la fórmula:

5



10

(II)

15

en la que cada uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable;

20

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

n representa un valor de 1 a 100;

25

m representa un valor de 0 a 100;

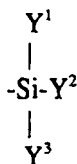
y r representa un valor de 0 a 100;

y n+m+r es al menos 2;

30

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

35



40

(III)

45

en la que Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable y al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable o

(b) r es al menos 1 y al menos uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable.

50

El silano fluoroquímico de la invención se puede disolver o dispersar en agua y de acuerdo con esto, se pueden preparar composiciones acuosas del mismo permitiendo la aplicación compatible con el medio ambiente del silano fluoroquímico. Adicionalmente, el silano fluoroquímico de la invención puede conseguir buenas propiedades de repelencia al aceite y al agua cuando se aplica a un sustrato y en particular cuando se aplica a superficies duras. También se pueden obtener buena resistencia a las manchas y liberación de las manchas. Finalmente, el silano fluoroquímico cuando se aplica a un sustrato puede conseguir propiedades duraderas de repelencia al aceite y al agua.

55

La presente invención además proporciona composiciones acuosas incluyendo el silano fluoroquímico, un método para preparar el silano fluoroquímico anterior y el método de tratamiento de un sustrato con el silano fluoroquímico. Por la terminología "composición acuosa" con respecto a la presente invención se quiere decir en general que una cantidad mayoritaria de la composición consiste en agua, es decir, la composición contiene al menos 51% en peso de agua, preferiblemente al menos 80% en peso de agua.

65

#### 4. Descripción detallada de la invención

Los silanos fluoroquímicos solubles en agua o dispersables en agua de esta invención, que corresponden a la fórmula I general, son en general oligómeros que se pueden preparar por oligomerización por radicales libres de un monómero fluoroquímico y opcionalmente un monómero no fluorado en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los oligómeros deberían incluir también uno o más grupos sililo que tengan uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables. Por la terminología "grupos de solubilización en agua" se quiere decir que estos grupos ayudan a solubilizar o dispersar el silano fluoroquímico en agua. Estos grupos de solubilización en agua también deberían ser hidrolizables en condiciones apropiadas a fin de que, en su aplicación del silano fluoroquímico a un sustrato, estos grupos de solubilización en agua se puedan retirar del revestimiento a fin de que dicho revestimiento pueda indicar las propiedades deseadas de repelencia al aceite y al agua. Los grupos sililo con uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables, se pueden incluir en el silano fluoroquímico por copolimerización del monómero fluoroquímico con un monómero que contenga grupo sililo o por el uso de agente de transferencia de cadena que incluya un grupo sililo. Alternativamente, se puede usar un agente de transferencia de cadena funcionalizado o comonómero funcionalizado, que se pueda hacer reaccionar con un reactivo que contenga grupo sililo, posterior a la oligomerización. Cuando se usa un monómero que contiene grupo sililo o agente de transferencia de cadena durante la oligomerización por radicales libres, no es necesario que dicho grupo sililo contenga los grupos de solubilización en agua. En la oligomerización, el oligómero se puede hacer reaccionar además con un agente reaccionante incluyendo un grupo de solubilización en agua para introducir dichos grupos en los restos sililo contenidos en el oligómero.

El número total de unidades en el oligómero se representa por la suma de n, m y r y es generalmente al menos 2 y preferiblemente al menos 3 de manera que se haga el compuesto oligómero. El valor de n en el oligómero fluoroquímico está entre 1 y 100 y preferiblemente entre 2 y 20. Los valores de m y r están entre 0 y 100 y preferiblemente entre 1 y 30. De acuerdo con una realización preferida, el valor de m es menor que el de n y  $n+m+r$  es al menos 2. El peso molecular de los oligómeros fluoroquímicos está típicamente entre aproximadamente 400 y 100.000, preferiblemente entre 800 y 20.000.

El silano fluoroquímico de la presente invención comprende al menos un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, para hacer el oligómero soluble en agua o dispersable en agua. Por la terminología "soluble en agua" se quiere decir que una concentración de al menos 0,1% en peso, preferiblemente 0,5% en peso, del silano fluoroquímico se puede disolver en agua a temperatura normal. Por la terminología "dispersable en agua" se quiere decir que se puede preparar una dispersión de al menos 0,1% en peso del silano fluoroquímico en agua que sea estable durante al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 4 horas, sin emulsionante adicional presente. El silano fluoroquímico de la presente invención contiene preferiblemente al menos 20% (basado en peso total del silano), más preferiblemente al menos 30% en peso, lo más preferiblemente al menos 40% en peso de grupos de solubilización en agua, hidrolizables.

Los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, del silano fluoroquímico pueden ser iónicos o no iónicos. Los típicos ejemplos de un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, que no sea iónico incluyen grupos poli(oxialquileno). Una unidad de oxialquileno en el grupo poli(oxialquileno) tiene preferiblemente 2 ó 3 átomos de carbono, tales como:  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  y  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , las unidades oxialquileno en el grupo poli(oxialquileno) pueden ser las mismas, como en el poli(oxietileno) o estar presente como una mezcla, como en unidades de oxietileno y oxipropileno de cadena lineal o ramificada o distribuidas aleatoriamente o como en una cadena lineal o ramificada de bloques de unidades de oxietileno y bloques de unidades de oxipropileno mientras el grupo poli(oxialquileno) permanece soluble en agua o dispersable en agua. Los grupos poli(oxialquileno) particularmente preferidos son polioxietileno y alcoxi polioxietileno con un peso molecular hasta aproximadamente 1.500. Preferiblemente, el número de unidades de oxialquileno en un poli(oxialquileno) está entre 2 y 120 y más preferiblemente entre 2 y 48. Los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, iónicos, incluyen grupos aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos. Los ejemplos específicos de grupos de solubilización en agua, hidrolizables, iónicos, incluyen:  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$  y  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ .

Además se apreciará por un experto en la materia que la preparación de silanos fluoroquímicos solubles en agua o dispersables en agua según la presente invención, da como resultado una mezcla de compuestos y de acuerdo con esto, la fórmula (I) general se debería entender que representa una mezcla de compuestos según lo cual los índices n, m y r en la fórmula I representan la cantidad molar de la unidad correspondiente en la mezcla. De acuerdo con esto, estará claro que n, m y r pueden ser valores fraccionados.

Las unidades  $M^f$  del silano fluoroquímico proceden en general de monómeros fluoroquímicos que corresponden a la fórmula:



en la que  $R_f$  representa un grupo fluoroalifático que contiene al menos 3 átomos de carbono o un grupo poliéter fluorado. Q representa un grupo de enlace, divalente, orgánico y  $E^1$  representa un grupo polimerizable por radicales libres.

## ES 2 282 186 T3

El grupo fluoroalifático  $R_f$ , en el monómero fluoroquímico, es un radical alifático monovalente, no polar, preferiblemente saturado, inerte, estable, fluorado. Puede ser de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico o combinaciones de los mismos. Puede contener heteroátomos tales como: oxígeno, azufre divalente o hexavalente o nitrógeno.  $R_f$  es preferiblemente un radical completamente fluorado pero pueden estar presentes átomos de hidrógeno o de cloro como sustituyentes si no está presente más de un átomo de cualquiera por cada dos átomos de carbono. El radical  $R_f$  presenta al menos 3 y hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 14, especialmente 4 a 10 átomos de carbono y preferiblemente contiene aproximadamente 40% a aproximadamente 80% de flúor en peso, más preferiblemente aproximadamente 50% a aproximadamente 78% de flúor en peso. La porción terminal del radical  $R_f$  es un resto perfluorado, que contendrá preferiblemente al menos 7 átomos de flúor, por ej.,  $CF_3CF_2CF_2-$ ,  $(CF_3)_2CF-$ ,  $F_5SCF_2-$ . Los radicales  $R_f$  preferidos están completamente o sustancialmente fluorados y son preferiblemente los radicales alifáticos perfluorados de la fórmula  $C_nF_{2n+1}-$  donde n es 3 a 18, particularmente 4 a 10.

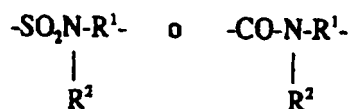
El grupo  $R_f$  también puede ser un grupo perfluoropoliéter. El grupo  $R_f$  perfluoropoliéter puede incluir estructuras lineales, ramificadas y/o cíclicas, que pueden ser saturadas o insaturadas y sustituidas con uno o más átomos de oxígeno. Es preferiblemente un grupo perfluorado (es decir, todos los enlaces C-H están reemplazados por enlaces C-F). Más preferiblemente, incluye unidades repetitivas perfluoradas seleccionadas del grupo de:  $-(C_nF_{2n})-$ ,  $-(C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(CF(Z))-$ ,  $-(CF(Z)O)-$ ,  $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ ,  $-(CF_2CF(Z)O)-$  y combinaciones de las mismas. En estas unidades repetitivas Z es un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroalquilo sustituido de oxígeno, un grupo perfluoroalcoxi o un grupo perfluoroalcoxi sustituido de oxígeno, todos los cuales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y preferiblemente presentan aproximadamente 1 a aproximadamente 9 átomos de carbono y 0 a aproximadamente 4 átomos de oxígeno. Los grupos terminales pueden ser:  $(C_nF_{2n+1})-$ ,  $(C_nF_{2n+1}O)-$  o  $(X'C_nF_{2n}O)-$ , en los que X' es H, Cl o Br, por ejemplo. Preferiblemente, estos grupos terminales son perfluorados. En estas unidades repetitivas o grupos terminales, n es 1 o más y preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 4. Las estructuras promedio aproximadas preferidas en particular para un grupo perfluoropoliéter incluyen:  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$  y  $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$  en las que un valor medio para p es 1 a aproximadamente 50. Cuando se sintetizan, estos compuestos incluyen típicamente una mezcla de polímeros. La estructura promedio aproximada es el promedio aproximado de la mezcla de polímeros.

También se pueden usar monómeros fluoroquímicos difuncionales siempre que el silano fluoroquímico resultante permanezca soluble o dispersable en agua al menos a 0,1% en peso. De acuerdo con esto,  $M^f$  en la fórmula I puede proceder además de un monómero fluoroquímico difuncional que corresponda a la fórmula:



en la que  $Q^a$  y  $Q^b$  representan cada uno independientemente un grupo de enlace divalente, orgánico y cada uno de  $E^a$  y  $E^b$  representa independientemente un grupo polimerizable por radicales libres.  $R^1_f$  representa un grupo perfluoropoliéter divalente tal como:  $-(CF(CF_3)CF_2O)_p-$ ,  $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q-$ ,  $-(CF(CF_3)(CF_2CF(CF_3)O)_pCF(CF_3)O)-$ ,  $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_qCF_2-$ ,  $-(CF_2CF_2O)_p-$ ,  $-(CF_2CF_2CF_2O)_p-$ , en los que un valor medio para p y q es 1 a aproximadamente 50. El peso molecular del monómero fluoroquímico difuncional debería estar generalmente entre aproximadamente 200 y 1.000, más preferiblemente entre 300 y 600.

Los grupos de unión Q,  $Q^a$  y  $Q^b$  en las fórmulas (IV) y (V) anteriores unen el grupo poliéter fluoroalifático o el fluorado  $R_f$  o  $R^1_f$  al grupo polimerizable por radicales libres  $E^1$ ,  $E^a$  o  $E^b$  y son grupos de enlace, orgánicos, no fluorados, generalmente. Los grupos de enlace contienen preferiblemente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y pueden contener opcionalmente grupos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos. Los grupos de enlace están preferiblemente exentos de grupos funcionales que interfieran sustancialmente con oligomerización por radicales libres (por ej., dobles enlaces olefínicos polimerizables, tioles y otras funcionalidades conocidas por los expertos en la materia). Los ejemplos de grupos Q de enlace adecuados incluyen: alquileno, arileno, aralquileno, oxi, oxo, hidroxilo, tio, sulfonilo, sulfoxilo, amino, imino, sulfonamido, carboxamido, carbonilo, uretanileno, ureileno, de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos y combinaciones de los mismos tales como sulfonamidoalquileno. Los grupos de enlace preferidos se seleccionan del grupo que consiste en alquileno y un grupo de enlace divalente, orgánico, según las fórmulas siguientes:



en las que  $R^1$  representa un hidrógeno o un alquileno lineal o ramificado con 2 a 4 átomos de carbono y  $R^2$  representa un hidrógeno o un alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.  $E^1$ ,  $E^a$  y  $E^b$  son grupos polimerizables por radicales libres que contienen típicamente un grupo etilénicamente insaturado capaz de experimentar una polimerización por radicales libres.

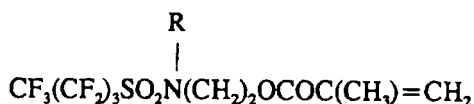
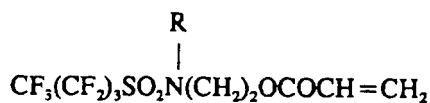
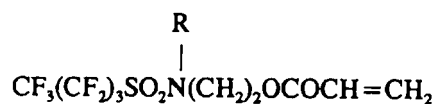
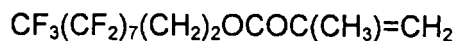
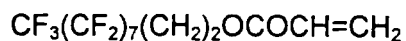
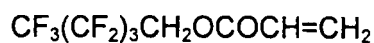
## ES 2 282 186 T3

Los grupos adecuados incluyen, por ejemplo, restos procedentes de: éteres de vinilo, ésteres de vinilo, ésteres de alilo, vinilcetonas, estireno, vinilamida, acrilamidas, maleatos, fumaratos, acrilatos y metacrilatos. De estos, se prefieren los ésteres de ácidos alfa, beta-insaturados, tales como los acrilatos y metacrilatos.

5 Los monómeros fluoroquímicos  $R_f-Q-E^1$  como se describió anteriormente y los métodos para la preparación de los mismos son conocidos y se describen, por ej., en la patente de EE.UU. N° 2.803.615. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen clases generales de: acrilatos, metacrilatos, éteres de vinilo, fluoroquímicos y compuestos de alilo que contengan grupos sulfonamido fluorados, acrilatos o metacrilatos procedentes de alcoholes de telómeros fluoroquímicos, acrilatos o metacrilatos procedentes de ácidos carboxílicos fluoroquímicos y acrilatos o metacrilatos de perfluoroalquilo, como se describe en la patente europea EP-A-526 976.

Se describen acrilatos o metacrilatos de poliéter, fluorados, en la patente de EE.UU. N° 4.085.137.

Los ejemplos preferidos de monómeros fluoroquímicos incluyen:

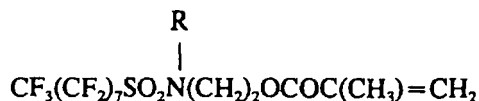




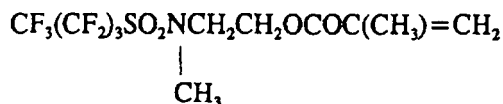
5



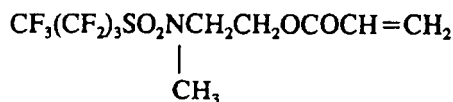
10



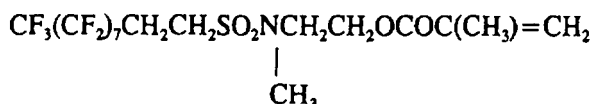
15



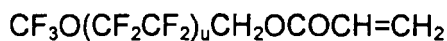
20



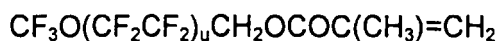
25



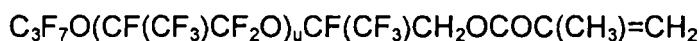
30



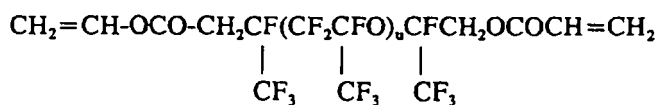
35



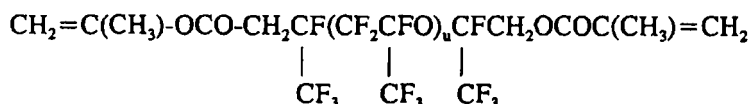
40



45



50



55

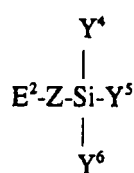
en la que R representa metilo, etilo o n-butilo y u y v son aproximadamente 1 a 50.

60 Las unidades  $M^h$  del silano fluoroquímico (cuando está presente) proceden generalmente de un monómero no fluorado, preferiblemente un monómero que consiste en un grupo polimerizable y un resto hidrocarbonado. Los monómeros que contienen grupo hidrocarbonado se conocen bien y están comercialmente disponibles en general. Los ejemplos de monómeros no fluorados de cuyas unidades  $M^h$  pueden proceder incluyen clases generales de compuestos etilénicos capaces de polimerización por radicales libres, tales como, por ejemplo, ésteres de alilo tales como acetato de alilo y heptanoato de alilo; alquil vinil éteres o alquil alil éteres tales como: cetil vinil éter, dodecil vinil éter, 2-cloroetil vinil éter, etil vinil éter; ácidos insaturados tales como: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y sus anhídridos y sus ésteres tales como acrilatos y metacrilatos de vinilo, alilo, metilo, butilo, isobutilo, hexilo, heptilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, laurilo, estearilo, isobor-

## ES 2 282 186 T3

nilo o alcoxiétilo; nitrilos alfa-beta insaturados tales como: acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 2-cloroacrilonitrilo, acrilato de 2-cianoétilo, cianoacrilatos de alquilo; derivados de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados tales como: alcohol alílico, glicolato de alilo, acrilamida, metacrilamida, n-diisopropilacrilamida, diacetonaacrilamida, metacrilato de N,N-dietilaminoétilo, metacrilato de N-terc-butilaminoétilo; estireno y sus derivados tales como: viniltolueno, alfa-metilestireno, alfa-cianometilestireno; hidrocarburos olefínicos inferiores que puedan contener halógeno tales como: etileno, propileno, isobuteno, 3-cloro-1-isobuteno, butadieno, isopreno, cloro y diclorobutadieno y 2,5-dimetil-1,5-hexadieno y haluros de alilo o vinilo tales como cloruro de vinilo y vinilideno. Los monómeros no fluorados preferidos incluyen monómeros que contienen grupo hidrocarbonado tales como los seleccionados de: metacrilato de octadecilo, metacrilato de laurilo, acrilato de butilo, N-metilolacrilamida, metacrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo y metacrilato de etilhexilo y cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

El silano fluoroquímico de la invención puede incluir además unidades M<sup>a</sup> que se obtienen a partir de un monómero representado por la fórmula:



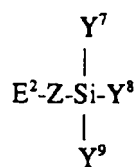
(VI)

en la que cada uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo hidrolizable incluyendo grupo de solubilización en agua, hidrolizable, así como otros grupos hidrolizables que no son de solubilización en agua; Z representa un grupo de enlace divalente, orgánico y E<sup>2</sup> representa un grupo polimerizable por radicales libres tales como por ejemplo los indicados anteriormente con respecto a E<sup>1</sup>. Por la terminología "que se obtiene a partir de" se quiere decir que las unidades M<sup>a</sup> proceden directamente de la polimerización por radicales libres de los monómeros según la fórmula (VI) así como indirectamente por reacción adicional de los grupos sililo incluidos en el oligómero en la polimerización de monómeros según la fórmula (VI). En particular, como se describirá en más detalle a continuación, se puede introducir un grupo de solubilización en agua en el silano fluoroquímico después de una polimerización u oligomerización que implique un monómero según la fórmula (VI) haciendo reaccionar el grupo sililo resultante con un compuesto que incluya un grupo de solubilización en agua y que pueda reemplazar un sustituyente en el átomo de silicona.

El grupo Z de enlace divalente, orgánico, contiene preferiblemente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Z puede contener opcionalmente grupos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre o una combinación de los mismos y Z está preferiblemente sin grupos funcionales que interfieran sustancialmente con la oligomerización por radicales libres (por ej., dobles enlaces olefínicos polimerizables, tioles y otras funcionalidades conocidas por los expertos en la materia). Los ejemplos de grupos Z de enlace, adecuados, incluyen: alquileno, arileno, aralquileno, oxialquileno, carboxiloxialquileno, oxicarboxilalquileno, carboxiamidoalquileno, uretanilalquileno, ureilalquileno, de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos y combinaciones de los mismos. Los grupos de enlace preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquileno, oxialquileno y carboniloxialquileno.

Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representan independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo hidrolizable o un grupo de solubilización en agua, hidrolizable. Los típicos ejemplos de grupos hidrolizables incluyen grupos: halógeno, alcoxi, aciloxi, acilo o ariloxi. Los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, son como se describió anteriormente.

Los monómeros según la fórmula VI que incluyen un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, se pueden preparar de manera oportuna partiendo de monómeros representados por la fórmula VII.



VII

en la que cada uno de Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup> representa independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable, seleccionado de: halógeno, grupos alcoxi, grupos aciloxi, grupos acilo y grupos ariloxi con la condición de que al menos uno de Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup> represente un grupo hidrolizable. Z y E<sup>2</sup> son como se definió anteriormente. Los monómeros de fórmula VII se pueden hacer reaccionar con compuestos que contienen grupo poli(oxialquileno) capaces de reemplazar un grupo hidrolizable en el monómero de fórmula VII. Los ejemplos de monómeros según fórmula VII incluyen: acrilatos o metacrilatos funcionalizados de viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano y alcoxisilano, tales como metacrilatoiloxipropiltrimetoxisilano. Los monómeros de fórmula VI se pueden preparar oportunamente por reacción de intercambio del grupo hidrolizable, preferiblemente alcoxi o ariloxi, en compuestos de

## ES 2 282 186 T3

fórmula VII con un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, tal como p.ej. un grupo poli(oxialquileno). Los típicos ejemplos de compuestos que contienen grupo poli(oxialquileno) incluyen alquil éteres de poliglicoles tales como p.ej. metil o etil éter de polietilenglicol, metil o etil éter con grupos terminales hidroxilo de un copolímero aleatorio o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, metil o etil éter de poli(óxido de etileno) con grupos terminales amino. Los ejemplos adecuados incluyen: metoxidietilenglicol, metoxitrietilenglicol, Carbowax™ 350, Carbowax™ 550 y Carbowax™ 750. La reacción de intercambio de grupos hidrolizables se lleva a cabo de manera oportuna neta, en presencia de un inhibidor, tal como metiletilhidroquinona (MEHQ) o fenotiazina para evitar la polimerización del monómero. La reacción se puede hacer a una temperatura entre 60°C y 200°C, preferiblemente 80°C a 180°C, durante 5 a 8 horas. Los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, iónicos, se pueden introducir haciendo reaccionar los compuestos de fórmula VII con un alcohol o amina que esté funcionalizado con un grupo iónico. Los ejemplos de los mismos incluyen:  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$  y  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ .

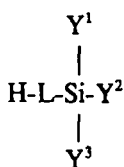
El silano fluoroquímico se prepara de manera oportuna por una polimerización por radicales libres de un monómero fluorado con opcionalmente un monómero no fluorado y un monómero que contiene un grupo sililo en presencia de un agente de transferencia de cadena. Un iniciador de radicales libres se usa en general para iniciar la reacción de polimerización u oligomerización. Se pueden usar iniciadores de radicales libres comúnmente conocidos y los ejemplos de los mismos incluyen azocompuestos, tales como azobisisobutironitrilo (ABIN), ácido azo-2-cianovalérico y similares, hidropéroxidos tales como: cumeno, hidropéroxido de terc-butilo y terc-amilo, péroxidos de dialquilo tales como peróxido de di-terc-butilo y dicumilo, peroxiésteres tales como perbenzoato de terc-butilo y peroxifalato de di-terc-butilo, péroxidos de diacilo tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo.

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

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

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

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



### VIII

en la que  $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  e  $\text{Y}^3$  representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  tal como: metilo, etilo o propilo o un grupo alquilo que contiene un cicloalquilo tal como ciclohexilo o ciclo-pentilo, un grupo arilo tal como fenilo, un grupo alquilarilo o un grupo aralquilo, un grupo hidrolizable tal como por ejemplo: halógeno, grupos alcoxi tales como metoxi o etoxi, grupos aciloxi, grupos acilo o grupos ariloxi o un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, tal como un grupo poli(oxialquileno), representando al menos uno de  $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  e  $\text{Y}^3$  un grupo hidrolizable. L representa un grupo de enlace divalente tal como: -O-, -S- y -NR,

en la que R representa un grupo alquilo o arilo.

## ES 2 282 186 T3

Los agentes de transferencia de cadena preferidos son aquéllos en que L representa -S-Q<sup>1</sup>- estando Q<sup>1</sup> unido al átomo de silicona en la fórmula VIII y en la que Q<sup>1</sup> representa un grupo de enlace, divalente, orgánico, tal como por ejemplo: un alquileo, arileno o aralquileo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico.

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

El silano fluoroquímico de la presente invención contiene uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables. Estos grupos de solubilización en agua, hidrolizables, se pueden introducir en el silano fluoroquímico por  
15 oligomerización en presencia de un agente de transferencia de cadena con un grupo sililo que contiene uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena según la fórmula VIII anterior en la que al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable y/o por oligomerización conjunta con un monómero que contenga un grupo sililo con uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables, tales como un monómero según la fórmula VII anterior en la que al menos uno de Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup>  
20 representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable. Según una realización más preferida, se forma un grupo sililo que contiene uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables, con posterioridad a la oligomerización o la polimerización.

Según una primera realización para introducir un grupo sililo que contenga uno o más grupos de solubilización en  
25 agua, hidrolizables, posterior a la oligomerización, se prepara primero un silano fluoroquímico por oligomerización de un monómero fluorado y monómero no fluorado opcional con uno o más monómeros según la fórmula VII anterior en la que al menos uno de Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup> representa un grupo hidrolizable seleccionado de: un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo acilo, un grupo ariloxi y un halógeno tal como cloro en presencia de un agente de transferencia de cadena que puede contener también opcionalmente un grupo sililo tal como por ejemplo un agente de transferencia de cadena  
30 según la fórmula VIII anterior en la que al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo hidrolizable seleccionado de: un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo acilo, un grupo ariloxi y un halógeno tal como cloro. Posterior a la oligomerización, al menos parte de los grupos hidrolizables se intercambian por grupos de solubilización en agua, hidrolizables, haciendo reaccionar el silano fluoroquímico con un compuesto que contiene los grupos de solubilización en agua y son capaces de reemplazar los grupos hidrolizables de los restos sililo en el silano fluoroquímico. Los  
35 ejemplos de dichos compuestos incluyen en particular compuestos de polioxialquileo con grupos terminales hidroxilo o amino tales como por ejemplo alquil éteres de poliglicoles tales como p.ej. metil o etil éter de polietilenglicol, metil o etil éter con grupos terminales hidroxilo de un copolímero aleatorio o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, metil o etil éter con grupos terminales amino de poli(óxido de etileno). Los ejemplos específicos incluyen: metoxidietilenglicol, metoxitrietilenglicol, Carbowax™ 350, Carbowax™ 550 y Carbowax™ 750. Se pueden usar  
40 alcoholes o aminas funcionalizados con un grupo iónico como se mencionó anteriormente, para introducir grupos iónicos de solubilización en agua, hidrolizables.

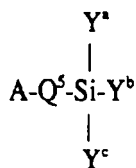
La reacción de intercambio se lleva a cabo oportunamente inmediatamente después de la reacción de oligomerización, a una temperatura entre 60°C y 200°C, preferiblemente 80°C a 180°C, durante 5 a 8 horas, mientras se elimina  
45 disolvente y productos formados como resultado de la reacción de intercambio tal como alcohol. Opcionalmente se puede usar un catalizador, tal como ácido paratoluenosulfónico. Se tiene que apreciar que la reacción de intercambio puede ser incompleta y el producto de reacción puede comprender mezclas de compuestos.

Como una variación del método anterior para introducir los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, la  
50 oligomerización se puede llevar a cabo sin el uso del monómero que contiene grupo sililo pero con un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo sililo. En la oligomerización, los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, se pueden introducir de nuevo después por la reacción de intercambio descrita anteriormente.

Una realización adicional para producir el silano fluoroquímico, implica la polimerización u oligomerización de  
55 uno o más monómeros fluorados y un monómero con un grupo funcional disponible para reacción posterior tal como por ejemplo un grupo hidroxilo o grupo amino en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen acrilato o metacrilatos funcionalizados de hidroxilo o amino, tales como: (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo y similares. Alternativo a o además del uso de monómero funcionalizado, se puede usar un agente de transferencia de cadena funcionalizado.  
60 Por ejemplo, se puede usar un agente de transferencia de cadena que esté funcionalizado con un grupo tal como un grupo hidroxilo o un grupo amino. Los ejemplos de dichos agentes de transferencia de cadena incluyen: 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol y 2-mercapto-etilamina. Posterior a la oligomerización, se puede hacer reaccionar el grupo funcional contenido en el comonómero y/o agente de transferencia de cadena con un compuesto que incluya grupos hidrolizables con un grupo  
65 sililo y que sea capaz de reaccionar con el grupo funcional contenido en el comonómero y/o agente de transferencia de cadena.

## ES 2 282 186 T3

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



**IX**

en la que A representa un grupo funcional capaz de experimentar una reacción de condensación con el grupo funcional contenido en el monómero o agente de transferencia de cadena, en particular un grupo funcional capaz de condensación con un oligómero funcional de hidroxilo o amino. Los ejemplos de A incluyen un isocianato o un grupo epoxídico. Q<sup>5</sup> representa un grupo de enlace divalente, orgánico, Y<sup>a</sup>, Y<sup>b</sup> e Y<sup>c</sup> representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tal como: metilo, etilo o propilo o un grupo alquilo que contiene un cicloalquilo tal como ciclohexilo o ciclopentilo, un grupo arilo tal como fenilo, un grupo alquilarilo o un grupo aralquilo o grupo hidrolizable tal como por ejemplo halógeno, un grupo alcoxi tal como metoxi o etoxi, un grupo aciloxi, un grupo acilo o un grupo ariloxi y al menos uno de Y<sup>a</sup>, Y<sup>b</sup> e Y<sup>c</sup> representa un grupo hidrolizable. Los ejemplos de grupos Q<sup>5</sup> de enlace divalentes, orgánicos, incluyen: alquilenos, arilenos, aralquilenos, oxialquilenos, carboniloxialquilenos, oxicarboxialquilenos, carboxiamidoalquilenos, uretanilalquilenos, ureilalquilenos de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos y combinaciones de los mismos. Los grupos de enlace preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquilenos, oxialquilenos y carboniloxialquilenos.

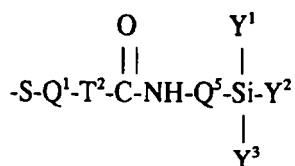
Los ejemplos de compuestos según la fórmula IX incluyen 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 3-epoxipropiltrimetoxisilano.

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

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

Posterior a la reacción de condensación con un compuesto según la fórmula IX, uno o más de los grupos hidrolizables en los grupos sililo en el oligómero se intercambian con un grupo de solubilización en agua, hidrolizable, en una reacción de intercambio como se describió anteriormente.

En el caso de que se use un agente de transferencia de cadena funcionalizado como se explicó anteriormente en la oligomerización, la reacción de condensación del oligómero con un compuesto según la fórmula IX en la que A es un grupo isocianato y la reacción de intercambio adicional generalmente da como resultado oligómeros de silano fluoroquímico con un resto orgánico G (fórmula I) que se puede representar por la fórmula X:

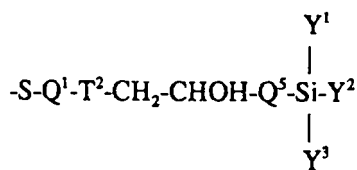


**X**

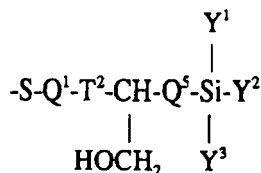
en la que Q<sup>1</sup> y Q<sup>5</sup> representan cada uno independientemente un grupo de enlace divalente, orgánico, T<sup>2</sup> representa O o NR siendo R un hidrógeno o un grupo arilo o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> son como se definió anteriormente y al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable.

## ES 2 282 186 T3

Cuando se usa un compuesto según la fórmula IX en la que A es un grupo epoxídico, el resto orgánico se puede representar por un resto según la fórmula XI o XII o una mezcla de los mismos:



XI



XII

en la que Q<sup>1</sup>, Q<sup>5</sup>, T<sup>2</sup> e Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> tienen el significado como se definió anteriormente en la fórmula X.

Después de la preparación del silano fluoroquímico según cualquiera de los métodos descritos anteriormente, el silano fluoroquímico se puede aislar por evaporación de cualquier disolvente usado en la preparación. Se puede preparar una disolución o dispersión en agua agitando vigorosamente el silano fluoroquímico en agua a pH neutro, típicamente a una temperatura entre 20 y 70°C, preferiblemente entre 30 y 50°C y durante un tiempo suficiente para disolver o dispersar el producto. Las disoluciones o dispersiones acuosas preparadas típicamente tienen una estabilidad de al menos 1 hora, preferiblemente al menos 4 horas, más preferiblemente al menos 24 horas. Se pueden usar emulsionantes adicionales para incrementar la estabilidad de la dispersión, pero en general se evitan para no obtener un sustrato con propiedades de repelencia óptimas, en particular repelencia al agua. Otros componentes, tales como sílice o TiO<sub>2</sub>, pueden estar presentes, así como otros extendedores de agua acuosos conocidos por los expertos en la materia. Los ejemplos incluyen: siliconas, siloxanos, melaminas, uretanos y similares.

El silano fluoroquímico hidrolizable se puede usar para tratar sustratos de manera que se hagan éstos repelentes al aceite y al agua y/o para proporcionar repelencia a las manchas a dichos sustratos. Los sustratos adecuados que se pueden tratar de una manera particularmente eficaz con los silanos fluoroquímicos solubles o dispersables en agua de esta invención incluyen sustratos con una superficie dura que preferiblemente presente grupos capaces de reaccionar con el silano fluoroquímico según la fórmula (I). Preferiblemente, dicha reactividad de la superficie del sustrato se proporciona por átomos de hidrógeno activos. Cuando dichos átomos de hidrógeno activos no están presentes, el sustrato se puede tratar primero en un plasma que contenga oxígeno o en una atmósfera corona para hacerlos reactivos al silano fluoroquímico. Los sustratos preferidos en particular incluyen: materiales cerámicos, vidrio, metal, piedra natural y hecha por el hombre, materiales termoplásticos (tales como: poli(met)acrilato, policarbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, tales como copolímeros de estireno y acrilonitrilo, poliésteres, poli(tereftalato de etileno), pinturas (tales como las de resinas acrílicas), revestimientos de polvo (tales como revestimientos de poliuretano o de polvo híbridos) y madera. Se pueden tratar eficazmente diversos artículos con la disolución de silano fluoroquímico de la presente invención para proporcionar un revestimiento repelente al agua y al aceite en los mismos. Los ejemplos incluyen: azulejos cerámicos, bañeras o tarros de tocador, paneles de ducha de vidrio, vidrio para construcción, diversas partes de un vehículo (tales como el espejo o parabrisas), materiales de alfarería de vidrio, cerámica o esmalte.

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

Para efectuar el tratamiento de un sustrato, el silano fluoroquímico, preferiblemente en forma de una composición acuosa como se describió anteriormente, se aplica al sustrato. La cantidad de silano fluoroquímico hidrolizable que se tiene que recubrir en el sustrato será en general la cantidad suficiente para producir un revestimiento que sea repelente al agua y al aceite, teniendo dicho revestimiento a 20°C un ángulo de contacto con agua destilada de al menos 80° y un ángulo de contacto con n-hexadecano de al menos 40°, medido después del secado y curado del revestimiento. Este revestimiento puede ser extremadamente delgado, p.ej. 1 a 50 capas moleculares, aunque en la práctica puede ser más grueso un revestimiento útil.

Preferiblemente, el sustrato debería estar limpio antes de aplicar las composiciones de la invención de manera que se obtengan unas características óptimas, particularmente durabilidad. Es decir, la superficie del sustrato que se va a revestir debería estar sustancialmente exenta de contaminación orgánica antes del revestimiento. Las técnicas de limpieza dependen del tipo de sustrato e incluyen, por ejemplo, una etapa de lavado con disolvente con un disolvente

## ES 2 282 186 T3

orgánico, tal como acetona o etanol. La composición de revestimiento es típicamente una composición acuosa relativamente diluida, que contiene entre 0,01 y 10 por ciento en peso del silano fluoroquímico, más preferiblemente, entre 0,03 y 3 por ciento en peso del silano fluoroquímico y lo más preferiblemente, entre 0,1 y 2 por ciento en peso del silano fluoroquímico.

5 Para facilidad de fabricación y por razones de costes, las composiciones de la presente invención se prepararán en general poco antes de su uso por dispersión del silano fluoroquímico de fórmula (I) en agua. La composición debería estar exenta en general de sustancias ácidas y básicas para evitar la hidrólisis prematura de los grupos de solubilización en agua, hidrolizables, que podían causar la coagulación o sedimentación del silano fluoroquímico. Una disolución diluida recientemente preparada así será estable en general durante 1 día o más.

15 Se puede usar una amplia variedad de métodos de revestimiento para aplicar una composición de la presente invención, tal como: barnizado con pincel, pulverización, inmersión, compactación con rodillo, revestimiento por esparcido y similares. Un método de revestimiento preferido para la aplicación de un silano fluoroquímico de la presente invención incluye aplicación en aerosol. En general, se someterá a calor el revestimiento de silano fluoroquímico en el substrato. Para efectuar calentamiento, un substrato que se tiene que recubrir se puede calentar previamente típicamente a una temperatura de por ejemplo entre 60°C y 150°C. Esto es de particular interés para producción industrial, donde por ej., se pueden tratar azulejos cerámicos inmediatamente después del horno de cocción al final de la línea de producción. Alternativamente, el substrato que se tiene que recubrir se puede poner en contacto con la composición de tratamiento a temperatura ambiente (típicamente, aproximadamente 20°C a aproximadamente 25°C) y secar con posterioridad a elevada temperatura de por ej., 40° a 300°C. Siguiendo a la aplicación, el substrato tratado se limpia típicamente con una disolución de ácido o base para retirar los grupos de solubilización en agua, hidrolizables.

25 Aunque los autores no deseen estar limitados por la teoría, se cree que los compuestos de la fórmula I anterior experimentan reacción con la superficie del substrato para formar una capa de siloxano. Para la preparación de un revestimiento hidrófobo duradero, debería estar presente un catalizador ácido o uno básico para causar la hidrólisis de los grupos terminales de silano de solubilización en agua y después la condensación de los grupos silanol resultantes en y para el substrato. En este contexto, "siloxano" se refiere a enlaces -Si-O-Si- a los que están unidos segmentos de oligómero fluoroquímico unidos como se da en la fórmula I. Un revestimiento preparado de una composición de revestimiento que incluye compuestos de fórmula I también puede incluir grupos silanol no reaccionados o no condensados.

35 Para conseguir buena hidrofobicidad y durabilidad, se debería usar catalizador ácido o básico, orgánico o inorgánico. Los ácidos orgánicos incluyen: ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido tríflico, ácido perfluorobutírico y similares. Los ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y similares. Los ejemplos de aminas útiles incluyen: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y trietilamina. El catalizador ácido o básico se aplicará en general al revestimiento después de secado como una disolución a base de agua que comprende entre aproximadamente 0,01 y 10%, más preferiblemente entre 0,05 y 5% en peso del catalizador.

### Ejemplos

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

#### Abreviaturas

45 AcA:	ácido acético, disponible de Aldrich
CW 550:	Carbowax™ 550, metoxipolietilenglicol con peso molecular medio 550, disponible de Aldrich
50 CW 350:	Carbowax™ 350, metoxipolietilenglicol con peso molecular medio 350, disponible de Aldrich
MeFOSEA:	acrilato de N-metilperfluorooctilsulfonamidoetilo
MeFBSEA:	acrilato de N-metilperfluorobutilsulfonamidoetilo
55 A-174:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , disponible de Aldrich
A-160:	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , disponible de Aldrich
60 TEG:	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , disponible de Aldrich
Dynasylan™ 8800:	fluoroquímico a base de agua, disponible de Degussa-Hüls
FC-759:	fluoroquímico a base de agua, disponible de 3M
65 FC-405:	fluoroquímico a base de disolvente, disponible de 3M.

## ES 2 282 186 T3

### Métodos de aplicación y ensayo

#### Método de revestimiento

5 En una primera etapa, los substratos se limpiaron y se desengrasaron con acetona. Después de limpiados, los substratos se calentaron previamente a 150°C. Se aplicaron mezclas acuosas al 1% de silanos fluoroquímicos como se da en los respectivos ejemplos en los substratos calientes, por aplicación en aerosol a aproximadamente 20 ml/minuto.

10 Después de secado, los substratos se trataron con una disolución al 3% de ácido acético en agua. Durante esta etapa de limpieza, el revestimiento hidrófilo inicial se transformó en un revestimiento hidrófobo. Los substratos se secaron y se curaron a 150°C, durante 15 minutos.

#### Ángulos de contacto

15 En los substratos tratados se ensayaron sus ángulos de contacto frente a agua (W) y n-hexadecano (O) usando un goniómetro TGHM Olympus. Se midieron los ángulos de contacto antes (inicial) y directamente después de abrasión (abrasión), a no ser que se indique de otra manera. Los valores son los valores medios de 4 mediciones y se indican en grados. El mínimo valor que se pudo medir para un ángulo de contacto fue 20. Un valor <20 significa que el líquido se esparce sobre la superficie.

#### Ensayo de abrasión

20 Los substratos tratados se abrasionaron usando una máquina para limpiar de Erichsen, Tela de Alta Realización de 3M (disponible de 3M) y limpiador CIF (disponible de Lever), usando 40 ciclos.

#### Síntesis de silanos fluoroquímicos (FCSIL, por sus siglas en inglés)

25 Los diversos silanos fluoroquímicos como se da en la tabla 1 se prepararon similar a la síntesis de la etapa 2 de MeFOSEA/A-174/A-160/CW550 (relación molar: 2/2/1/13,5) (FCSIL1):

30 En una primera etapa, se preparó un oligómero fluoroquímico MeFOSEA/A-174/A-160 2/2/1.

35 En un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un condensador, un agitador y un termómetro, se colocaron 36,7 g (0,06 moles) de MeFOSEA, 14,9 g (0,06 moles) de A-174, 7,8 g (0,03 moles) de A-160, 130 g de acetato de etilo y 0,1 g de ABIN.

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

45 En una segunda etapa, se añadieron 220 g (0,4 moles) de Carbowax™ 550 y 20 g de heptano. La reacción de intercambio de alcóxido se hizo a una temperatura de 100-180°C, durante 6 h, mientras se eliminaba disolvente y etanol intercambiado. Se obtuvo una disolución clara, parda, que llegó a ser sólida en el enfriamiento. Se preparó una dispersión al 1% en agua por agitación vigorosa durante 15 minutos, a 40°C.

50 Se prepararon más ejemplos usando el procedimiento anterior, usando relaciones molares de agentes reaccionantes como se indica en la tabla 1. Se prepararon silanos fluoroquímicos comparativos de C-FCSIL 1-3 según la patente de EE.UU. 5.274.159, ejemplo 2.

TABLA 1

Composición de silanos fluoroquímicos

FCSIL	Composición	Relación molar
1	MeFOSEA/A-174/A-160/CW550	2/2/1/13,5
2	MeFOSEA/A-174/A-160/CW550	1/4/1/22,5
3	MeFOSEA/A-174/A-160/TEG	1/4/1/22,5

ES 2 282 186 T3

FCSIL	Composición	Relación molar
4	MeFOSEA/A-174/A-160/CW550	4/4/1/22,5
5	MeFOSEA/A-174/octilmercaptano/TEG	1/4/1/18
6	MeFBSEA/A-160/CW350	4/1/4,5
7	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	1/4/1/22,5
8	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	2/2/1/13,5
9	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	4/4/1/22,5
10	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	6/3/1/18
11	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	10/10/1/50
12	MeFBSEA/A-174/mercaptoetanol/TEG	2/2/1/9
13	MeFBSEA/A-174/mercaptoetanol/ isocianatopropiltrimetoxisilano/TEG	2/2/1/1/13,5
C-FCSIL-1	$C_8F_{17}SO_2N(Et)(CH_2)_3Si(TEG)_3$	
C-FCSIL-2	$C_8F_{17}SO_2N(Et)(CH_2)_3Si(CW550)_3$	
C-FCSIL-3	$C_4F_9SO_2N(Me)(CH_2)_3Si(TEG)_3$	

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos C-1 a C-5

En los ejemplos 1 a 5, se recubrieron azulejos Katayha vidriados, blancos, (7,5 cm x 7,5 cm), con disoluciones de silano fluoroquímico acuosas al 1% como se da en la tabla 2, según el método general. Los ejemplos comparativos C-1 y C-2 se prepararon de la misma manera con agentes de tratamiento comparativos como se da en la tabla 2. El ejemplo comparativo C-3 se preparó con un agente FC-405 de tratamiento fluoroquímico (etanol) a base de disolvente. Los ejemplos comparativos C-4 y C-5 se prepararon con agentes de tratamiento fluoquímico a base de agua comercialmente disponibles para superficies de cerámica y de piedra porosa. Se midieron los ángulos de contacto antes y después de la abrasión con una máquina limpiadora Erichsen. Los resultados se dan en la tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 282 186 T3

TABLA 2

*Ángulos de contacto de azulejos para paredes tratados con silanos fluoroquímicos*

Ej	Agente de tratamiento	Ángulos de contacto (°)			
		Inicial W	Inicial O	Después de abrasión W	Después de abrasión O
1	FCSIL-1	110	68	80	52
2	FCSIL-2	105	66	75	50
3	FCSIL-3	111	69	85	50
4	FCSIL-4	108	65	72	49
5	FCSIL-5	114	67	76	51
C -1	C-FCSIL-1	100	62	66	38
C -2	C-FCSIL-2	80	47	60	40
C -3	FC-405 (aplicado al 2%, de etanol)	105	62	76	45
C -4	FC-759 (aplicado al 6%)	75	55	45	35
C -5	Dynasylan™ 8800 (aplicado al 6%)	90	55	54	30

Los resultados indican que los azulejos con alta repelencia al aceite y al agua se podían hacer usando silanos fluoroquímicos según la invención. Se midieron elevados ángulos de contacto inicialmente, pero especialmente también después de abrasión, lo que indica que se prepararon revestimientos sumamente duraderos. La realización de los azulejos tratados fue superior comparado con azulejos tratados con agentes de tratamiento comercialmente disponibles. Como se puede ver de los resultados de los ejemplos 1 a 5 comparado con C-1 y C-2, había una ventaja, especialmente en repelencia al aceite, usando oligómeros de silano fluoroquímico, comparado con el compuesto fluoroquímico. Se requiere tener en cuenta que una diferencia en el ángulo de contacto con agua destilada de 10° y una diferencia en ángulo de contacto con n-hexadecano de 5° se considera que es significativa.

Ejemplos 6 a 13 y ejemplo comparativo C-6

En los ejemplos 6 a 13 y el ejemplo comparativo C-6, se repitió la misma clase de experimento con compuestos de silano fluoroquímico, como se da en la tabla 3. Las composiciones de los agentes de tratamiento y los ángulos de contacto de azulejos Katayha tratados con las mismas se dan en la tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 282 186 T3

TABLA 3

*Azulejos Katayha tratados con compuestos de silano fluoroquímico*

Ej	Agente de tratamiento	Ángulos de contacto (°)			
		Inicial W	Inicial O	Después de abrasión W	Después de abrasión O
6	FCSIL-6	97	64	60	32
7	FCSIL-7	93	61	59	35
8	FCSIL-8	97	57	55	29
9	FCSIL-9	95	60	65	32
10	FCSIL-10	102	60	58	35
11	FCSIL-11	95	58	55	29
12	FCSIL-12	85	55	60	33
13	FCSIL-13	90	57	58	37
C -6	C-FCSIL-3 (aplicado al 5%)	78	45	45	25

También en estos experimentos, se obtuvieron azulejos con alta repelencia al aceite y especialmente al agua usando silanos fluoroquímicos según la invención. Los altos ángulos de contacto se midieron inicialmente y también después de abrasión, indicando que se prepararon revestimientos muy duraderos. Los silanos de oligómeros fluoroquímicos (aplicados al 1%) mostraron claramente realización mayor que el compuesto de silano fluoroquímico (aplicado al 5%).

# ES 2 282 186 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua representado por la fórmula general:



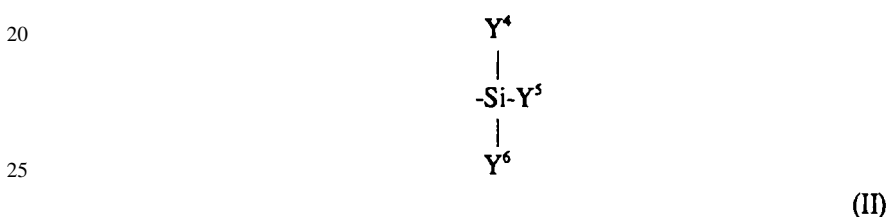
en la que

10 X representa el resto de un iniciador o hidrógeno;

M<sup>f</sup> representa unidades procedentes de uno o más monómeros fluorados;

15 M<sup>h</sup> representa unidades procedentes de uno o más monómeros no fluorados;

M<sup>a</sup> representa unidades con un grupo sililo representado por la fórmula:



30 en la que cada uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable;

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

n representa un valor de 1 a 100;

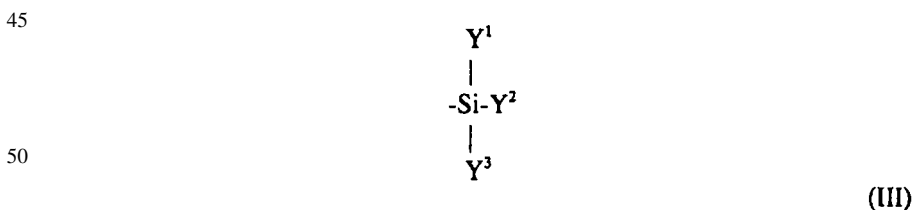
35 m representa un valor de 0 a 100;

y r representa un valor de 0 a 100;

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

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

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



55 en la que Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable y al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable o

(b) r es al menos 1 y al menos uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable.

60 2. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según la reivindicación 1, en el que dicho grupo de solubilización en agua, hidrolizable, es un grupo iónico o un grupo no iónico que comprende un grupo polioxialquileno con 2 ó 3 átomos de carbono.

65 3. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según la reivindicación 1, en el que r es 0 y en el que al menos uno de Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> representa un grupo polioxialquileno con 2 ó 3 átomos de carbono.

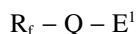
4. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según la reivindicación 1, en el que r es un número entero de 1 a 30 y en el que al menos uno de Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup> representa un grupo polioxialquileno con 2 ó 3 átomos de carbono.

## ES 2 282 186 T3

5. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según la reivindicación 1, en el que  $m < n$ .

6. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según cualquiera de las reivindicaciones previas en el que el silano fluoroquímico según la fórmula (I) contiene al menos 20% en peso de grupos de solubilización en agua.

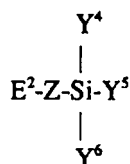
7. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según cualquiera de las reivindicaciones previas en el que dicha unidad  $M^f$  se obtiene a partir de un monómero etilénicamente insaturado que corresponde a la fórmula:



en la que  $R_f$  representa un grupo fluoroalifático que comprende al menos 3 átomos de carbono o un grupo poliéter fluorado,  $Q$  representa un grupo de enlace, divalente, orgánico y  $E^1$  representa un grupo polimerizable por radicales libres.

8. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según la reivindicación 7, en el que  $R_f$  representa  $C_4F_9-$ .

9. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicha unidad  $M^a$  se obtiene a partir de un monómero representado por la fórmula:



en la que  $Y^4, Y^5$  e  $Y^6$  tienen un significado como se define en la reivindicación 1,  $Z$  representa un grupo de enlace, divalente, orgánico y  $E^2$  representa un grupo polimerizable por radicales libres.

10. Un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que dicho silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua presenta una solubilidad en agua o dispersibilidad en agua de al menos 0,1% en peso.

11. Una composición acuosa que comprende un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Método de tratamiento de un sustrato que comprende aplicar un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o una composición acuosa, como se define en la reivindicación 11 en un sustrato.

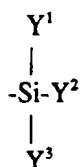
13. Método según la reivindicación 12, que comprende además la etapa de calentar a una temperatura de 40°C a 300°C.

14. Método según la reivindicación 12 ó 13, en el que se aplica dicho silano fluoroquímico o una composición acuosa del mismo a dicho sustrato en presencia de un catalizador ácido o básico o en el que se aplica posterior a la aplicación de dicho silano fluoroquímico o una composición acuosa del mismo, un catalizador ácido o básico.

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en el que dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en: materiales cerámicos, vidrio, piedra, plástico y metal.

16. Sustrato tratado que se puede obtener por cualquiera de los métodos según las reivindicaciones 12 a 15.

17. Método para preparar un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende una polimerización por radicales libres de monómero fluorado y opcionalmente un monómero no fluorado en presencia de un agente de transferencia de cadena en el que al menos dicho agente de transferencia de cadena contiene un grupo sililo representado por la fórmula:



## ES 2 282 186 T3

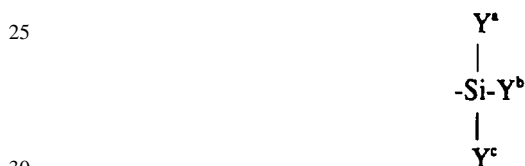
en la que  $Y^1$ ,  $Y^2$  e  $Y^3$  representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable y al menos uno de  $Y^1$ ,  $Y^2$  e  $Y^3$  representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable;

5 y/o en la que dicha polimerización por radicales libres implica la copolimerización con un monómero que tiene un grupo sililo representado por la fórmula:



15 en la que cada uno de  $Y^4$ ,  $Y^5$  e  $Y^6$  representa independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo hidrolizable y al menos uno de  $Y^4$ ,  $Y^5$  e  $Y^6$  representa un grupo de solubilización en agua, hidrolizable.

18. Un método para preparar un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende la preparación de un oligómero fluoroquímico por polimerización por radicales libres de un monómero fluorado, opcionalmente un monómero no fluorado en presencia de un agente de transferencia de cadena y al menos dicho agente de transferencia de cadena contiene un grupo sililo representado por la fórmula:



**(A)**

35 en la que  $Y^a$ ,  $Y^b$  e  $Y^c$  representan cada uno independientemente: un grupo alquilo, un grupo arilo y al menos uno de  $Y^a$ ,  $Y^b$  e  $Y^c$  representa un grupo hidrolizable seleccionado de: un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo acilo, un grupo ariloxi y un halógeno;

40 y/o en la que dicha polimerización por radicales libres implica la copolimerización con un monómero con un grupo sililo representado por la fórmula anterior (A);

45 y en la que el oligómero fluoroquímico así obtenido se hace reaccionar además con un compuesto que contiene grupos de solubilización en agua y compuesto que es capaz de reemplazar uno o más de los grupos hidrolizables en el resto sililo según la fórmula (A) anterior de manera que se introduzca en dicho resto sililo uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables.

19. Un método para preparar un silano fluoroquímico soluble en agua o dispersable en agua como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende: (a) preparación de un oligómero fluoroquímico por polimerización por radicales libres de un monómero fluorado y opcionalmente un monómero no fluorado en presencia de un agente de transferencia de cadena y dicho agente de transferencia de cadena y/o un comonómero con un grupo funcional disponible para reacción adicional después de dicha polimerización por radicales libres y siendo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y un grupo amino (b) hacer reaccionar un oligómero fluoroquímico así preparado con un compuesto según la fórmula:



**(B)**

65 en la que A representa un grupo funcional capaz de experimentar una reacción de condensación con dicho grupo funcional de dicho comonómero o dicho grupo funcional de dicho agente de transferencia de cadena,  $Q^5$  representa un grupo de enlace, divalente, orgánico,  $Y^a$ ,  $Y^b$  e  $Y^c$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo o un

## ES 2 282 186 T3

grupo arilo y al menos uno de Y<sup>a</sup>, Y<sup>b</sup> e Y<sup>c</sup> representa un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en: halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo acilo y un grupo ariloxi y

5 (c) además hacer reaccionar el producto así obtenido con un compuesto que contiene grupos de solubilización en agua y compuesto que es capaz de reemplazar uno o más de los grupos hidrolizables en el resto sililo según la fórmula (B) anterior de manera que se introduzca en dicho resto sililo uno o más grupos de solubilización en agua, hidrolizables.

10 20. Método según la reivindicación 18 ó 19, en el que dicho compuesto que contiene grupos de solubilización en agua es un compuesto de poli(óxido de alquileno) con un grupo hidroxilo o amino.

21. Un método según la reivindicación 20, en el que dicho compuesto de poli(óxido de alquileno) es un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter con grupos terminales hidroxilo o amino de un polímero de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

15 22. Un método según la reivindicación 20, en el que dicho compuesto de poli(óxido de alquileno) es un alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> polialquilenglicol en el que el alquileno del polialquilenglicol tiene 2 ó 3 átomos de carbono.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65