

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

2. März 2017 (02.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/032445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 69/734 (2006.01) C07C 43/17 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001357

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. August 2016 (08.08.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15182546.0 26. August 2015 (26.08.2015) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: PAHNKE, Joerg; Praelat-Diehl-Strasse 27,
64285 Darmstadt (DE). JONSCHKER, Gerhard;
Bertold-Brecht -Weg 55, 64646 Heppenheim (DE).
BAUSE, Angela; Granatweg 12, 64287 Darmstadt (DE).
DEPNER, Christian; Spiessheimer Weg 2, 55288
Gabsheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PERFLUORINATED COMPOUNDS WITH REACTIVE GROUPS

(54) Bezeichnung : PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN MIT REAKTIVEN GRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to novel compounds with fluorinated end groups and to the use thereof, in particular in anti-soiling or easy to clean coatings with low surface energy.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Verbindungen mit fluorierten Endgruppen und deren Verwendung, insbesondere in schmutzabweisenden oder leichter zu reinigenden Beschichtungen mit niedriger Oberflächenenergie.



WO 2017/032445 A1

PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN MIT REAKTIVEN GRUPPEN

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Verbindungen mit fluorierten Endgruppen und deren Verwendung, insbesondere in schmutzabweisenden oder leichter zu reinigenden Beschichtungen mit niedriger Oberflächenenergie.

10 Beschichtung und Oberflächenmodifizierung sind wesentliche Komponenten für viele Arten von Produkten, z. B. in der Textil-, Display-, Kunststoff- und Metallindustrie. Schmutzabweisende Beschichtungen bestehen vornehmlich aus (teil-)fluorierten Verbindungen, die z.B. mittels Acrylat-, Methacrylat- oder Siloxangruppen an Oberflächen angebunden werden können. So werden z. B. funktionelle Perfluorpolyether (PFPE) außer in zahlreichen anderen Anwendungen (z.B. als Schmierstoffe) auch
15 als Beschichtungsmaterial von Glasoberflächen (z.B. Displays) und Keramiken (z.B. Waschbecken) eingesetzt. Fluorhaltige Verbindungen sind aber in den letzten Jahren in die Kritik geraten, da sie potentiell bioakkumulativ, persistent und toxisch sind.

20 Daher besteht weiterhin Bedarf an alternativen Substanzen mit niedriger Oberflächenenergie, insbesondere für schmutzabweisende Beschichtungen.

25 Es wurden nun neue Verbindungen gefunden, die als oberflächenaktive Substanzen geeignet sind. Die neuen Verbindungen können verbesserte Anwendungseigenschaften aufweisen, wie z.B. Hydrophobie, Oleophobie, Dauerhaftigkeit, chemische/mechanische Beständigkeit und/oder haptische Eigenschaften. Bevorzugt können die neuen Verbindungen gute Easy-to-clean Eigenschaften, eine ausgezeichnete Haptik und sehr geringe
30 Reibungskoeffizienten besitzen. Außerdem können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch verbesserte Umwelteigenschaften aufweisen, da sie nicht aus 7-14 perfluorierten C-Atomen bestehen. Es wird diskutiert, dass

insbesondere Stoffe mit 7-14 perfluorierten C-Atomen potenziell bioakkumulativ, persistent und toxisch sind.

- 5 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die mehr als 14, bevorzugt mehr als 19, vollfluorierte C-Atome aufweisen und die die folgenden Struktureinheiten umfassen:
- 10 a) mindestens eine fluoriierte, bevorzugt perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mindestens 5, bevorzugt linear aufeinander folgenden, -CF₂-Gruppen und/oder mindestens 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen,
 - b) ggf. eine fluoriierte, bevorzugt perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte, Heteroatome, bevorzugt O, N und/oder S, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit,
 - 15 c) eine Verbindungsgruppe, die mindestens eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte, ggf. Heteroatome, bevorzugt O-, S-, N- und/oder F-Atome, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit und/oder mindestens eine, ggf. Heteroatome enthaltende, Silikoneinheit in beliebiger Reihenfolge enthält, und
 - 20 d) mindestens eine reaktive Gruppe.

Die Bezeichnungen „vollfluoriert“ und „perfluoriert“ werden im Folgenden synonym für fluoriierte Kohlenstoffatome bzw. Kohlenwasserstoff-Einheiten, mit oder ohne Heteroatome, verwendet, die keine kovalenten C-H-

25 Bindungen aufweisen. Die erfindungsgemäßen fluoriierten Verbindungen sind weitgehend fluoriiert, bevorzugt perfluoriert, können aber auch durch die jeweilige Produktionsmethode verursachte Teilfluorierungen wie teilfluorierte Kohlenstoffatome und/oder Kohlenwasserstoff-Einheiten, ggf. mit Heteroatomen, enthalten. Bevorzugt sind die unter a) genannten

30 Alkylgruppen und/oder die unter b) genannten Kohlenwasserstoffeinheiten perfluoriert. Insbesondere bevorzugt sind beide Struktureinheiten a) und b) perfluoriert. Die Erfindung umfasst auch Mischungen einer oder mehrerer

erfindungsgemäßer perfluorierter Verbindungen und/oder einer oder mehrerer erfindungsgemäßer teilfluorierter Verbindungen.

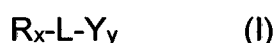
- 5 Bevorzugt umfassen die erfindungsgemäßen Verbindungen ≥ 20 perfluorierte C-Atome. Eine Obergrenze der Anzahl der perfluorierten C-Atome ergibt sich eigentlich nur aus der praktischen Verwendbarkeit in der jeweiligen Anwendung und ist ggf. durch die Löslichkeit, Prozessierbarkeit etc. der Verbindungen gegeben.
- 10 Bevorzugt umfassen die erfindungsgemäßen Verbindungen mehr als 750 g/mol und weniger als 10.000 g/mol an perfluorierten Gruppen, insbesondere mehr als 950 g/mol und weniger als 6000 g/mol.
- 15 Bevorzugt enthalten die Verbindungen mindestens eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder mindestens eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mehr als 19 perfluorierten C-Atomen.
- 20 Eine Obergrenze der Anzahl der perfluorierten C-Atome ergibt sich eigentlich nur aus der praktischen Verwendbarkeit in der jeweiligen Anwendung und ist ggf. durch die Löslichkeit, Prozessierbarkeit etc. der Verbindungen gegeben. Bevorzugt sind hier Alkylgruppen mit 20-100, bevorzugt 20-50, insbesondere mit 20-40, perfluorierten C-Atomen.
- 25 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen keine C-F funktionelle Gruppe in direkter kovalenter Verbindung zu einem Si-Atom.
- 30 Bevorzugt können in der unter b) genannten Kohlenwasserstoffeinheit und/oder in der unter c) genannten Kohlenwasserstoffeinheit nicht benachbarte C-Atome durch O, N oder S ersetzt sein, insbesondere durch O.

In einer bevorzugten Erfindungsvariante können die Verbindungen ≥ 2 bevorzugt ≥ 3 , z. B. 3-10, reaktive Gruppen Y enthalten.

In einer anderen bevorzugten Erfindungsvariante können die Verbindungen eine reaktive Gruppe Y enthalten.

5

Bevorzugt entsprechen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und enthalten mehr als 14, bevorzugt mehr als 19, vollfluorierte C-Atome:



10

wobei

R für Rf-M_z steht, mit z = 0 oder 1,

Rf für eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mindestens 5, bevorzugt linear aufeinander folgenden, -CF₂-Gruppen und/oder mindestens 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen steht,

15

M für eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte, O-, S- und/oder N-Atome, bevorzugt O-Atome, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit steht,

20

L für eine Verbindungsgruppe steht, die mindestens eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte, ggf. Heteroatome, bevorzugt O-, S-, N- und/oder F-Atome, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit und/oder mindestens eine, ggf. Heteroatome enthaltende, Silikoneinheit in beliebiger Reihenfolge enthält,

25

Y für eine reaktive Gruppe steht

und

30

x und y unabhängig voneinander ≥ 1 sind.

In einer bevorzugten Erfindungsvariante können die Verbindungen eine Gruppe R und ≥ 2 bevorzugt ≥ 3 , z. B. 3-10, Gruppen Y enthalten.

5 In einer anderen Erfindungsvariante können die Verbindungen eine Gruppe R und eine Gruppe Y enthalten.

In einer anderen Erfindungsvariante können die Verbindungen ≥ 2 bevorzugt ≥ 3 , z. B. 3-10, Gruppen R und/oder ≥ 2 bevorzugt ≥ 3 , z. B. 3-10, Gruppen Y enthalten.

10

Die Gruppe R_f umfasst bevorzugt eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mehr als 19 perfluorierten C-Atomen.

15

Eine Obergrenze der Anzahl der perfluorierten C-Atome in R_f ergibt sich eigentlich nur aus der praktischen Verwendbarkeit in der jeweiligen Anwendung und ist ggf. durch die Löslichkeit, Prozessierbarkeit etc. der Verbindungen gegeben. Bevorzugt sind hier Alkylgruppen mit 20-100, bevorzugt 20-50, insbesondere mit 20-40, perfluorierten C-Atomen.

20

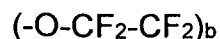
Bevorzugt enthält M mindestens 2 vollfluorierte C-Atome. Vorzugsweise umfasst M eine oder mehrere perfluorierte Wiederholungseinheiten, ggf. in Kombination mit teilfluorierten Wiederholungseinheiten.

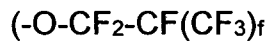
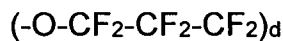
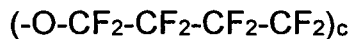
25

Bevorzugt steht M für eine fluorierte, lineare oder verzweigte, Kohlenwasserstoffeinheit, in der nicht benachbarte C-Atome durch O, N oder S ersetzt sein können, insbesondere durch O.

30

Besonders bevorzugt umfasst M eine oder mehrere der folgenden Gruppen in beliebiger Reihenfolge:





- 5 wobei a-f unabhängig voneinander gleich 0-200, bevorzugt 0-100, insbesondere 0-50, sind. In einer Erfindungsvariante ist mindestens eine der Variablen a-f gleich 1-40.

- 10 Ggf. kann M neben den o. g. bevorzugten perfluorierten Gruppen auch teilfluorierte Gruppen umfassen, insbesondere solche mit demselben Kohlenstoffgerüst wie die jeweilige perfluorierte Gruppe.

- 15 Die Verbindungsgruppe L ist bevorzugt eine verzweigte oder unverzweigte, ggf. Heteroatome enthaltende, aliphatische, aromatische oder alkyларомatische Kohlenwasserstoffeinheit und/oder eine Organopolysiloxaneinheit.

- 20 Die Verbindungsgruppe L kann unfluoriert sein oder ggf. nur teilweise fluoriert sein. Falls die Verbindungsgruppe L teilfluoriert ist, enthält sie ggf. mindestens eine CH₂ Gruppe zwischen einer fluorierten Gruppe und einem Heteroatom, insbesondere einem Si-Atom. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen keine C-F funktionelle Gruppe in direkter kovalenter Verbindung zu einem Si-Atom.

- 25 Bevorzugt beträgt der Anteil an L in den erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als 80% des Gewichts vom vollfluorierten Teil, bevorzugt nicht mehr als 50%, insbesondere nicht mehr als 20%.

- 30 Bevorzugt ist L eine gesättigte, verzweigte oder unverzweigte, ggf. O- und/oder F-Atome enthaltende, Alkylengruppe, eine aromatische Gruppe und/oder eine Organopolysiloxaneinheit.

Bevorzugte Gruppen L sind, ggf. teilfluorierte, gesättigte, verzweigte oder unverzweigte, Alkylengruppen, die ggf. Ether-, Ester- und/oder Amidbindungen enthalten, und/oder Organopolysiloxaneinheiten.

- 5 L kann insbesondere lineares oder verzweigtes Alkylen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, N oder S, bevorzugt O, ersetzt sein können, und/oder eine Polysiloxangruppe sein.

- 10 Bevorzugte Gruppen L sind z. B. die folgenden Gruppen, wobei $g = 1-10$, $n = 0-10$ und R' gleich H oder eine Alkylgruppe ist, bevorzugt eine CH_3 - oder C_2H_5 -Gruppe, oder eine Arylgruppe, bevorzugt eine Phenylgruppe, ist:

- 15 $-(O)_{0/1}-CF_2-CH_2-CONR'-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CF_2-CONR'-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CH_2-CONR'-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CF_2-CH_2-OCONR'-(CH_2)_g-$,

- 20 $-(O)_{0/1}-CF_2-CH_2-COO-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CF_2-COO-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CH_2-COO-(CH_2)_g-$,

- 25 $-(O)_{0/1}-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CF_2-O-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-CH_2-O-(CH_2)_g-$,

- 30 $-(O)_{0/1}-(CH_2)_g-$,
 $-(O)_{0/1}-C_6H_4-$,
 $-O-$,

- $-S-$
 $-SO_3-$
 $-SO_2NR'-$
 $-NR'-$

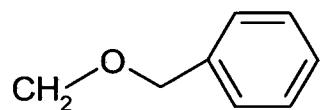
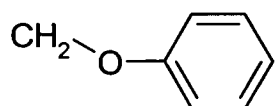
-O-CONR'-

-CH₂--CH₂-O--(O)_{0/1}-CF₂-

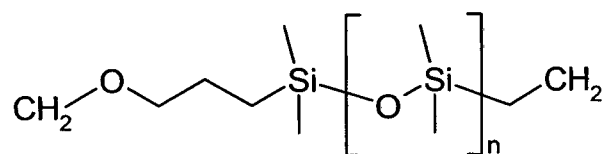
5

-CONR'-(CH₂)_g-,-COO-(CH₂)_g-,

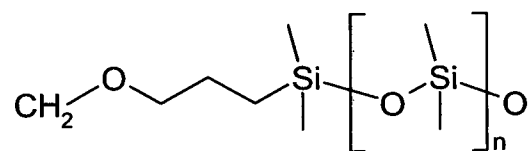
10



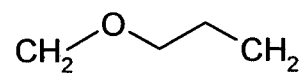
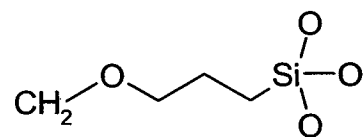
15



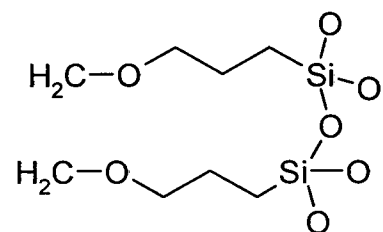
20



25



30



Die Verbindungsgruppe L kann eine oder auch mehrere reaktive Gruppen Y binden oder enthalten, insbesondere Verbindungen mit Organopolysiloxaneinheiten als Linker können bevorzugt mehrere reaktive Gruppen Y, insbesondere Alkoxysilangruppen, binden oder diese enthalten.

5

In einer bevorzugten Erfindungsvariante können die Verbindungen ≥ 2 bevorzugt ≥ 3 , z. B. 3-10, Gruppen Y enthalten.

10

Als bevorzugte Silikoneinheiten können die Gruppen $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})-$ und $-(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3)\text{O})-$ verwendet werden.

Bevorzugte Gruppen L sind die folgenden Gruppen, wobei $g = 1-10$:

15

$-(\text{O})_{0/1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_g-$,
 $-(\text{O})_{0/1}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_g-$,
 $-(\text{O})_{0/1}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_g-$.

Besonders bevorzugt ist L eine Gruppe $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_g-$, wobei $g = 1-10$, bevorzugt 2-6, insbesondere 2 oder 3, sein kann.

20

Reaktive Gruppen Y im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Gruppen, die eine chemische Wechselwirkung, wie kovalente Bindungen, ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindung, zu dem zu beschichtenden Substrat eingehen können.

25

Y kann eine einzelne reaktive Gruppe sein oder auch eine Gruppierung, die mehr als eine reaktive Gruppe enthält.

Bevorzugt ist oder enthält Y eine der folgenden reaktiven Gruppe:

30

- ungesättigte Doppelbindung
- Alkoxysilangruppe(n)
- Silazan (auch Poly-)

- sonstige hydrolysierbare Si Verbindungen (monomer, oligomer), auch substituierte (Methyl, Phenyl),
- Methylol-melamin, -harnstoff, -phenol-Derivate,
- Phosphat, Phosphonat, Sulfonat, Carboxylat,
- 5 - Epoxy, Hydroxy, Thiol, Ureido, Isocyanato
- $\text{SiR}^{\prime\prime\prime}_3$, wobei die Gruppen $\text{R}^{\prime\prime\prime}$ unabhängig voneinander gleich Alkyl, Aryl, OH, Halogen, Alkoxy oder Aryloxy sind, wobei mindestens ein Gruppe $\text{R}^{\prime\prime\prime}$ keine Alkyl- oder Arylgruppe ist. Bevorzugt ist $\text{R}^{\prime\prime\prime}$ eine Alkoxygruppe $\text{OR}^{\prime\prime\prime}$ mit $\text{R}^{\prime\prime\prime}$ gleich C1-C4-Alkyl, insbesondere C1- oder C2-Alkyl.

10

Die reaktive Gruppe Y ist bevorzugt eine Ankergruppe, die geeignet ist, eine Haftung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf Substratoberflächen, wie z. B. Textilien oder Glasoberflächen, zu ermöglichen. D. h. die Gruppe Y ist bevorzugt eine reaktive Gruppe, die eine kovalente Bindung zu Substratoberflächen ausbildet.

15

Y ist besonders bevorzugt eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, insbesondere eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe, bevorzugt eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Alkoxysilangruppe oder eine Halogensilangruppe.

20

Als Ankergruppe können bevorzugt z. B. reaktive siliziumfunktionelle Gruppen mit mindestens einem Si-Atom und mindestens einem hydrolysierbaren Rest Si-X dienen, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe: X= Alkoxy- (z.B. Ethoxy- oder Methoxy-), linear oder verzweigt; Aryloxy- (z.B. Phenoxy-); Halogen (z.B. -Cl, -Br); Aminoverbindungen, wie beispielsweise Silazane, Amine oder Oximatogruppen.

25

Bevorzugte reaktive siliziumfunktionelle Gruppen sind Alkoxysilangruppen, Halogensilangruppen oder Silazangruppen.

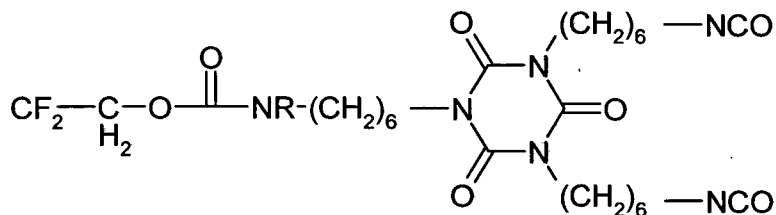
30

Insbesondere für die Anbindung an Glasoberflächen ist Y bevorzugt eine Alkoxysilangruppe $-\text{Si}(\text{OR}^{\prime\prime\prime})_3$, wobei $\text{R}^{\prime\prime\prime}$ gleich C1-C4-Alkyl, insbesondere C1- oder C2-Alkyl, ist.

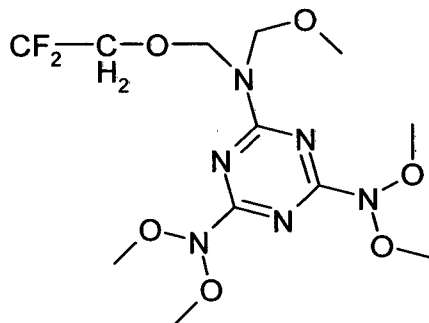
Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Verbindungen mehr als eine reaktive Gruppe Y enthalten, vorzugsweise 2-10.

z. B. die folgenden $-L-Y_y$ Gruppierungen:

5



10



15

Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäße Verbindungen, in denen eine oder mehrere der Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben. Vor Allem Verbindungen, in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben, sind vorteilhaft.

20

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) mit:

25

Rf = eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen und 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 20-100, insbesondere 20-50, bevorzugt 20-40 perfluorierten C-Atomen,

M = (-O-CF₂-CF₂)_b, (-O-CF₂-CF₂-CF₂)_d, (-O-CF(CF₃)-CF₂)_e, und/oder (-O-CF₂-CF(CF₃))_f, wobei b und d-f unabhängig voneinander gleich 0-50, sind, bevorzugt mit M gleich -(CF₂-CF₂-O)_b- und b gleich 2-40,

30

L = $-(O)_{0/1}-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_g-$, $-(O)_{0/1}-CF_2-O-(CH_2)_g-$ oder $-(O)_{0/1}-CH_2-O-(CH_2)_g-$, mit $g = 1-4$,

Y = -Si(OCH₃)₃ oder -Si(OC₂H₅)₃, oder eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe, insbesondere -Si(OCH₃)₃ oder -Si(OC₂H₅)₃ oder eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe,

x = 1 oder 2, y = 1 oder 2 und z = 0 oder 1.

5

Bevorzugt entsprechen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II) und enthalten mehr als 14, bevorzugt mehr als 19 vollfluorierte C-Atome:



wobei

R_f für eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen und 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder eine
 15 perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mehr als 19, bevorzugt 20 bis 100, insbesondere 20-50, vorzugsweise 20-40 perfluorierten C-Atomen steht,

M eine oder mehrere der für Formel (I) genannten Gruppen, bevorzugt eine
 20 oder mehrere der folgenden Gruppen in beliebiger Reihenfolge umfasst:

(-O-CF₂-CF₂)_b, (-O-CF₂-CF₂-CF₂)_d, (-O-CF(CF₃)-CF₂)_e, und/oder (-O-CF₂-CF(CF₃)_f, wobei b und d-f unabhängig voneinander gleich 0-50, insbesondere 0-40, sind, insbesondere (-O-CF₂-CF₂)_b mit b gleich 1-40,
 25 insbesondere 2-40,

g = 0-6, bevorzugt 1-6, besonders bevorzugt 2-4, insbesondere 2 oder 3, ist und

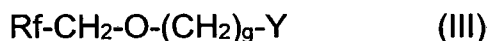
30 Y eine der für Formel (I) genannten reaktiven Gruppen oder Gruppierungen, bevorzugt eine ethylenisch ungesättigte Gruppe oder eine reaktive siliziumfunktionelle Gruppen ist, insbesondere eine

Alkoxysilangruppe, eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe. In einer bevorzugten Variante der Formel (II) können auch mehrere reaktive Gruppen in einer Gruppe Y vorliegen, z. B. Alkoxysilangruppen oder Isocyanatgruppen, insbesondere Alkoxysilangruppen, z. B. ≥ 3 , bevorzugt 3-10.

Besonders vorteilhaft sind Verbindungen der Formel (II), in denen eine oder mehrere der Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben. Vor Allem Verbindungen, in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben, sind vorteilhaft.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II) mit:
 R_f = eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 3 CF_3 -Gruppen und 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 20-40 perfluorierten C-Atomen,
 $M = (-O-CF_2-CF_2)_b$, $(-O-CF(CF_3)-CF_2)_e$, und/oder $(-O-CF_2-CF(CF_3)_f)$, wobei b und e und f unabhängig voneinander gleich 0-40, bevorzugt 1-40, insbesondere 2-40, sind,
 $g = 2$ oder 3 ist und
 $Y = -Si(OCH_3)_3$ oder $-Si(OC_2H_5)_3$ oder eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe, bevorzugt $-Si(OCH_3)_3$ oder $-Si(OC_2H_5)_3$ oder eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe, insbesondere $-Si(OCH_3)_3$ oder $-Si(OC_2H_5)_3$.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (III):



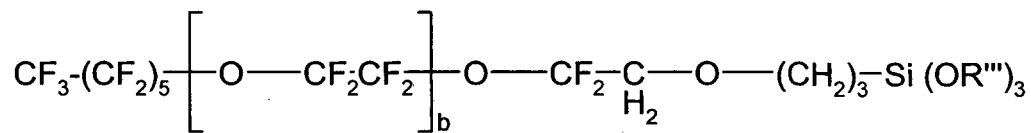
wobei
 R_f für eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit ≥ 19 C-Atomen steht, bevorzugt für eine perfluorierte verzweigte Alkylgruppe mit mindestens 20 C-Atomen, besonders bevorzugt mit < 40 C Atomen,

- besonders bevorzugt < 35 C Atomen, insbesondere für eine perfluorierte verzweigte Alkylgruppe mit 20-30 C-Atomen,
g = 0-6, bevorzugt 1-6, besonders bevorzugt 2-4, insbesondere 2 oder 3, ist
und
- 5 Y eine der für Formel (I) genannten reaktiven Gruppen oder Gruppierungen, bevorzugt eine ethylenisch ungesättigte Gruppe oder eine reaktive siliziumfunktionelle Gruppen ist, insbesondere eine Alkoxysilangruppe, eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe. In einer bevorzugten Variante der Formel (III) können* auch mehrere reaktive
- 10 Gruppen in einer Gruppe Y vorliegen, z. B. Alkoxysilangruppen oder Isocyanatgruppen, insbesondere Alkoxysilangruppen, z. B. ≥ 3 , bevorzugt 3-10.

- Besonders vorteilhaft sind Verbindungen der Formel (III), in denen eine
- 15 oder mehrere der Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben. Vor Allem Verbindungen, in denen alle Variablen die bevorzugten Bedeutungen haben, sind vorteilhaft.

- Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III) mit:
- 20 Rf = eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 20-40, bevorzugt 20-30, perfluorierten C-Atomen,
g = 2 oder 3 und
Y = -Si(OCH₃)₃ oder -Si(OC₂H₅)₃ oder eine Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe, bevorzugt -Si(OCH₃)₃ oder -Si(OC₂H₅)₃ oder eine
- 25 Acrylat- oder Methacrylatgruppe, insbesondere -Si(OCH₃)₃ oder -Si(OC₂H₅)₃.

- Vorteilhaft sind insbesondere Verbindungen der Formeln (II) und (III) mit g
- gleich 3.
- 30
- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV)



(IV)

5

wobei

R''' gleich Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,

und

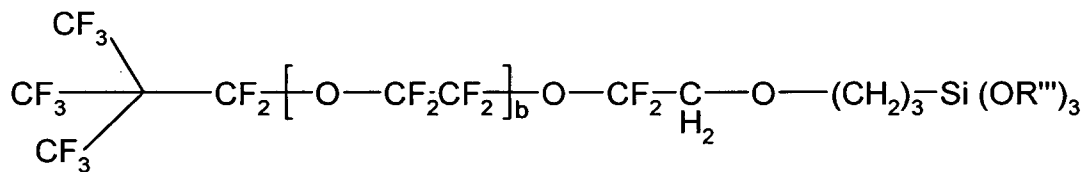
b gleich 6-50, bevorzugt 6-40 ist

10

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV) mit b gleich 7, 8, 9 oder 10 oder 22-35 ist.

Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (V)

15



(V)

wobei

20

R''' gleich Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,

und

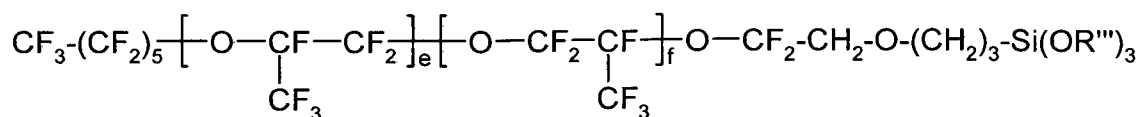
b gleich 6-50, bevorzugt 6-40 ist

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV) mit b gleich 7, 8, 9 oder 10 oder 22-35 ist.

25

Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (VI), die mehr als 14, bevorzugt mehr als 19, vollfluorierte C-Atome enthalten:

30



(VI)

wobei

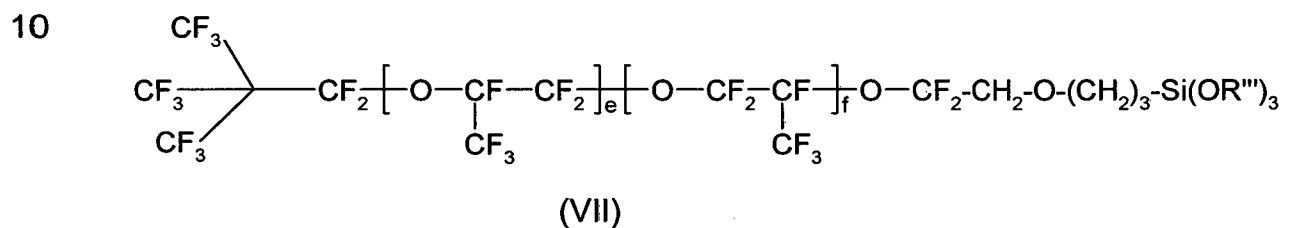
R''' = Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,

und

e und f unabhängig voneinander 0-50. Bevorzugt ist $e + f = 5-50$, bevorzugt

5 6,7,8 oder 9.

Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (VII), die mehr als 14, bevorzugt mehr als 19, vollfluorierte C-Atome enthalten:



wobei

15 R''' = Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,

und

e und f unabhängig voneinander 0-50. Bevorzugt ist $e + f = 5-50$, bevorzugt

6, 7, 8 oder 9,

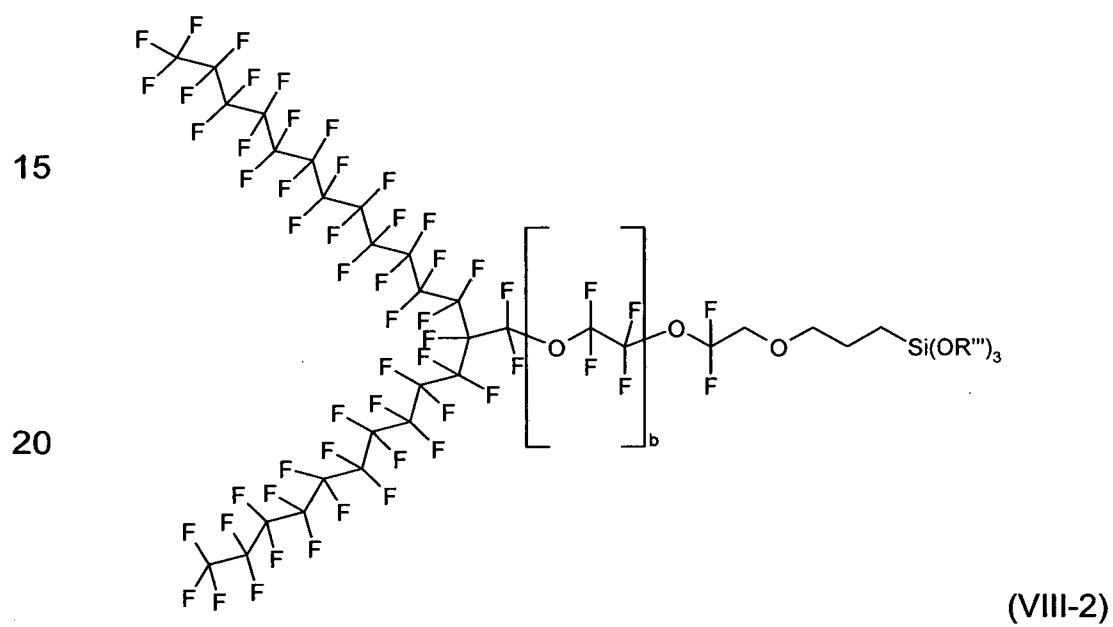
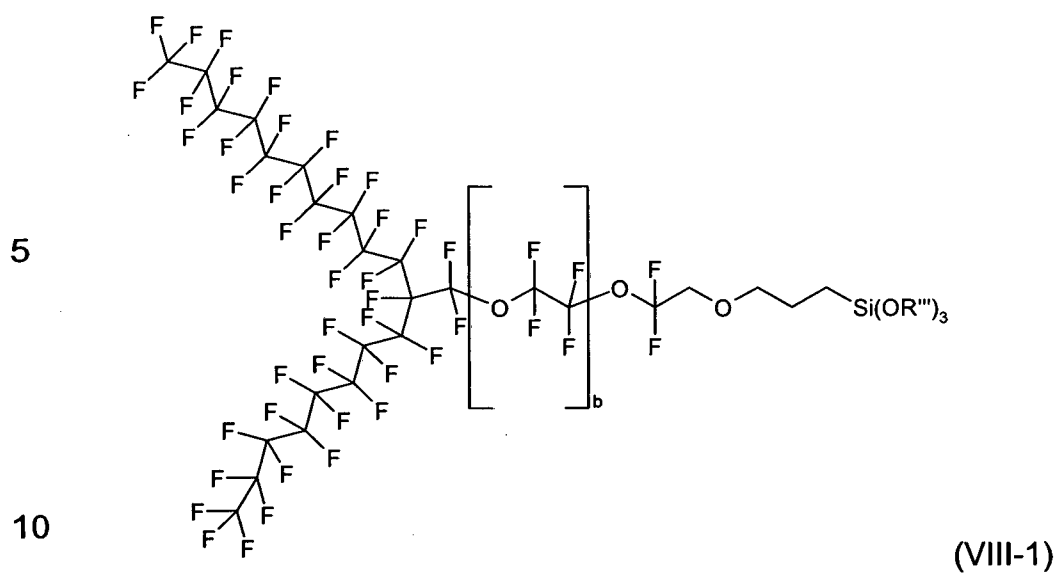
20 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formeln (VIII-1) bis (VIII-4), wobei

R''' gleich Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist, und

b gleich 0-50, bevorzugt 1-40, insbesondere 2-30, ist:

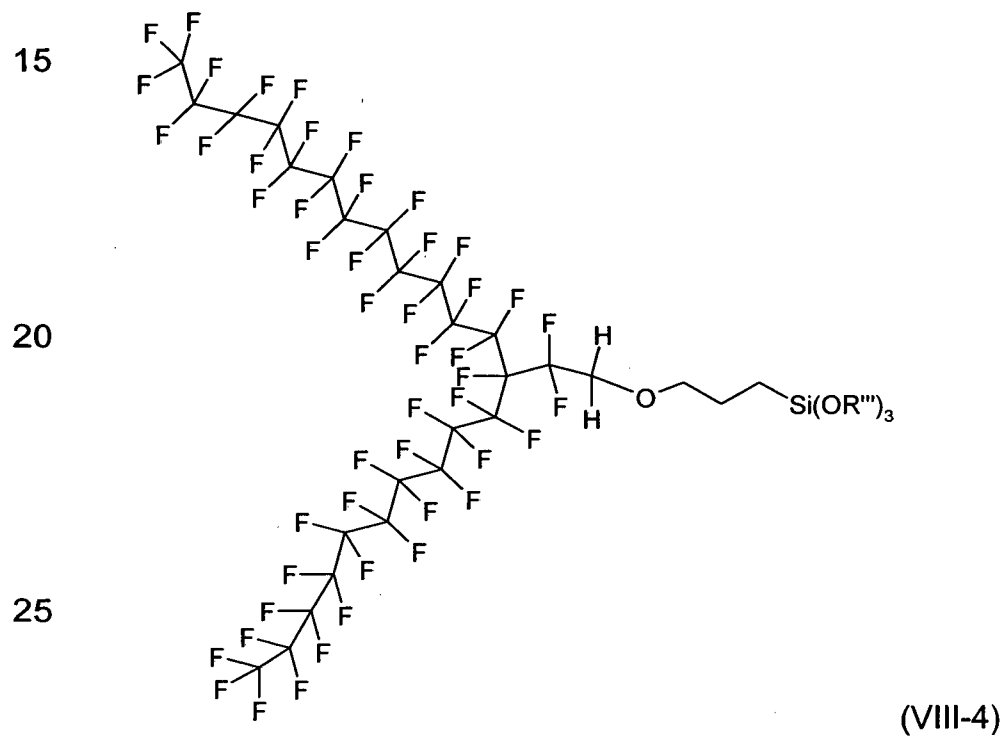
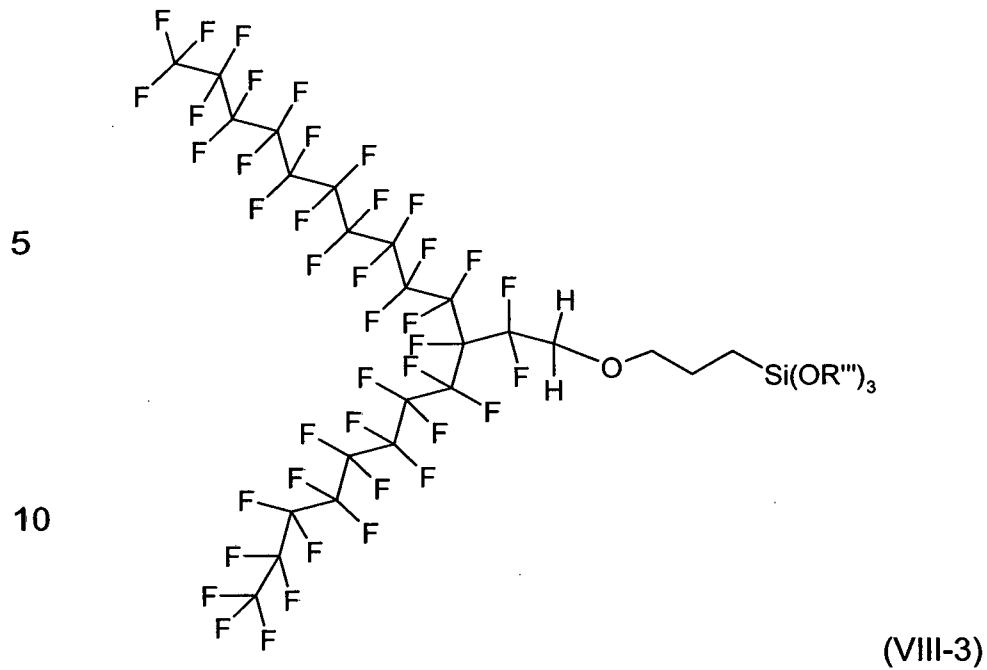
25

30



25

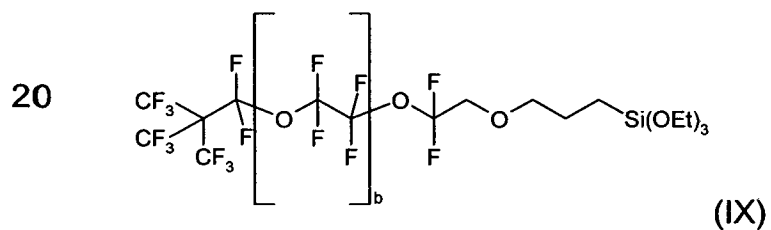
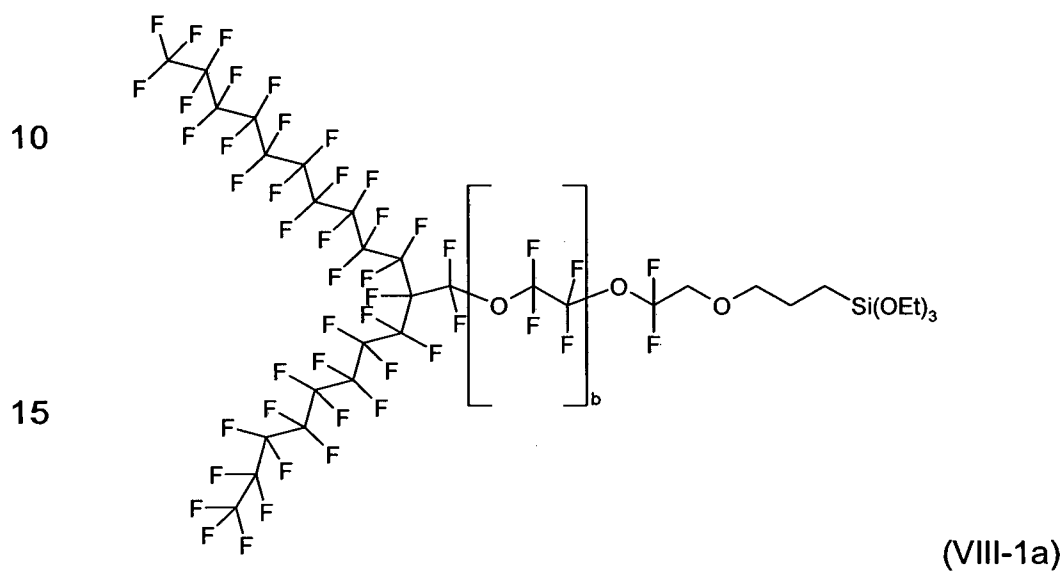
30



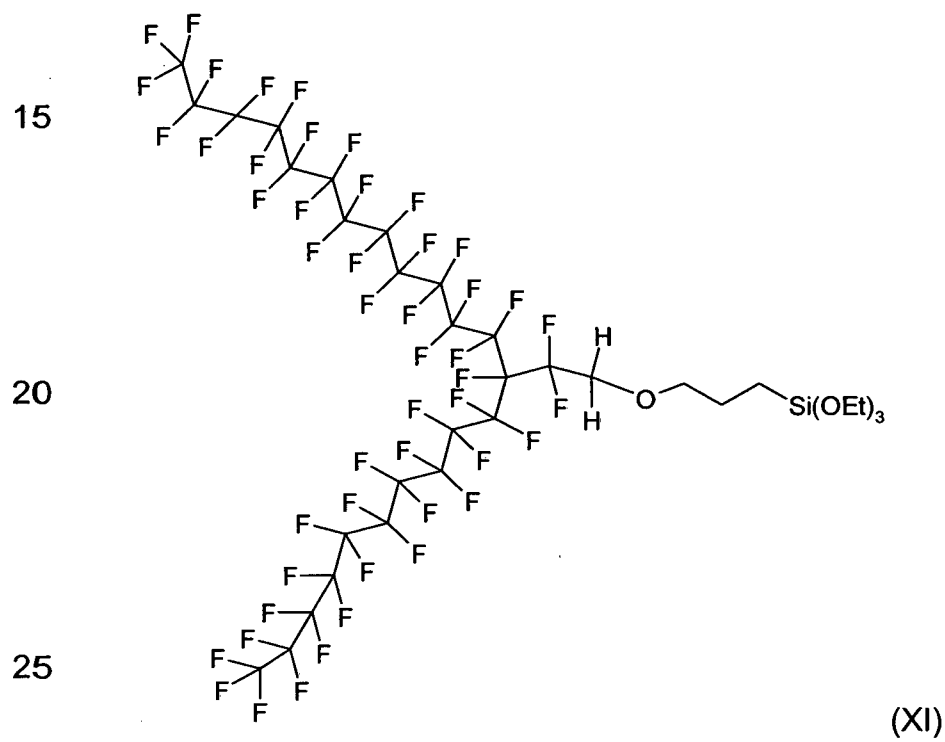
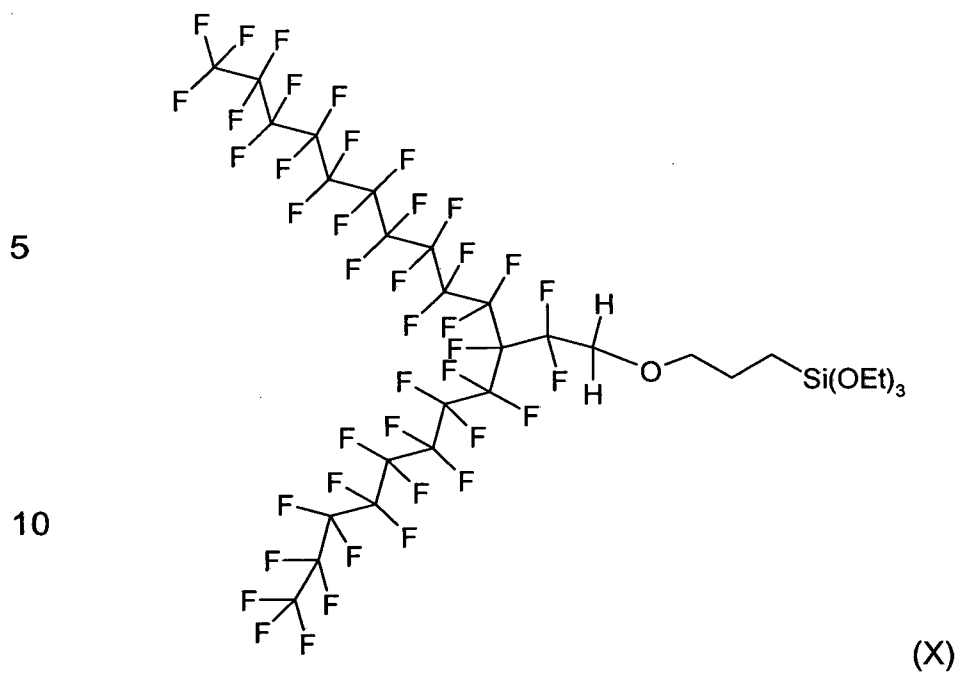
In den Formeln (VIII-1) und (VIII-2) kann die Gruppe M anstatt (-O-CF₂-
 30 CF₂)_b auch eine oder mehrere der folgenden Gruppen in beliebiger
 Reihenfolge umfassen:

$(-O-CF(CF_3)-CF_2)_e$, und/oder $(-O-CF_2-CF(CF_3))_f$, wobei e und f unabhängig voneinander gleich 0-50, insbesondere 0-40, sind.

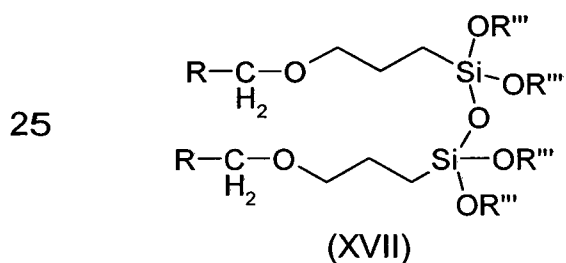
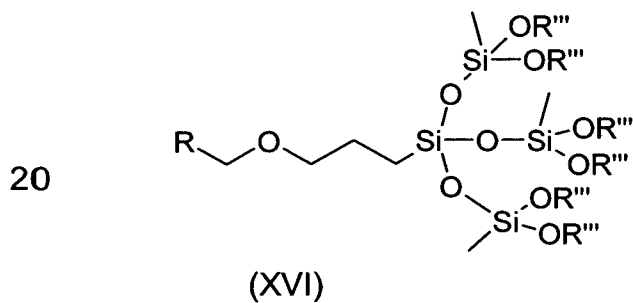
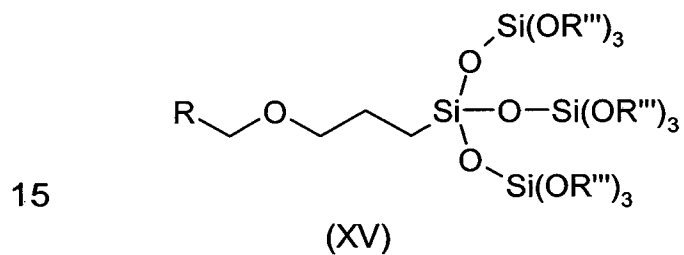
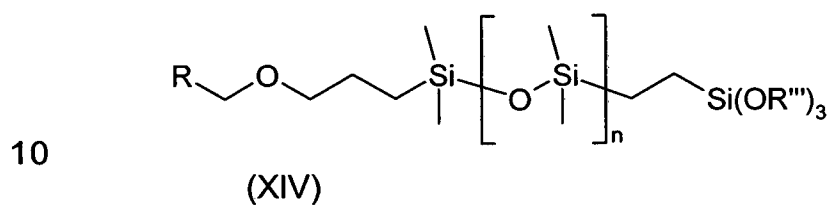
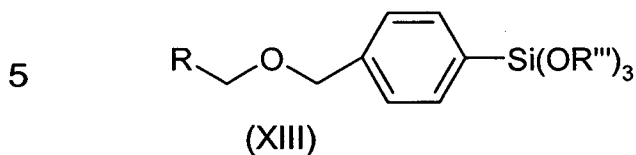
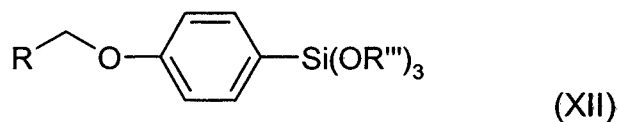
Beispiele besonders bevorzugter Verbindungen sind auch Verbindungen der Formel (VIII-1a) mit b gleich 5 oder 25 und Verbindungen der Formel (IX) mit b gleich 7, 10, 26 oder 28.



Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formeln (X) und (XI):



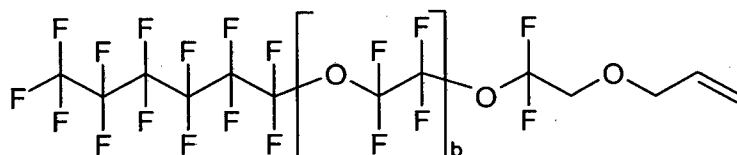
Weitere bevorzugte Verbindungen der vorliegenden Erfindung können z. B. auch Verbindungen der Formeln (XII) bis (XVII) sein:



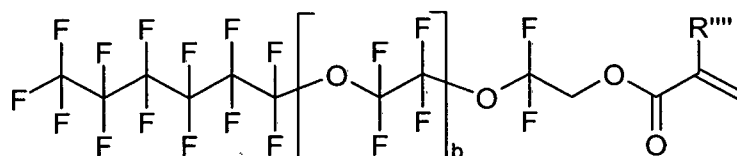
30 wobei R = R_f-M_z mit den vorstehend beschriebenen Bedeutungen für R_f, M und z ist, R''' gleich Alkyl ist und n = 0-10.000.

Eine andere bevorzugte Variante der Erfindung umfasst Verbindungen der vorstehen beschriebenen Formeln (II) bis (XVII), in denen anstatt der Alkoxysilylgruppe oder -gruppen ethylenisch ungesättigte Gruppen, insbesondere Vinyl-, Allyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen, bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen, als reaktive Gruppe Y enthalten sind.

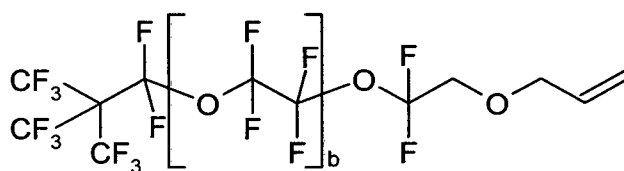
Insbesondere Verbindungen der Formeln (IV-A), (IV-B), (V-A) und (V-B) sind hierbei bevorzugt, wobei $R''' = H$ oder Alkyl, bevorzugt Methyl, und $b = 6-50$, bevorzugt 6-40, insbesondere 2-30, vor allem 7, 8, 9 oder 22-35.



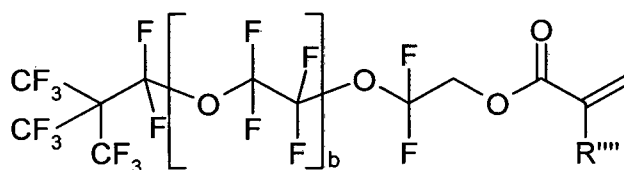
(IV-A)



(IV-B)



(V-A)



(V-B)

In den Formeln (IV-A), (IV-B), (V-A) und (V-B) kann die Gruppe M anstatt (-O-CF₂-CF₂)_b auch eine oder mehrere der folgenden Gruppen in beliebiger Reihenfolge umfassen:

5 (-O-CF(CF₃)-CF₂)_e, und/oder (-O-CF₂-CF(CF₃)_f, wobei e und f unabhängig voneinander gleich 0-50, insbesondere 0-40, sind und e + f = 5-50, bevorzugt 6, 7, 8 oder 9, ist.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich leicht synthetisieren. Die für die Herstellung der Verbindungen verwendeten Ausgangsstoffe sind kommerziell erhältlich und/oder ihre Herstellung ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten ist dem Fachmann geläufig oder sie können in Analogie zu bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aus einem, ggf. weitgehend, perfluorierten Intermediat nach unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt werden. Bevorzugt werden perfluorierte Intermediate mit mindestens noch einer zugänglichen reaktiven Gruppe verwendet.

20 Die perfluorierten Intermediate, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen herangezogen werden, können nach allen in der Technik bekannten Herstellmethoden für fluorierte Intermediate hergestellt werden. Dies sind insbesondere: Elektrofluorierung, z.B. in wasserfreier HF an Nickelelektroden, Direktfluorierung in den unterschiedlichsten Ausführungen, wie z.B. nach der Cobalttrifluoridmethode, mit durch
25 Inertgas verdünntem Fluor oder durch Kontakt mit Fluor in verdünntem Zustand in fluorierten Lösungsmitteln oder der Kontaktierung von auf Fluoriden adsorbierten Edukten mit elementarem Fluor, jeweils mit oder ohne UV-Licht Bestrahlung, mit oder ohne Zusatz von kleinen Mengen an reaktiven Kohlenwasserstoffen zur Generierung von Radikalen, oder auch
30 der PERFECT Prozess von Asahi, der Polymerisation und ggf. anschließender Modifikation von fluorierten Monomeren wie TFE

(Tetrafluorethylen) oder HFPO (Hexafluorpropenoxid) durch radikalische, ionische oder sonstige Polymerisationsmethoden.

5 Insbesondere bei der Elektro- und der Direktfluorierung entstehen als Zwischenprodukte oft die Säurefluoride, die dann z.B. durch Veresterung mit geeigneten Alkoholen, wie z.B. Methanol oder durch Umsetzung mit Iod zum Iodid in besser handhabbare Intermediate weiterverarbeitet werden können. Diese Intermediate können dann, gegebenenfalls nach weiterer Modifikation (z.B. durch Anlagern von ethylenisch ungesättigten
10 Verbindungen an die Iodide) so weiterverarbeitet werden, dass sie für die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen geeignete funktionelle Gruppen aufweisen. So ist z.B. bevorzugt, den Methylester zum Alkohol zu reduzieren, was unter anderem mit elementarem Wasserstoff und Edelmetallkatalyse oder durch Umsetzung mit Hydriden nach allen
15 möglichen, im Stand der Technik beschriebenen Verfahren erfolgen kann.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel (I), die der Substanzklasse der Organosilane angehören, lassen sich durch folgende einfache Synthese realisieren, wie für die Methoxysilane beispielhaft gezeigt ist:

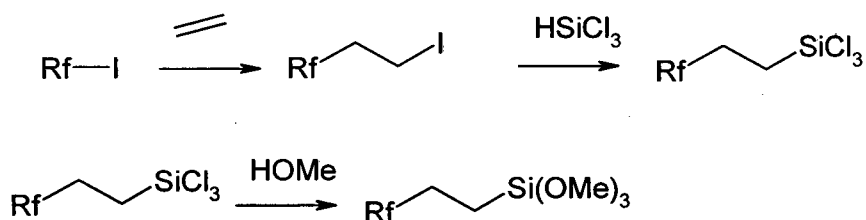
20 Eine zweckmäßige Synthese geht z.B. von einem perfluorierten Intermediat mit einer $\text{CH}_2\text{-OH}$ Gruppe aus, welches dann durch Allylierung mit Allylbromid und nachfolgender Silylierung mit HSiCl_3 , gefolgt von einer Umesterung am Si-Atom mit entsprechenden hydrolysierbaren Gruppen
25 hergestellt werden kann.

Eine andere Synthese kann über die direkte Veretherung des fluorierten Intermediats mit einem Halogenalkylsilan (z.B. Chloropropyltriethoxysilan) durchgeführt werden.

30

Weitere mögliche Synthesemethoden gehen von einem perfluorierten Iodid aus, welches mit ungesättigten Verbindungen reagiert wird, wobei Rf in diesen Schemata nur beispielhaft genannt ist und auch für Rf-M_z steht.

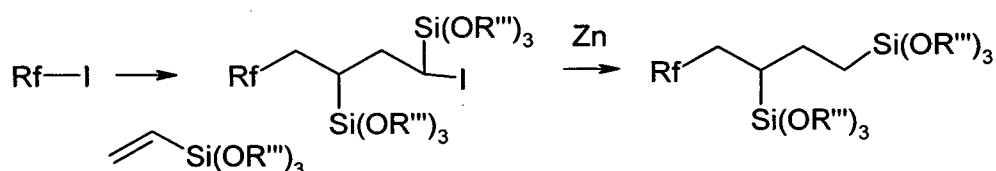
5



10

oder:

15



20

Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen können z.B. fluorierte Alkohole der Formel (XVIII) oder fluorierte Carbonsäureester bzw. -fluoride der Formeln (XIX) und (XIX') sein, mit R¹=Alkyl, bevorzugt CH₃:



25

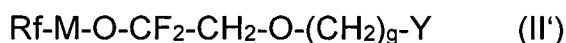
In den Formeln (XVIII) und (XIX) bzw. (XIX') haben Rf, M, y und z die in Formel (I) genannten Bedeutungen.

30

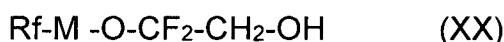
Ausgehend von den Verbindungen der Formeln (XVIII) und (XIX) bzw. (XIX') sind z.B. die entsprechenden fluorierten Ether, Ester, Amide, Carbonsäuren, Carbonsäuresalze, Phosphate, Silane, polymerisierbare Verbindungen, z.B. mit ungesättigten Doppelbindungen, Melamin/Harnstoffaddukte, Rf-CH₂O-Melaminderivate und Urethane nach

dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbar, z.B. Allylether, Vinylether, Carbinolether, Alkoxysilane, Isocyanate, Acrylate oder Methacrylate.

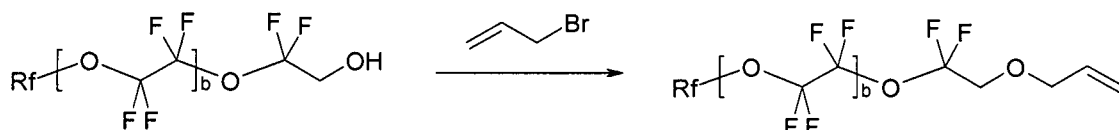
Verbindungen der Formel (II')



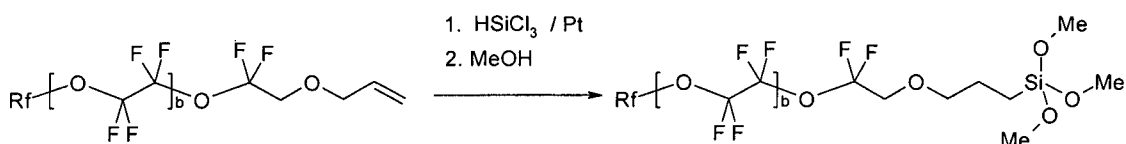
in denen Y eine ungesättigte Gruppe oder eine Alkoxysilangruppe ist, können bevorzugt z.B. ausgehend von einem fluorierten Alkohol der Formel (XX)



durch Umsetzung mit einem Allylhalogenid und ggf. weiterer Umsetzung der ungesättigten Verbindungen mit einem Halogensilan hergestellt werden, wie beispielhaft für M gleich $(\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2)_b$ gezeigt ist:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel (I), die der Substanzklasse der Organosilane angehören, lassen sich durch folgende einfache Synthese realisieren, wie für die Methoxysilane beispielhaft gezeigt ist:



Die Durchführung der genannten Verfahren ist dem Fachmann geläufig. Übliche Verfahrensparameter sind beispielhaft im experimentellen Teil gezeigt. Die Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Verbindungen der Formel (I), insbesondere der Formeln (II) und (III), kann analog zu den

gezeigten beispielhaften Reaktionen erfolgen. Die Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Verbindungen der Formel (I), (II) und (III) kann aber auch nach anderen dem Fachmann an sich aus der Literatur bekannten Methoden erfolgen.

5

Die verwendeten Ausgangsstoffe, z.B. die fluorierten Alkohole und auch die nicht-fluorierten Alkohole, sind kommerziell erhältlich und/oder ihre Herstellung ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten ist dem Fachmann geläufig oder sie können in Analogie zu bekannten

10 Syntheseverfahren hergestellt werden.

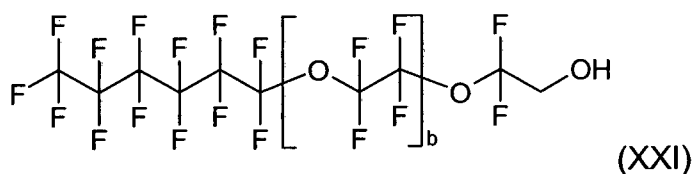
Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geeigneten fluorierten Alkohole können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Ausgehend von einem unfluorierten Molekül mit dem

15 entsprechenden Grundgerüst, meist einem Alkohol oder Ester, wird über die Zwischenstufe eines fluorierten Säurefluorids $R_f\text{-COF}$ ein fluorierter Ester, bevorzugt ein Methylester, $R_f\text{-CO-OMe}$ hergestellt, der dann zu dem fluorierten Alkohol $R_f\text{-CH}_2\text{OH}$ reduziert wird. Die unfluorierten Ausgangsverbindungen sind bekannt oder können nach üblichen

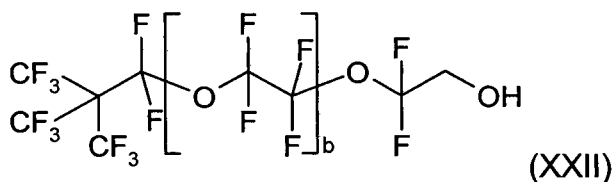
20 bekannten Verfahren hergestellt werden.

Bevorzugte fluorierte Alkohole sind z. B. die Alkohole der Formeln (XXI) und (XXII). Die Variable b ist bevorzugt 6-50, bevorzugt 6-40. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit b gleich 7, 8, 9 oder 10 oder 22-35 ist.

25



30



5

10

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können alleine, als Gemisch mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, im Gemisch mit anderen fluorierten und/oder nicht fluorierten, bevorzugt reaktiven, Verbindungen oder als Reaktionsprodukt mit anderen Stoffen zur Herstellung von funktionellen Überzügen und Oberflächenmodifikationen aller Art benutzt werden. Eine Variante der Erfindung umfasst Gemische einer oder mehrerer erfindungsgemäßer perfluorierter Verbindungen und/oder einer oder mehrerer erfindungsgemäßer teilfluorierter Verbindungen, wobei diese Gemische auch andere fluorierte und/oder nicht fluorierte, bevorzugt reaktive, Verbindungen enthalten können.

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Reinsubstanzen oder in für die jeweilige Anwendung entsprechend ausgelegten Zubereitungen oder Mitteln wie Formulierungen, Lösungen, Dispersionen, Emulsionen, PVD-Tabletten, etc. eingesetzt werden. Vorteilhaft ist insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Formulierungen mit anderen Fluoralkylgruppen-haltigen Verbindungen, bevorzugt Silanen. Bei den anderen Fluoralkylgruppen-haltigen Verbindungen kann es sich bevorzugt um mindestens eine teilfluorierte Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C Atomen und/oder mindestens eine teilfluorierte Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen, wobei diese Verbindungen auch Heteroatome enthalten können. Bevorzugt enthalten die Formulierungen keine teil- oder perfluorierte Verbindung, die aus 7-19 perfluorierten C-Atomen bestehen.

Unter den Funktionen, die solche Beschichtungen ausüben können sind z.B.

Verbesserung der Haptik, Verringerung der Reibung, Verbesserung des Gleitverhaltens, Verbesserung der Ölschmierung, Trockenlaufeigenschaften, Korrosionsschutz, Kratzschutz, Trockenschmierung, Schmutzabweisung, Hydrophobie, Oleophobie, Silikonabweisendes Verhalten, Antifouling, Erleichterung der Reinigung, Verbesserung der Entleerbarkeit, Verhinderung von Auslaugung und Kontamination, Superhydrophobie, Superoleophobie, Verbesserung der chemischen Beständigkeit, Angenehmes Hautgefühl, Erschwerung der Verschmutzbarkeit, Selbstreinigendes Verhalten, Antibakterielles oder biozides Verhalten, Anti-Graffiti Funktion, Schutz gegen Ausblühung von mineralischen Stoffen, Verringerung der Anhaftung von biologischen Flüssigkeiten und Ablagerungen wie Blut, Serum, Urin, Speichel, Proteine etc., Biokompatibilität, Verringerung der Zelladhäsion, Trockenhalten, Verhindern von Glaskorrosion, Verbesserung der Haftung von Fluorpolymeren, Diffusionsbarriere, Sauerstofflöslichkeit, Wetterfestigkeit, UV-Schutz, IR-Schutz.

Die Anwendung als Beschichtung oder Oberflächenmodifizierung erfolgt einzeln oder im Gemisch mit anderen Stoffen als Monolage oder Mehrfachlage, physisorbiert oder chemisorbiert, untereinander vernetzt oder unvernetzt, auf dem zu beschichtenden Material oder auf einer oder mehreren Primerschichten, die zur Verbesserung der Haftung oder anderer Anwendungseigenschaften dienen. Besonders geeignet sind z.B. SiO₂ Primerschichten auf Displayglas vor einer PVD Beschichtung mit erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Beschichtung weist bei Raumtemperatur festen, wachsartigen oder ölartigen Charakter auf. Ölartige oder wachsartige Oberflächen können z.B. besondere haptische Eigenschaften aufweisen und niedrige Reibkoeffizienten ergeben.

Prinzipiell können alle Oberflächen beschichtet werden, die technisch beschichtbar sind. Insbesondere Glas, glasierte Keramik, Emaille, Metalle, Kunststoffe, Elastomere, Naturstoffe, Textilien, gegebenenfalls nach einer geeigneten Vorbehandlung wie Primern, Corona-Behandlung, Beflammung (auch reaktiv).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere die Trimethoxysilane, können z. B. einfach in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert werden und auf die zu behandelnde Oberfläche, z. B. Glas, aufgebracht werden.

10 Durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert das Trimethoxysilan und bildet z. B. mit den SiOH Gruppen des Glases eine kovalente dauerhafte Verbindung.

Nach der Aufbringung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann eine Reaktion zwischen den reaktiven Gruppen des Moleküls und Gruppen des beschichteten Stoffes, bzw. des darauf aufgetragenen Primers stattfinden.

15 Diese Reaktion kann mit und ohne Anwesenheit von Wasser stattfinden, vorzugsweise wird das auf der Oberfläche adsorbierte Wasser und Wasser aus der Gasphase (Luftfeuchtigkeit) für diese Reaktion genutzt.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können alleine oder in Gemischen mit anderen reaktiven Komponenten, wie sie aus der Sol-Gel Chemie bekannt sind, wie z.B. Silizium- oder Metallalkoxide, Salze, Nanopartikel, Komplexbildner (z.B. Acetylaceton, β -Diketone, β -Ketoester, Carbonsäuren), Si-OH funktionelle Silikonöle formuliert und zur

25 Beschichtung verwendet werden.

In typischen Sol-Gel Formulierungen ist in der Regel die zur Reaktion notwendige Wassermenge enthalten und es muss keine externe Wasserquelle vorhanden sein. In solchen Formulierungen kommt es

30 typischerweise zu einer weitgehend erwünschten Vorreaktion der Formulierungskomponenten, so dass Dimere, Trimere und Oligomere gebildet werden. Die Steuerung des Vernetzungsgrads in der Sol-Gel

Formulierung erfolgt durch dem Fachmann bekannte Methoden und richtet sich nach den Anforderungen an die Beschichtung und die Formulierung.

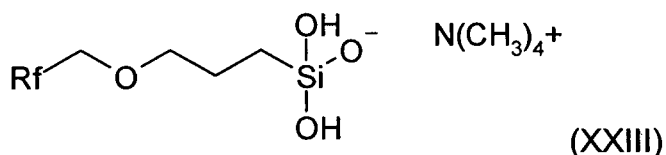
5 Die Vernetzung des Beschichtungsstoffes mit der Oberfläche und sich selbst kann durch Temperaturbeaufschlagung gefördert und beschleunigt werden. Dabei wird üblicherweise eine Temperaturbelastung gewählt, welche nicht zu einer weitgehenden Zersetzung des Beschichtungsstoffes und/oder Verlust der hydrophoben/oleophoben Eigenschaften führt.

10 Die Formulierungen, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, können weiterhin übliche Beschichtungs-Additive, wie Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Glanzbildner, Slipadditive, Biozide, Tenside, Füll- und Farbstoffe, sowie Pigmente und funktionelle Zuschlagsstoffe wie z.B. Korrosionsschutzpigmente enthalten

15 Durch die Mischung und/oder Reaktion mit anderen reaktiven Komponenten können unter anderem die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials günstig beeinflusst werden. So kann die Formulierung mit Alkyl- oder Aryl-funktionellen Silanen die chemische Beständigkeit verbessern und die Formulierung zusammen mit
20 Tetraalkoxysilanen die Vernetzungsdichte und damit die mechanische Beständigkeit (Dauerhaftigkeit gegen Abrieb) verbessern.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können vor einem Beschichtungsvorgang durch vorgelagerte Reaktionen in geeigneter Art und Weise verändert werden, um besondere Eigenschaften, wie z.B. verbesserte Wasserdispergierbarkeit zu erreichen. Dazu zählt z.B. die Umsetzung mit Tetraalkylammoniumhydroxid zu einem Alkylammoniumsilanoat, z. B. eines der Formel (XXIII).

30



5 Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann in Lösungsmitteln oder ohne erfolgen. Lösungsmittel sind alle geeigneten Stoffe mit einem geeigneten Siedepunkt und Lösungs- bzw. Dispergiereigenschaften, wie z.B: Alkohole, Ester, Ketone, Aliphaten, Aromaten, kurzkettige Silikone oder Gemische daraus. Teilfluorierte

10 Lösungsmittel sind alleine oder in Gemischen bevorzugt. Das Lösungsmittel kann auch Wasser umfassen und enthalten, vorzugsweise werden aber wasserfreie oder -arme Lösungsmittel eingesetzt. Wasser kann ein geeignetes Edukt in Sol-Gel Prozessen sein, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen alleine oder mit anderen Edukten

15 zusammen eingesetzt werden.

Daneben kann auch die gesamte Bandbreite an wasserfreien Sol-Gel Prozessen, wie z.B. die „Benzylalkohol-“, oder die „Peccinimethode“, bzw. die Reaktion von Halogensilanen mit Alkoxysilanen unter Abspaltung von

20 Alkylhalogenid oder die Umsetzung mit wasserfreien Carbonsäuren eingesetzt werden, um eine geeignete Reaktion des Aktivmaterials hervorzurufen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder ihrer

25 Mischungen kann als Reinsubstanz, Lösung oder Dispersion/Emulsion, insbesondere Nanoemulsion oder Lösung, erfolgen.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder sie enthaltende Mischungen auf einen geeigneten Träger kann durch

30 verschiedene Beschichtungsprozesse erfolgen, wobei sie voll- oder teilflächig, homogen oder inhomogen, strukturiert oder gleichmäßig aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder sie enthaltende Mischungen können z. B. in die Gasphase gebracht werden (z.B. durch Verdampfen oder Versprühen) in CVD, PVD oder Spray-Coating Prozessen, in
5 Lösungsmitteln gelöst oder emulgiert/dispersiert werden in „wet coating“ Prozessen oder in Druckprozessen, wie Ink Jet, Offset, Tampondruck etc. Des Weiteren können je nach Art des zu beschichtenden Substrates auch z.B. Tauch-, Schleuder-, Walz-, oder Foulardprozesse zum Einsatz kommen.

10

Zur Aufbringung auf Glas und andere nichtsaugende Oberflächen werden bevorzugt zwei Verfahren eingesetzt. Zum einen werden die Beschichtungen über PVD (Physical Vapour Deposition) aufgebracht, zum
15 anderen werden die Beschichtungen aus, bevorzugt hochverdünnten, Lösungen mittels Sprühapplikation aufgebracht. Verstärkt werden sprühapplikationstechnische Verfahren eingesetzt, da mit dieser Technik die kostengünstige Beschichtung großer Oberflächen gelingt.

Physikalische Beschichtungsprozesse, wie z. B. PVD, sind insbesondere
20 für die Aufbringung von Antifingerprintbeschichtungen auf Displays geeignet. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen dazu auf sog. Targets in Tablettenform aufgebracht, damit sie vom Bedienpersonal einfach in die PVD Apparaturen eingesetzt werden können. Dazu wird in der Regel eine Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen
25 auf einen Tablettenrohling (z.B. gepresste Stahlwolle, poröse Keramik, poröses Sintermetall) aufgebracht und nach Abdampfen des Lösungsmittels die Tablette luftdicht verpackt um eine vorzeitige Reaktion mit Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zur Beschichtung und zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden. Dies können Metalle, wie Kupfer, Silber, Gold, Platin, Palladium, Eisen, Nickel, Chrom, Zink, Zinn,

Blei, Aluminium und Titan sowie diese Metalle enthaltende Legierungen wie z. B. (Edel-)Stahl, Messing und Bronze sein

- 5 Beschichtungszusammensetzungen, enthaltend die beschriebenen Aktivkomponenten können auch auf Oberflächen aus Oxiden, Carbiden, Siliciden, Nitriden, Boriden usw. von Metallen und Nichtmetallen aufgetragen werden, wie z. B. Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Borcarbid, Siliciumnitrid, Siliciumdioxid usw.
- 10 Auch Naturstoffe können damit beschichtet werden, insbesondere solche aus Naturstein (Sandstein, Marmor, Granit etc.), (gebranntem) Ton und Cellulosematerialien, während selbstverständlich auch Oberflächen aus Beton, Keramik, Porzellan, Gips, Glas und Papier (einschließlich synthetischem Papier) in Frage kommen. "Glas" schließt hierbei alle Arten
- 15 von Glas mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen ein, wie z. B. Natronkalkglas, Kaliglas, Borsilicatglas, Bleiglas, Bariumglas, Phosphatglas, optisches Glas, historisches Glas, Displayglas (z.B. „Gorilla-Glas“), sowie bereits oberflächenmodifiziertes Glas, z.B. durch Einlagerung von Silberionen, ein.
- 20 Unter den Kunststoffen, die Oberflächen bilden, die mit den obigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden können, sind Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere und geschäumte Kunststoffe. Konkrete Beispiele für derartige Kunststoffe sind z.B:
- 25 Homo- und Copolymere von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. von Olefinen wie Ethylen, Propylen, Butenen, Pentenen, Hexenen, Octenen und Decenen; Dienen wie Butadien, Chloropren, Isopren, Hexadien,
- 30 Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien; aromatischen Vinylverbindungen wie z. B. Styrol und dessen Derivaten (z. B. .alpha.-Methylstyrol, Chlorstyrole, Bromstyrole, Methylstyrole usw.); halogenierten Vinylverbindungen wie z. B. Vinylchlorid, Vinylfluorid,

Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen; ungesättigte Carbonylverbindungen wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und deren Derivaten (insbesondere (Alkyl-) Estern, Amiden, Anhydriden, Imiden, Nitrilen und Salzen wie z. B.

5 Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)acrylamid und Maleinsäureanhydrid); und Vinylacetat. Polyester wie z. B. Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide wie z. B. Nylons; Polyimide; Polyurethane; Polyether; Polysulfone; Polyacetale; Epoxid-Harze; Polycarbonate; Polyphenylensulfide; (gegebenenfalls

10 vulkanisierte) synthetische Kautschuke; (vulkanisierter) Naturkautschuk; Phenol-Formaldehyd-Harze; Phenol-Harnstoff-Harze; Phenol- Melamin-Harze; Alkyd-Harze; und Polysiloxane.

Selbstverständlich können derartige Kunststoffe die üblichen Kunststoff-

15 Additive wie z. B. Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verstärkungsmittel (z. B. (Glas-) Fasern), Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Inhibitoren, Gleitmittel usw. enthalten.

Beschichtungszusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen

20 Verbindungen enthalten, eignen sich insbesondere für die Beschichtung von Bauwerken und Teilen davon; Fortbewegungs- und Transportmitteln und Teilen davon; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teilen davon; Haushaltsgegenständen und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie

25 Teilen davon; Ausrüstung, Geräten und Hilfsmitteln für Spiel, Sport und Freizeit und Teilen davon; sowie Geräten, Hilfsmitteln und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke. Konkrete Beispiele für derartige beschichtungsfähige Materialien sind z.B.:

Bauwerke (insbesondere Gebäude) und Teile davon:

30 Innen- und Außenfassaden von Gebäuden, Fußböden und Treppen aus Naturstein, Beton usw., Fußbodenbeläge aus Kunststoff, Teppichböden und Teppiche, Fußbodenleisten (Scheuerleisten), Fenster (insbesondere

- Fensterrahmen, Fensterbänke, Verglasungen aus Glas oder Kunststoff und Fenstergriffe), Jalousien, Rollos, Türen, Türgriffe, Armaturen in Küche, Bad und WC, Duschkabinen, Sanitärzellen, WC-Kabinen, Rohre (und insbesondere Abflussrohre, bei denen die Schmutzablagerung vermieden werden soll), Heizkörper, Spiegel, Lichtschalter, Wand- und Bodenkacheln, Beleuchtung, Briefkästen, Dachziegel, Dachrinnen, Regenrinnen, Antennen, Satellitenschüsseln, Handläufe von Geländern und Rolltreppen, Architekturverglasung, Sonnenkollektoren, Kondensatoren, Wärmetauscher, Wintergärten, Wände von Aufzügen; Denkmäler, Skulpturen und allgemein Kunstwerke aus Naturstein, (z. B. Granit, Marmor), Metall etc., insbesondere solche, die im Freien aufgestellt sind; Fortbewegungs- und Transportmittel (z. B. Pkw, Lkw, Omnibus, Motorrad, Moped, Fahrrad, Eisenbahn, Straßenbahn, Schiff und Flugzeug) und Teile davon:
- Scheinwerfer, Innen- und Außenspiegel, Windschutzscheiben, Heckscheiben, Seitenscheiben, Schutzbleche von Fahrrädern und Motorrädern, Kunststoffvisiere von Motorrädern, Instrumente von Motorrädern, Sitze, Sättel, Türgriffe, Lenkräder, Reifenfelgen, Tankstutzen (insbesondere für Diesel), Nummernschilder, Gepäckträger, Dachcontainer für Pkws sowie Cockpits. Zum Beispiel führt die Außenbeschichtung von Kraftfahrzeugen dazu, dass sich diese leichter reinigen (waschen) lassen; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teile davon:
- Formen (z. B. Gießformen, insbesondere aus Metall), Schüttrichter, Einfüllanlagen, Extruder, Wasserräder, Walzen, Transportbänder, Druckmaschinen, Siebdruckschablonen, Abfüllmaschinen, (Maschinen-) Gehäuse, Spritzgussteile, Bohrköpfe, Turbinen, Rohre (innen und außen), Pumpen, Sägeblätter, Abdeckungen (z. B. für Waagen), Tastaturen, Schalter, Knöpfe, Kugellager, Wellen, Schrauben, Displays, Solarzellen, Solaranlagen, Werkzeuge, Werkzeuggriffe, Flüssigkeitsbehälter, Isolatoren, Kapillaren, Linsen, Laboreinrichtungen (z. B. Chromatographiesäulen und Abzüge) und Computer (insbesondere Gehäuse und Monitorscheiben);

- Haushaltsgegenstände und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teile davon; elektronische und/oder optische Baugruppen und Leiterplatten, ganze Elektrogeräte, wie Mobiltelefone oder militärische Technik;
- 5 Möbelfurniere, Möbelleisten, Mülleimer, WC-Bürsten, Tischdecken, Geschirr (z. B. aus Porzellan und Steingut), Glaswaren, Bestecke (z. B. Messer), Tablett, Pfannen, Töpfe, Backformen, Kochutensilien (z. B. Kochlöffel, Raspeln, Knoblauchpressen usw.), Kochmulden, Heizplatten, Backöfen (innen und außen), Blumenvasen,
- 10 Abdeckungen von Wanduhren, TV-Geräte (insbesondere Bildschirme), Stereo- Anlagen, Gehäuse von (elektrischen) Haushaltsgeräten, Bildverglasungen, Tapeten, Lampen und Leuchten, Polstermöbel, Gegenstände aus Leder; insbesondere führt die Beschichtung von Möbeln dazu, dass sich diese leichter reinigen lassen und keine Flecken auf der
- 15 Oberfläche zeigen;
- Ausrüstung, Geräte und Hilfsmittel für Spiel, Sport und Freizeit: Gartenmöbel, Gartengeräte, Gewächshäuser (insbesondere Verglasungen), Werkzeuge, Spielplatzgeräte (z.B. Rutschen), Bälle, Luftmatratzen, Tennisschläger, Tischtennisschläger, Tischtennisplatten,
- 20 Skis, Snowboards, Surfboards, Golfschläger, Hanteln, Sitzgelegenheiten in Parks, Spielplätzen usw., Motorradkleidung, Motorradhelme, Skianzüge, Skistiefel, Skibrillen, Sturzhelme für Skifahrer, Taucherkleidung und Taucherbrillen;
- Geräte, Hilfsmittel und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke:
- 25 Prothesen (insbesondere für Gliedmaßen), Implantate, Katheter, künstliche Darmausgänge, Zahnspangen, Zahnersatz, Brillen (Gläser und Gestelle), medizinische Bestecke (für Operationen und Zahnbehandlungen), Gipsverbände, Fieberthermometer und Rollstühle, sowie ganz allgemein Krankenhauseinrichtungen zwecks Verbesserung (u.a.) der Hygiene.
- 30 Persönliche Schutzausrüstung wie z.B. Helme, Schutzbrillen, Visiere, Handschuhe, Schutzkleidung, -stiefel.

Neben den obigen Gegenständen können natürlich auch andere Gegenstände und Teile davon vorteilhaft mit den obigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden, wie z. B. Schmuck, Münzen, Kunstwerke (z. B. Gemälde), Bucheinbände, Grabsteine, Urnen, Schilder (z. B. Verkehrsschilder), Leuchtreklamen, Ampelanlagen, CDs, Schlechtwetterkleidung, Textilien, Postkästen, Telefonhäuschen, Wartehäuschen für öffentliche Verkehrsmittel, Schutzbrillen, Schutzhelme, Innenseiten von Lebensmittelverpackungen und Ölbehältern, Folien (z. B. für die Verpackung von Lebensmitteln), Telefonapparate, Dichtungen für Wasserhähne, ganz allgemein alle Gegenstände, die aus Gummi hergestellt sind, Flaschen, licht-, wärme- oder druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien (vor oder nach der Aufzeichnung, z. B. Fotos) und Kirchenfenster, sowie Gegenstände (z. B. aus Stahlblech), die Graffiti ausgesetzt sind (z.B. Äußeres und Inneres von Eisenbahnwaggons, Wände von U- und S-Bahnhaltestellen usw.).

Bevorzugte Einsatzgebiete sind beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Beschichtungen für optische Elemente oder Textilien, wie z. B. die Verwendung in Antifingerprint Coatings oder als Bestandteil von Hydrophobiermitteln zur Textilausrüstung oder als Additive für Lacke aller Art, bzw. Kunststoffe. Die reaktiven Gruppen „Y“ werden gemäß den Anforderungen des zu beschichtenden Substrats ausgewählt. So können textile Stoffe oft durch Isocyanat- oder Methylolmelamin-funktionelle Verbindungen effektiv beschichtet werden, während für keramische oder glasartige Stoffe Alkoxysilangruppen günstige Reaktionspartner darstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere auch geeignet zur Verwendung in Formulierungen in Kombination mit anderen Fluoralkylgruppen-haltigen reaktiven Verbindungen, insbesondere Silanen, mit oder ohne Heteroatome.

Besonders vorteilhaft sind Formulierungen, enthaltend als weitere reaktive Bestandteile mindestens eine teilfluorierte Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C Atomen und/oder mindestens eine teilfluorierte Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen. Bevorzugt enthalten diese Formulierungen keine teil- oder perfluorierten Verbindungen mit 7-19 perfluorierten C-Atomen.

Alle hier genannten Verwendungen erfindungsgemäß einzusetzender Verbindungen sind somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von funktionellen Überzügen und/oder Oberflächenmodifikationen, insbesondere von schmutzabweisenden oder leicht zu reinigenden Beschichtungen, insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung von schmutzabweisenden Beschichtungen und Antifingerprintbeschichtungen, insbesondere von Beschichtungen in der Displayindustrie.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von bzw. in:

- Antifingerprint Beschichtungen, insbesondere für Displays,
- Brillenglas-Beschichtungen,
- leicht zu reinigenden Beschichtungen auf Glas und/oder Sanitärkeramik,
- Textilhydrophobierungen,
- konventionellen Lacken und Sol-Gel Lacken,
- Kunststoffen
- Korrosionsschutzbeschichtungen,
- Kratzschutzbeschichtungen
- Trockenschmiermitteln,
- Membranen zur Wasserabweisung und/oder Sauerstoffabtrennung,

- Wachsen,
 - Antireflexbeschichtungen,
 - optischen Schichtaufbauten.
- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von bzw. in Farben, Lacken, Druckfarben, Schutzanstrichen, Spezialcoatings in elektronischen oder optischen Anwendungen, Photolacken, Top Antireflective Coatings oder Bottom Antireflective Coatings, Entwicklerlösungen und
- 10 Waschlösungen und Photoresists für photolithographische Verfahren, kosmetischen Produkten, Agrochemikalien, Bodenpolituren, photographischen Beschichtungen oder Beschichtungen optischer Elemente, funktionellen Überzügen und Oberflächenmodifikationen.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Beschichtungen, Formulierungen, Oberflächenmodifikatoren, Lacken, Imprägnierungen, Polymerisationsreaktionen und/oder Werkstoffen.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Hydrophobiermittel, Tensid, Co-monomer, Grenzflächenvermittler, Gleitmittel, Viskositätsminderer, Schaumstabilisator, Emulgator, antimikrobieller Wirkstoff, zur Verbesserung der Haptik, zur Brechungsindexsenkung, zur Verringerung
- 25 der Oberflächenenergie, der Reibung, der Schutzaufnahme oder der Haftung, und/oder zur Verbesserung der Reinigbarkeit, der Benetzbarkeit, der Ölabweisung.
- 30 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als vorreagierte (oligomere) Formulierungen bzw. als Reaktionsprodukt mit anderen Stoffen zur Herstellung von funktionellen Überzügen und Oberflächenmodifikationen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Gemisch mit mindestens einer anderen fluorierten und/oder nicht fluorierten, bevorzugt reaktiven,
5 Verbindungen, insbesondere mindestens einer weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C-Atomen und/oder mindestens einer weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen und/oder bevorzugt keine fluorierte Verbindung mit 7-19
10 perfluorierten C-Atomen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, bevorzugt Formulierungen, enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Reaktionsprodukte von einer oder mehreren der erfindungsgemäßen
15 Verbindungen mit anderen reaktiven Komponenten, wie z.B. Silanen insbesondere mit der vorstehend beschriebenen bevorzugten reaktiven Komponenten. Die Mittel können optional einen für den jeweiligen Verwendungszweck geeigneten Träger sowie ggf. Additive und/oder weitere spezifische Aktivstoffe enthalten.

20 Die Mittel können auch optional mindestens eine weitere fluorierte und/oder nicht fluorierte, bevorzugt reaktive, Verbindung, insbesondere mindestens eine weitere teilfluorierte oder perfluorierte reaktive Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C-Atomen und/oder mindestens einer
25 weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen und/oder keine fluorierte Verbindung mit 7-19 perfluorierten C-Atomen enthalten.

30 Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, in denen mindestens eine der erfindungsgemäßen Verbindung ausschließlich oder zusätzlich als vorreagiertes, ggf. oligomeres oder polymeres, Reaktionsprodukt, ggf. mit

weiteren fluorierten und/oder nicht fluorierten, bevorzugt reaktiven, Verbindungen enthalten ist.

Die Mittel können auch mindestens ein, bevorzugt fluoriertes, Lösemittel, optional mindestens einen Katalysator und optional mindestens eine Additiv enthalten. Formulierungen, können auch geeignete Katalysatoren zur Förderung der Reaktion der erfindungsgemäßen Verbindungen mit anderen Komponenten und/oder der zu beschichtenden Oberfläche enthalten. Geeignete Katalysatoren umfassen z.B. Lewis- und/oder Bronsted-Säuren, -Basen oder Metallverbindungen, wie z.B. Zinn-, Zirkon- oder Titanverbindungen. Bei den Mitteln handelt es sich bevorzugt um Hydrophobiermittel zur Textilausrüstung oder Glasbehandlung.

Gegenstand der Erfindung sind auch PVD Tabletten oder Formulierungen zum Sprühen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

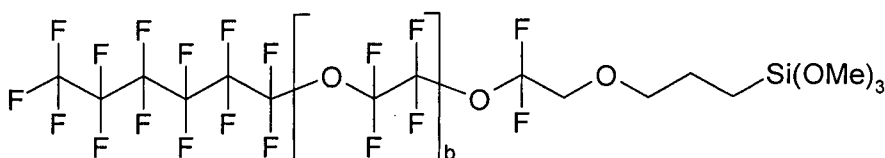
Gegenstand der Erfindung sind auch Beschichtungen hergestellt unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung.

Gegenstand der Erfindung sind auch beschichtete Gegenstände, insbesondere die vorstehen genannten Gegenstände, deren Beschichtung unter Verwendung von mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung hergestellt wurde.

Die jeweilige Anwendung von Verbindungen der Formel (I) zu den genannten Zwecken ist dem Fachmann bekannt, so dass der Einsatz der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen keine Probleme bereitet.

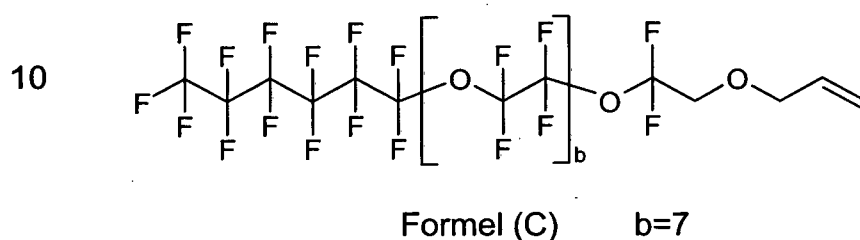
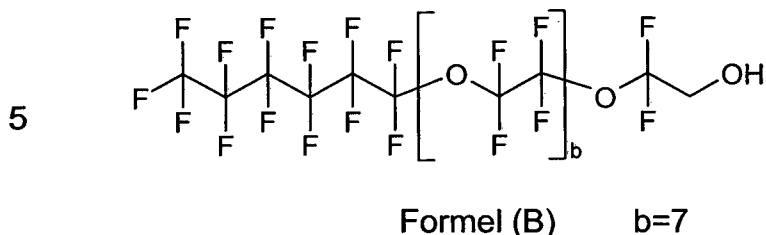
Beispiele

Beispiel 1: Synthese der Verbindung der Formel (A)



Formel (A) b=7

Beispiel 1-A: Allylierung des Perfluorpolyetheralkohols der Formel (B) zu dem Perfluorpolyether-Allylether der (Formel C)



15 In einem 100 ml Dreihalsrundkolben (angeschlossen an eine Inertgaslinie) mit Magnetrührer, Intensivkühler und Septum wird eine Suspension aus 0,68 g (17 mmol; 2 äq.) NaOH gepulvert und 23 ml 1,3-Bis-trifluormethylbenzol (BTFMB) hergestellt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 10 g (8,5 mmol) perfluoriertem Polyetheralkohol (Formel B) (1,00 äq.) in 7 ml 1,3-Bis-trifluormethylbenzol (BTFMB) hinzu gegeben.

20 Dieses Reaktionsgemisch wird für 6 h bei 70 °C weiter gerührt. Nach den 6 h werden 10,3 g (85 mmol; 10 äq.) Allylbromid langsam aber stetig über das Septum per Spritze hinzu gegeben. Hierbei verändert sich die Reaktionsmischung in eine weißliche trübe Suspension. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch für 70 h bei 70 °C weiter gerührt.

25

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und anschließend mit 80 ml Salzsäure c(HCl) = 1 mol/l (1 N) versetzt und für 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird die Emulsion in einen Scheidetrichter überführt und mit 20 ml Perfluoro-2-methylpentane (PFMP) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und erneut mit 30 ml Salzsäure c(HCl) = 1 mol/l (1 N) nach gewaschen.

30

Anschließend wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer komplett entfernt und der Rückstand (Flüssigkeit) mittels NMR untersucht. H-NMR in Perfluorhexan gegen Aceton-Kapillare: sehr leicht verunreinigt

5 **Beispiel 1-B: Synthese der Verbindung der Formel (A)**

Hydrosilylierung des Perfluorpolyether-Allylethers (Formel C):

10 In einem trockenem 100 ml Dreihalsrundkolben (angeschlossen an eine Inertgaslinie) mit Magnetrührer, Intensivkühler und Septum werden 4 g (~3,3 mmol) perfluorierter Perfluorpolyether-Allylether (Formel D) (1,00 äq.) in 30 ml 1,3-Bistrifluormethylbenzol (BTFMB) gelöst und mit einer Lösung aus 135 mg (2 Gew.% Pt; entsprechend 0,3 mol% Pt bezogen auf den Polyether (1,00 äq.)) Pt-1,3-Divinyltetrametyldisiloxan Komplex 2% Pt in Xylol in 4 ml 1,3-Bistrifluormethylbenzol (BTFMB) versetzt und unter Rühren auf 50 °C gebracht.

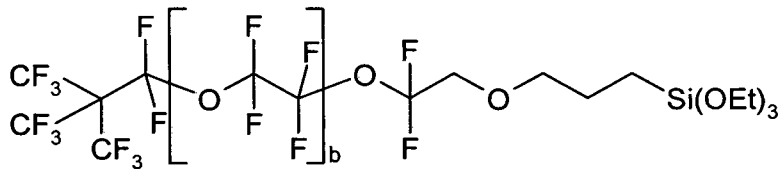
15 Anschließend wird in 3 ca. gleichen Portionen 4,5 g (33 mmol; 10 äq..) Trichlorsilan hinzu dosiert, wobei zwischen den Zugaben jeweils eine Stunde liegt. Nach den nun 3 Stunden wird das Lösungsmittel direkt aus der Reaktion durch Umbau der Apparatur heraus destilliert und der Rückstand in 30 ml Orthoameisensäuretrimethylester wasserfrei
20 aufgenommen und unter Rühren mit 0,5 ml Methanol wasserfrei versetzt und für 16 h bei 60 °C weiter gerührt. Nach den 16 h wurden weitere 0,5 ml Methanol wasserfrei hinzu gegeben und für weitere 3 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der Rückstand in 15 ml Perfluoro-2-methylpentane (PFMP) gelöst und etwas nachgerührt.
25 Anschließend wird die Lösung mittels Spritzenfilter (0,5 und 0,2 µm; Celluloseacetat) filtriert.

Anschließend wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer komplett entfernt und der Rückstand (Flüssigkeit) mittels NMR untersucht.

30 1H-NMR in Perfluorhexan gegen Aceton-Kapillare: sehr leicht verunreinigt

Beispiel 2: Synthese der Verbindung der Formel (D)

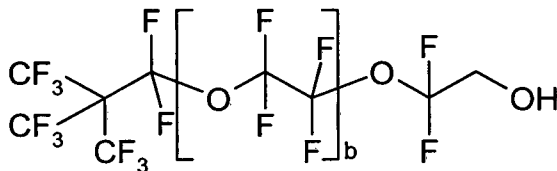
5



Formel (D) b=8

Analog zu Beispiel 1 wird die Verbindung der Formel (D) durch Allylierung des Perfluorpolyetheralkohols der Formel (E)

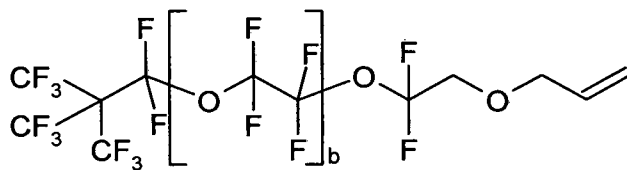
10



Formel (E) b=8

zu dem Perfluorpolyether-Allylether der (Formel F)

15



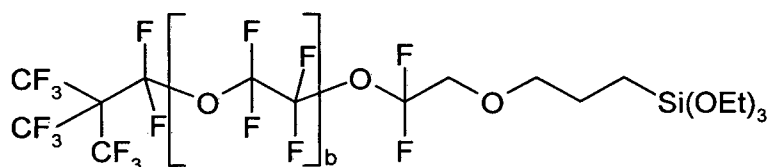
Formel (F) b=8

20

und anschließender Hydrosilylierung hergestellt.

Beispiel 3: Glasbeschichtung mit der Verbindung der Formel (D)

25



Formel (D) b=8

30

0,1 g Fluoriertes Polyetheralkoxysilan (Formel D), 0,8 g Tridecafluorooctyltriethoxysilan und 10 g Novec 7200 (Hydrofluorether) werden gemischt und dann mit einer Mischung aus 90 ml wasserfreiem Isopropanol und 0,25 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 10

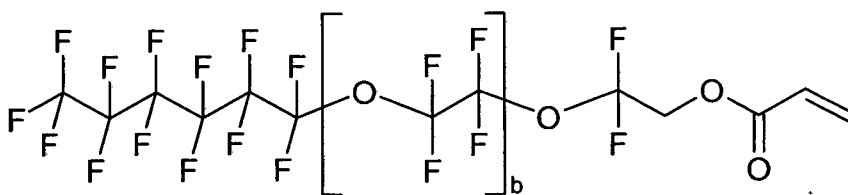
Minuten Rühren wird die Mischung dazu genutzt, vorher in der Laborspülmaschine gereinigte Floatglasplatten zu beschichten. Dazu wird ein fusselfreies Papiertuch mit der Beschichtungslösung befeuchtet und die Glasplatten damit so lange abgerieben, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Nach einer Lagerung von 24 h bei Raumtemperatur werden die Glasplatten mit Isopropanol abgewischt und anschließend der Kontaktwinkel vor und nach Abrasion mit einem handelsüblichen mineralischen Badreiniger geprüft.

- Als Referenz dient eine Beschichtungslösung, die 0,9 g Tridecafluorooctyltriethoxysilan und kein fluoriertes Polyetheralkoxysilan enthält.

Beobachtung:

- Die Glasplatten, welche mit der Beschichtungslösung, die das fluorierte Polyetheralkoxysilan enthält beschichtet sind, zeigen einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von 118 °, während die Referenzbeschichtung einen Kontaktwinkel von 105 ° aufweist. Die Oberfläche weist einen deutlichen „Slip“ auf und fühlt sich angenehmer an, als die Referenzbeschichtung.

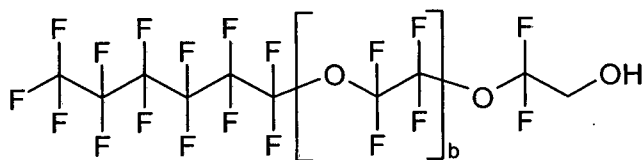
Beispiel 4: Synthese eines Perfluorpolyetheracrylats der Formel (G)



Formel (G)

b=10

In einem 50 ml Mehrhalsrundkolben werden 100 g (83 mmol) der Verbindung (H) ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{10}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) b=10



5

Formel (H)

b=10

10

in 250 ml 1,3-Bis-trifluoromethylbenzol unter Argon Atmosphäre gelöst und anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur mit 12,6 g (17,26 ml; 124,5 mmol; 1,5 äq.) Triethylamin zur Synthese (17,258 ml; 124,500 mmol) versetzt.

15

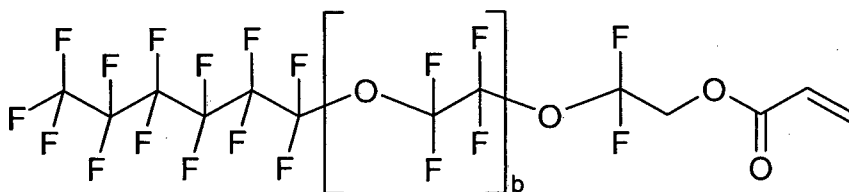
Anschließend wird die Reaktionslösung mit 9,39 g (8,45 ml; 99,6 mmol; 1,2 äq.) Acryloylchlorid (9,390 g; 99,600 mmol) versetzt. Es tritt ein Niederschlag von Triethylammoniumchlorid auf.

Diese Reaktionsmischung wird noch für 2,5 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend über einen Papierfilter abgesaugt. Es verbleiben 22,39 g hellgelbes, festes Nebenprodukt (maßgeblich Triethylammoniumchlorid) im Filter.

20

Nach der Filtration wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 60 °C eingeeengt und abschließend noch durch eine Kombination an von 5,0 µm und 0,2 µm Spritzenfilter filtriert. Es bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 89,06 g der Verbindung der Formel (G)

25



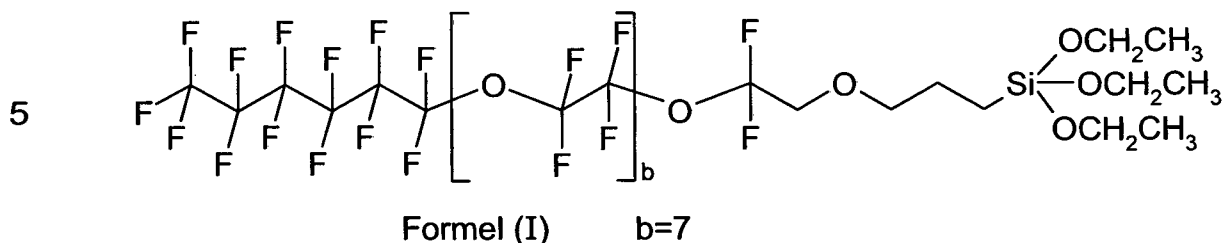
Formel (G)

b=10

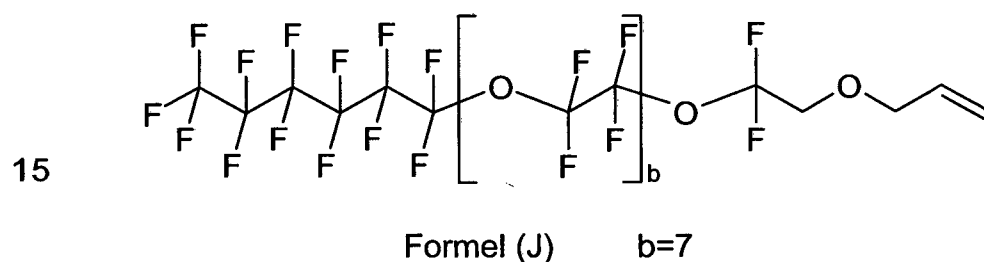
30

Analytik: ¹H-NMR = entspricht der Formel (E); Minimal verunreinigt; Restspuren an Lösungsmittel sind noch zu sehen

Beispiel 5: Synthese eines Perfluoralkylperfluorpolyether-alkoxysilans der Formel (I)



10 In einem trockenem 100 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührer, Intensivkühler und Septum werden 5,0 g (4 mmol, 1 äq.) der Verbindung der Formel (J),



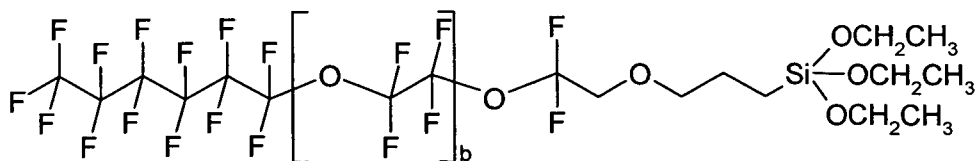
20 in 25 ml 1,3-Bistrifluormethylbenzol (BTfMB) vorgelegt und unter Rühren mit 0,5 ml Pt-1,3-Divinyltetrametyldisiloxan Komplex 2% Pt in Xylol versetzt.

Anschließend werden 2,055 g (12,5 mmol) Triethoxysilan (0,411 g; 2,500 mmol) hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung beginnt sehr leicht zu schäumen und wird bei Raumtemperatur für 24 h weiter gerührt.

25 Nach 24 h wird das gesamte Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 60 °C eingeeengt. Zurück bleibt eine leicht trübe, hell-gelbe Flüssigkeit, welche zentrifugiert und anschließend mittels 0,2 µm Spritzenfilter filtriert wird. Zurück bleibt eine klare, schwach hell-gelbe Flüssigkeit, welche mittels ¹H-NMR untersucht wird.

30 Ausbeute: 3,8 g einer klaren, schwach hell-gelben Flüssigkeit.

Analytik: ¹H-NMR in Perfluorhexan gegen Aceton-Kapillare: entspricht

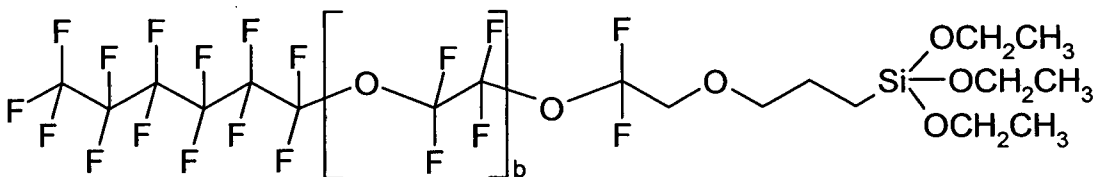


5

Formel (I) $b=7$

Beispiel 6: Synthese eines Perfluoralkylperfluorpolyether-alkoxysilans der Formel (K)

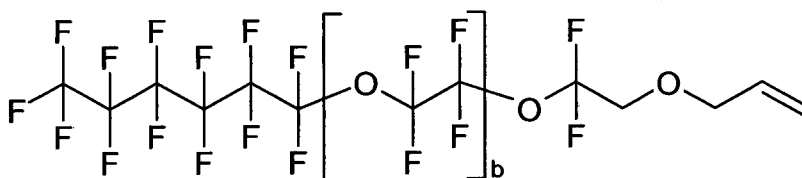
10

Formel (K) $b = 10$

15

In einem trockenem 100 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührer werden 4,0 g (2,58 mmol) der Verbindung der Formel (L)

20

Formel (L) $b = 10$

25

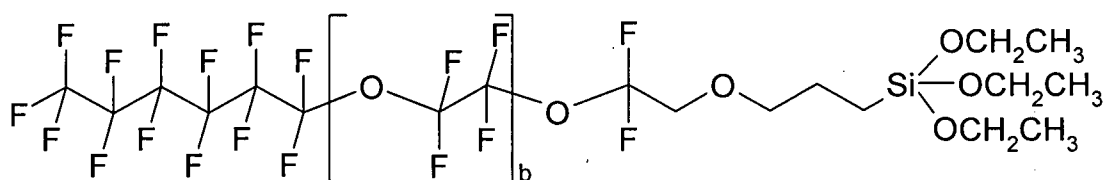
in 5 ml 1,3-Bistrifluormethylbenzol (BTFMB) vorgelegt und unter Rühren mit 0,5 ml Pt-1,3-Divinyltetrametyldisiloxan Komplex 2% Pt in Xylol versetzt. Anschließend werden 1,315 g (8 mmol) Triethoxysilan (0,411 g; 2,500 mmol) hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung beginnt sehr leicht zu schäumen und wird bei Raumtemperatur für 36 h gerührt.

30

Nach 36 h wird das gesamte Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 60 °C eingeeengt. Zurück bleibt eine leicht trübe, hell-gelbe Flüssigkeit mit brauner zweiter Phase, welche zentrifugiert und anschließend noch mittels 0,2 µm Spritzenfilter filtriert wird. Zurück bleibt eine klare, schwach hell-gelbe Flüssigkeit, welche noch mittels 1H-NMR untersucht wird.

Ausbeute: 4,47 g einer klaren, schwach hell-gelben Flüssigkeit.

Analytik: 1H-NMR gegen Aceton-Kapillare: Entspricht



Formel (K)

$b = 10$

Patentansprüche

1. Verbindungen enthaltend mehr als 14, bevorzugt mehr als 19, vollfluorierte C-Atome und die folgenden Struktureinheiten:
- 5 a) mindestens eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mindestens 5, bevorzugt linear aufeinander folgenden, -CF₂-Gruppen und/oder mindestens 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen,
- 10 b) ggf. eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte, Heteroatome, bevorzugt O, N und/oder S, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit,
- c) eine Verbindungsgruppe, die mindestens eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte, ggf. Heteroatome, bevorzugt O-, S-, N- und/oder F-Atome, enthaltende
- 15 Kohlenwasserstoff-Einheit und/oder mindestens eine, ggf. Heteroatome enthaltende, Siliconeinheit in beliebiger Reihenfolge enthält,
- und
- d) mindestens eine reaktive Gruppe.
- 20
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (I) entsprechen
- $$R_x-L-Y_y \quad (I)$$
- wobei
- 25 R für R_f-M_z steht, mit z = 0 oder 1,
- R_f für eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mindestens 5, bevorzugt linear aufeinander folgenden, -CF₂-Gruppen und/oder mindestens 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen steht,
- 30 M für eine fluorierte, bevorzugt perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte, O-, S- und/oder N-Atome, bevorzugt O-Atome, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit steht,

L für eine Verbindungsgruppe steht, die mindestens eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte, ggf. Heteroatome, bevorzugt O-, S-, N- und/oder F-Atome, enthaltende Kohlenwasserstoff-Einheit und/oder mindestens eine, ggf.

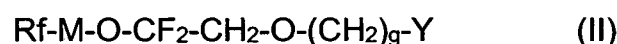
5 Heteroatome enthaltende, Siliconeinheit in beliebiger Reihenfolge enthält,

Y für eine reaktive Gruppe steht,

x und y unabhängig voneinander ≥ 1 sind und

10 die Verbindungen mehr als 14, bevorzugt mehr als 19 vollfluorierte C-Atome enthalten.

3. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (II) entsprechen



15 wobei

Rf für eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2, bevorzugt 3, CF₃-Gruppen und 4 bis 6 perfluorierten C-Atomen oder eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit mehr als 19, bevorzugt 20 bis 100, perfluorierten C-Atomen steht,

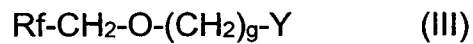
20 M eine oder mehrere der folgenden Gruppen in beliebiger Reihenfolge umfasst: (-O-CF₂-CF₂)_b, (-O-CF₂-CF₂-CF₂)_d, (-O-CF(CF₃)-CF₂)_e, und/oder (-O-CF₂-CF(CF₃)_f, wobei b und d-f unabhängig voneinander gleich 0-50, insbesondere 0-40, sind, g = 0-6, bevorzugt 2-4, ist

25 und

Y für eine reaktive Gruppe, bevorzugt eine ethylenisch ungesättigte Gruppe oder eine reaktive siliziumfunktionelle Gruppen, insbesondere eine Alkoxysilangruppe, eine Acrylatgruppe oder Methacrylatgruppe, steht.

30

4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (III) entsprechen



wobei

R_f für eine perfluorierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit ≥ 19 C-Atomen, bevorzugt mit mindestens 20 C-Atomen, steht,

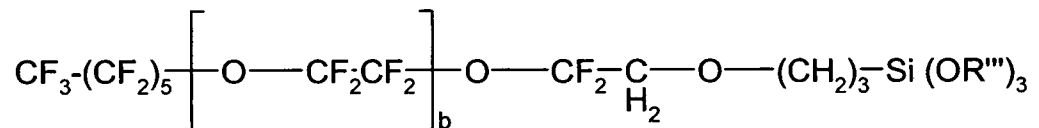
$g = 0-6$, bevorzugt 2-4, ist

und

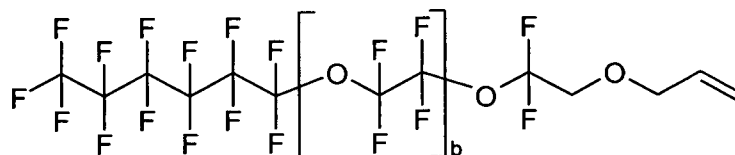
Y für eine reaktive Gruppe, bevorzugte eine ethylenisch ungesättigte Gruppe oder eine reaktive siliziumfunktionelle Gruppen,

insbesondere eine Alkoxysilangruppe, eine Acrylatgruppe oder Methacrylatgruppe, steht.

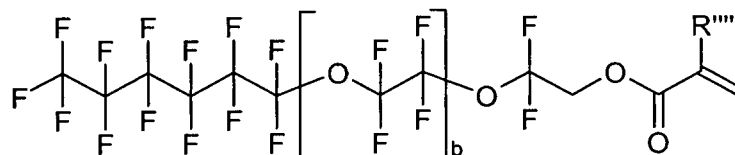
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (IV), (IV-A), (IV-B), (V), (V-A), (V-B), (VI) oder (VII) entsprechen



(IV)

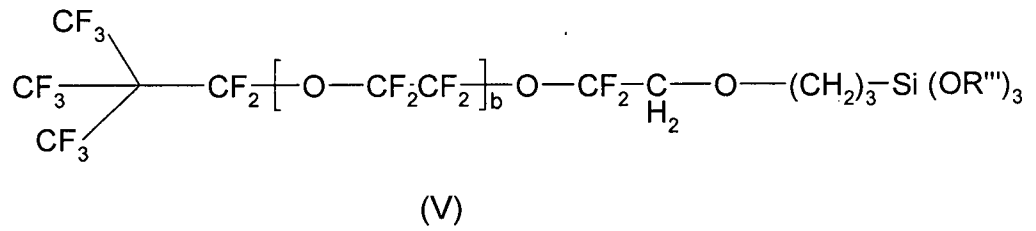


(IV-A)

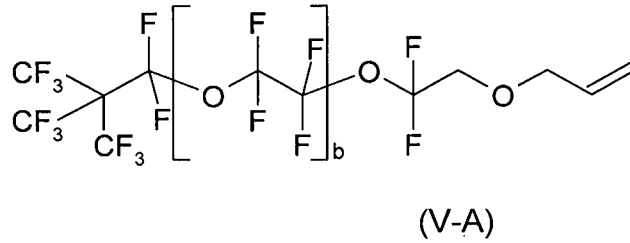


(IV-B)

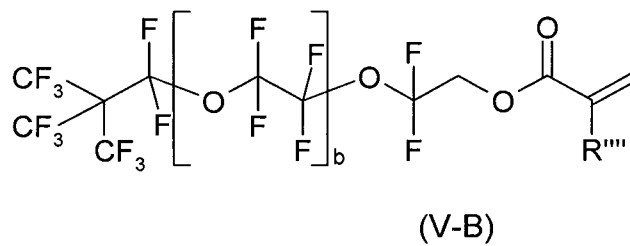
- 54 -



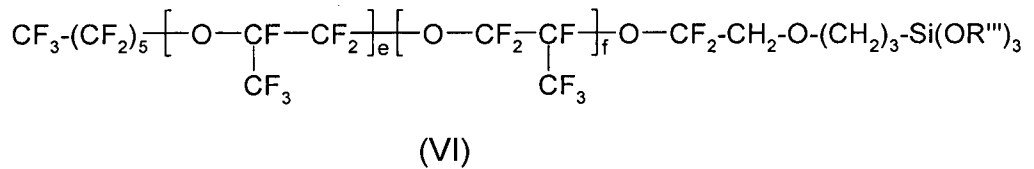
5



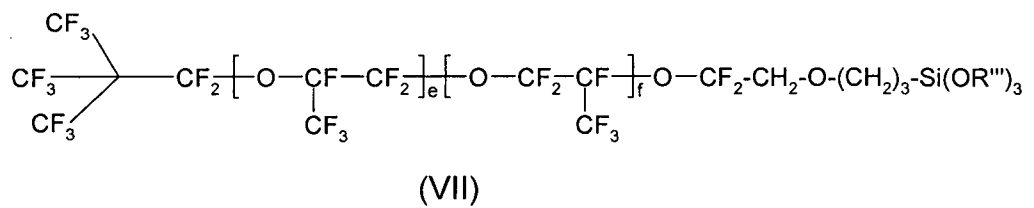
10



15



20



25

wobei

R''' = Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl,

30

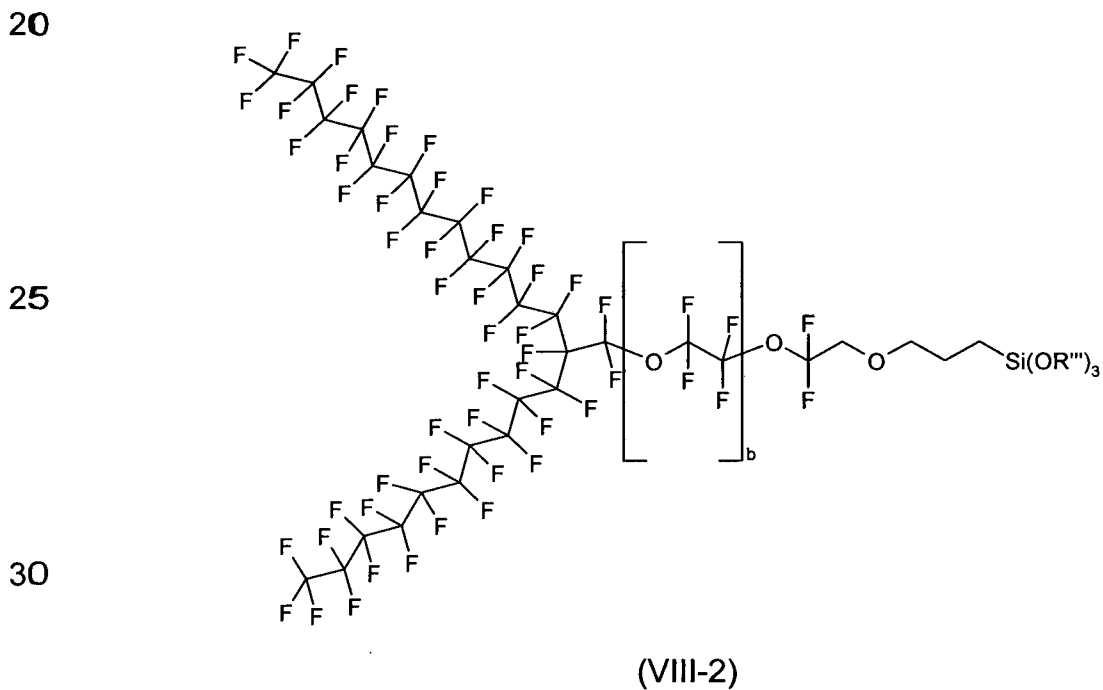
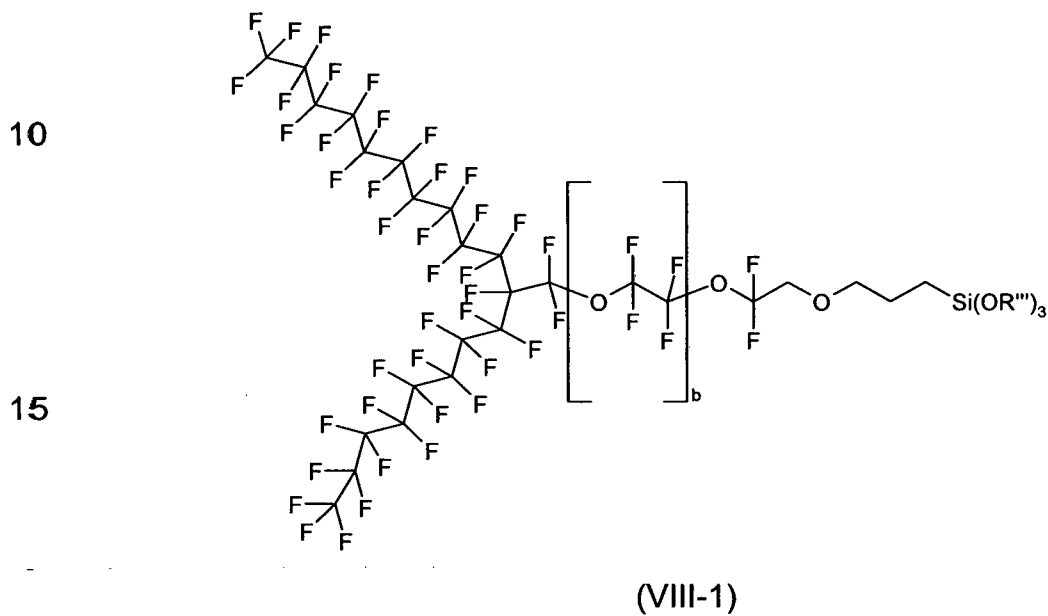
R'''' = H oder Alkyl, bevorzugt Methyl,

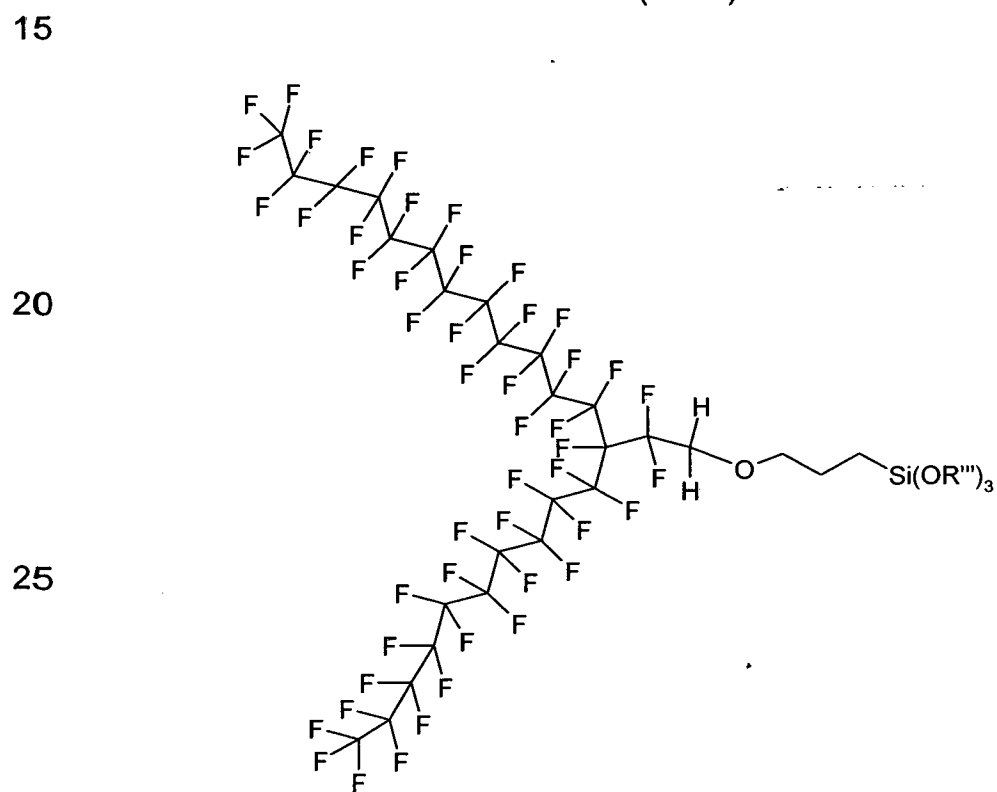
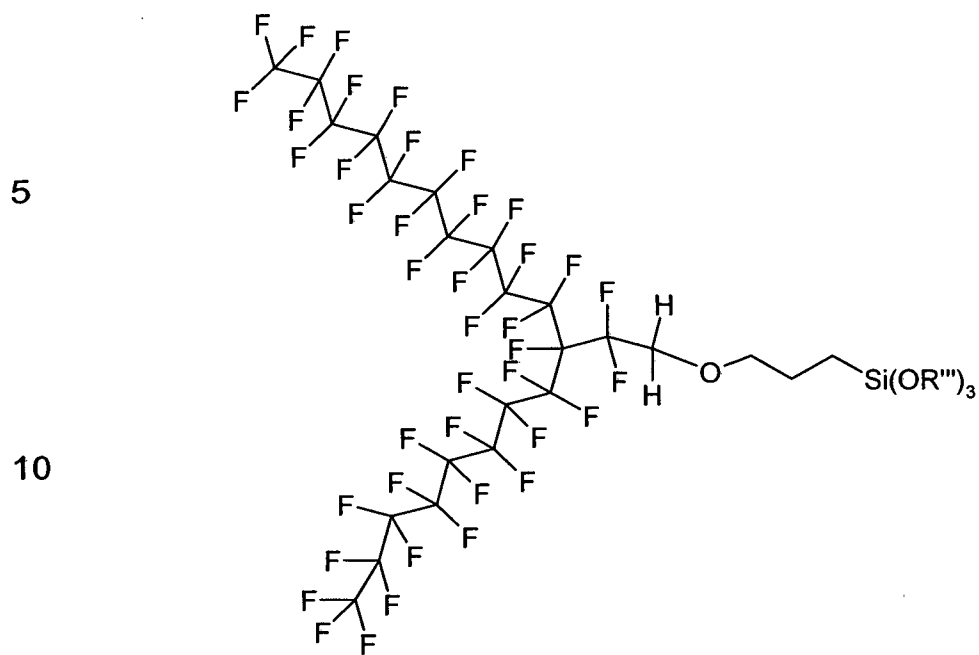
b gleich 6-50, bevorzugt 6-40 ist,

e und f unabhängig voneinander 0-50 sind und

e und f unabhängig voneinander 0-50 sind und bevorzugt $e + f = 5-50$.

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (IV), (IV-A), (IV-B), (V), (V-A), (V-B), (VI) oder (VII) entsprechen





30

wobei R''' gleich Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl ist, und

b gleich 0-50, bevorzugt 1-40, ist.

- 5 7. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Beschichtungen, Formulierungen, Oberflächenmodifikatoren, Lacken, Imprägnierungen, Polymerisationsreaktionen und/oder Werkstoffen.
- 10 8. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von funktionellen Überzügen und/oder Oberflächenmodifikationen, insbesondere von schmutzabweisenden oder leicht zu reinigenden Beschichtungen.
- 15 9. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Hydrophobiermittel, Tensid, Co-monomer, Grenzflächenvermittler, Gleitmittel, Viskositätsminderer, Schaumstabilisator, Emulgator, antimikrobieller Wirkstoff, zur Verbesserung der Haptik, zur Brechungsindexsenkung, zur Verringerung der Oberflächenenergie, der Reibung, der Schutzaufnahme oder der Haftung, und/oder zur Verbesserung der
- 20 Reinigbarkeit, der Benetzbarkeit, der Ölabweisung.
- 25 10. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Beschichtungen auf Glas, (glasierter) Keramik, Emaille, Metallen, Kunststoffen, Elastomeren, Naturstoffen oder Textilien.
- 30 11. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von bzw. in:
- Antifingerprint Beschichtungen, insbesondere für Displays,
 - Brillenglas-Beschichtungen,
 - leicht zu reinigenden Beschichtungen auf Glas, Kunststoffen und/oder Sanitärkeramik,

- 5
- Textilhydrophobierungen,
 - konventionellen Lacken und Sol-Gel Lacken,
 - Kunststoffen
 - Korrosionsschutzbeschichtungen,
 - Kratzschutzbeschichtungen
 - Trockenschmiermitteln,
 - Membranen zur Wasserabweisung und/oder Sauerstoffabtrennung,
 - Wachsen,
 - Antireflexbeschichtungen,
 - 10 - optischen Schichtaufbauten.

12. Verwendung mindestens einer Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als vorreagierte (oligomere) Formulierungen bzw. als Reaktionsprodukt mit anderen Stoffen zur Herstellung von funktionellen Überzügen und Oberflächenmodifikationen.

15

13. Verwendung mindestens einer Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 im Gemisch mit mindestens einer anderen fluorierten und/oder nicht fluorierten, bevorzugt reaktiven, Verbindungen, insbesondere mindestens einer weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C-Atomen, und/oder mindestens einer weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen und/oder bevorzugt keine fluorierte Verbindung mit 7-19 perfluorierten C-Atomen.

20

25

14. Mittel, bevorzugt Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 und optional einen für den jeweiligen Verwendungszweck geeigneten Träger sowie ggf. Additive und/oder weitere spezifische Aktivstoffe.

30

- 5 15. Mittel gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere fluorierte und/oder nicht fluorierte, bevorzugt reaktive, Verbindung, insbesondere mindestens eine weitere teilfluorierte oder perfluorierte reaktive Verbindung mit mindestens 20 perfluorierten C-Atomen und/oder mindestens einer weiteren teilfluorierten oder perfluorierten reaktiven Verbindung mit weniger als 7 perfluorierten C-Atomen und/oder bevorzugt keine fluorierte Verbindung mit 7-19 perfluorierten C-Atomen.
- 10 16. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine der Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 ausschließlich oder zusätzlich als vorreagiertes, ggf. oligomeres oder polymeres, Reaktionsprodukt, ggf. mit weiteren fluorierten und/oder nicht
- 15 fluorierten, bevorzugt reaktiven, Verbindungen enthält.
- 20 17. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein, bevorzugt fluoriertes, Lösemittel, optional mindestens einen Katalysator und optional mindestens ein Additiv enthält.
- 25 18. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Mittel um Hydrophobiermittel zur Textilausrüstung oder Glasbehandlung handelt.
- 30 19. PVD Tablette oder Formulierung zum Sprühen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
20. Beschichtung hergestellt unter Verwendung mindestens einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

21. Beschichteter Gegenstand, dessen Beschichtung unter Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurde.

5

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/001357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C69/734 C07C43/12 C07C43/17
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 482 650 A (JANULIS EUGENE P [US] ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) column 47, line 30 - line 31; example 108 -----	1,2
X	JP 2004 039102 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 February 2004 (2004-02-05)	1-4,7-21
A	Ansprüche, zusammenfassung; compound 22 -----	5,6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2016

Date of mailing of the international search report

22/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fritz, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/001357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5482650	A	09-01-1996	CA 2205170 A1 23-05-1996
			CN 1166823 A 03-12-1997
			DE 69520224 D1 05-04-2001
			DE 69520224 T2 20-09-2001
			EP 0792255 A1 03-09-1997
			JP H10508845 A 02-09-1998
			US 5482650 A 09-01-1996
			WO 9615092 A1 23-05-1996

JP 2004039102	A	05-02-2004	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C69/734 C07C43/12 C07C43/17
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 482 650 A (JANULIS EUGENE P [US] ET AL) 9. Januar 1996 (1996-01-09) Spalte 47, Zeile 30 - Zeile 31; Beispiel 108	1,2
X	----- JP 2004 039102 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5. Februar 2004 (2004-02-05)	1-4,7-21
A	Ansprüche, zusammenfassung; Verbindung 22 -----	5,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fritz, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/001357

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5482650	A	09-01-1996	CA 2205170 A1 23-05-1996
			CN 1166823 A 03-12-1997
			DE 69520224 D1 05-04-2001
			DE 69520224 T2 20-09-2001
			EP 0792255 A1 03-09-1997
			JP H10508845 A 02-09-1998
			US 5482650 A 09-01-1996
			WO 9615092 A1 23-05-1996

JP 2004039102	A	05-02-2004	KEINE
