



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 321 537**

(51) Int. Cl.:

**C08F 220/24** (2006.01)

**C08L 33/00** (2006.01)

**C08K 5/06** (2006.01)

**C08K 5/101** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05855894 .1**

(96) Fecha de presentación : **28.12.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1833862**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

(54) Título: **Composiciones que contienen productos fluoroquímicos fotosensibles y usos de las mismas.**

(30) Prioridad: **29.12.2004 US 640260 P**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2009**

(72) Inventor/es: **Liu, Junkang J.;**  
**Moore, George G. I. y**  
**Pellerite, Mark J.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2009**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones que contienen productos fluoroquímicos fotosensibles y usos de las mismas.

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen un polímero fluoroquímico fotosensible y sus usos.

Se han usado acrilatos fluoroquímicos para la protección de superficies. Por ejemplo, se han usado poliacrilatos fluoroquímicos como revestimientos anti-grafitis o de limpieza fácil para señales o pantallas y revestimientos anti-adherentes para uso en papeles antiadherentes usados para proteger las cintas adhesivas sensibles a la presión de su capacidad auto-adhesiva. Tales revestimientos también incluían típicamente cargas inorgánicas para mejorar la resistencia a la abrasión de los revestimientos.

10 Los ejemplos de acrilatos fluoroquímicos que se han usado en tales aplicaciones incluyen aquellos derivados de poli(óxido de hexafluoropropileno), poli(óxido de difluorometileno-co-óxido de tetrafluoroetileno) y acrilato de N-15 metil perfluorobutanosulfonamidoetilo.

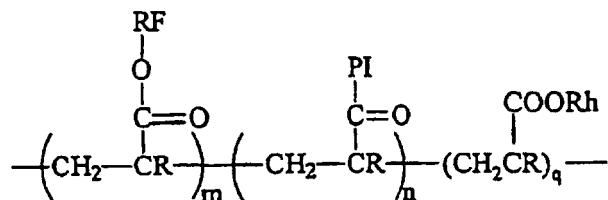
15 Algunos de los acrilatos fluoroquímicos que se han usado para la protección de superficies tienen una pobre adhesión al sustrato, su curación es incompleta y son incompatibles con los reticuladores convencionales. Otros son eficaces para sus fines pretendidos, pero son caros de fabricar o difíciles de usar en un proceso de fabricación de 20 revestimientos.

En una realización, la invención proporciona una composición fluoroquímica que comprende una mezcla de:

(A) copolímero fluoroquímico seleccionado de la fórmula:

25

30



35

en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula: R<sub>f</sub>- W-, en el que R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolíster y W es un 40 grupo enlazante divalente;

40

PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

45

R es H, CH<sub>3</sub> o F;

45

Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado

50

grupos que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono, todos conteniendo opcionalmente átomos de O o N encadenados;

m es al menos 2;

55

n es al menos 1;

55

q es cero o mayor; y

(B) un hidrofluoroeter.

60

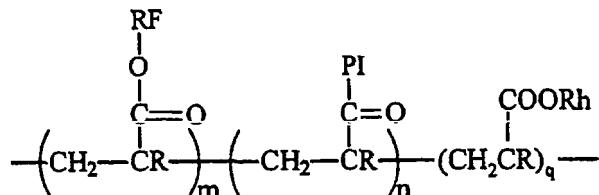
En otra realización, la invención proporciona un artículo que comprende: un sustrato polimérico; y una composición fluoroquímica sobre una superficie del sustrato en el que la composición fluoroquímica comprende el compuesto fluoroquímico que tiene la fórmula anterior.

65

En otra realización, la invención proporciona la composición del copolímero fluoroquímico que comprende:

# ES 2 321 537 T3

un compuesto fluoroquímico seleccionado de la fórmula:



en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula: R<sub>f</sub>- W-, en el que R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolieter y W es un grupo enlazante divalente;

15

PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

20 R es H, CH<sub>3</sub> o F;

Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono;

25 m es al menos 2;

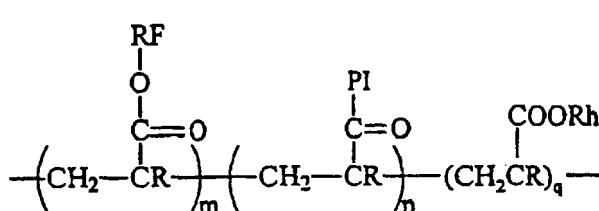
n es al menos 1;

30 q es cero o mayor.

Esta invención describe una clase de copolímeros acrílicos fluoroquímicos que llevan grupos colgantes que comprenden restos de benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida que pueden generar radicales libres bajo la irradiación con fuentes de luz ultravioleta. Estos copolímeros son útiles para la generación de revestimientos unidos por enlaces fluoroquímicos en una variedad de sustratos, particularmente películas poliméricas.

35 La invención también incluye un método para uso de estos materiales y la generación de artículos revestidos.

Específicamente, la invención se refiere a composiciones, artículos y métodos que contienen o usan los compuestos fluoroquímicos seleccionados de la fórmula I:



50 en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula: R<sub>f</sub>- W-, en el que R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolieter y W es un grupo enlazante divalente;

PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

55 R es H, CH<sub>3</sub> o F; y

Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y todos conteniendo opcionalmente átomos de O o N encadenados;

m es al menos 2;

65 n es al menos 1; y

q es cero o mayor.

## ES 2 321 537 T3

El grupo perfluorado R<sub>f</sub> puede ser lineal, ramificado o cíclico o sus combinaciones. Si R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolíster, tiene al menos dos heteroátomos de oxígeno encadenados. De modo ilustrativo, los perfluoropolísteres incluyen, pero no están limitados a, aquellos que tienen unidades de repetición perfluoradas seleccionadas a partir del grupo de -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>)<sub>-</sub>, -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>-</sub>, -(CF(X))<sub>-</sub>, -(CF(X)O)<sub>-</sub>, -(CF(X)C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>-</sub>, -(C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>CF(X)O)<sub>-</sub>, -(CF<sub>2</sub>CF(X)O)<sub>-</sub> o sus combinaciones. En estas unidades de repetición, p es típicamente un número entero de 1 a 10. En algunas realizaciones, p es un número entero de 1 a 8, de 1 a 6, de 1 a 4 o de 1 a 3.

El grupo X es un grupo perfluoroalquilo, grupo perfluoroéter, perfluoropolíster o un grupo perfluoroalcoxi, todos los cuales pueden ser lineales, ramificados o cílicos. El grupo X típicamente no tiene más de 12 átomos de carbono, no más de 10 átomos de carbono o no más de 9 átomos de carbono, no más de 4 átomos de carbono, no más de 3 átomos de carbono, no más de 2 átomos de carbono o no más de 1 átomo de carbono. En algunas realizaciones, el grupo X no tiene más de 4, no más de 3, no más de 2, no más de 1 o no tiene ningún átomo de oxígeno. En estas estructuras de perfluoropolíster, las diferentes unidades de repetición pueden ser distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena. R es deseablemente monovalente.

Los grupos perfluoroalquilos ilustrativos incluyen CF<sub>3</sub><sub>-</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>-</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub>, CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub> y (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub>. En los compuestos en los que R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolíster monovalente, los grupos terminales inertes pueden ser (C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>)<sub>-</sub>, (C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>O)<sub>-</sub>, (X'C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O)<sub>-</sub> o (X'C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>)<sub>-</sub> donde X' es hidrógeno, cloro o bromo y p es un número entero de 1 a 10. En algunas realizaciones de grupos perfluoropolíster monovalentes R<sub>f</sub>, el grupo terminal está perfluorado y p es un número entero de 1 a 10, de 1 a 8, de 1 a 6, de 1 a 4 o de 1 a 3. De forma ilustrativa, los grupos perfluoropolíster monovalentes R<sub>f</sub> incluyen C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>-</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub>, y CF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub><sub>-</sub> en el que n tiene un valor promedio de 0 a 50, de 1 a 50, de 3 a 30, de 3 a 15 o de 3 a 10. Particularmente útil es el grupo monovalente C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>-</sub>, denominado en este documento un grupo oligo(óxido de hexafluoropropileno) o HFPO, donde n tiene un valor promedio de aproximadamente 5 a 6.

Cuando se sintetizan, los compuestos que contienen el grupo perfluoropolíster de acuerdo con la Fórmula I pueden incluir una mezcla de grupos R<sub>f</sub>. La estructura promedio es la estructura promediada respecto a los componentes de la mezcla. Los valores de n en estas estructuras promedio pueden variar, siempre que el grupo perfluoropolíster tenga un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 400. Los compuestos de Fórmula I a menudo tienen un peso molecular (promedio en número) de 400 a 5000, de 800 a 4000 o de 1000 a 3000.

El grupo enlazante W entre el segmento de R<sub>f</sub> y el grupo final acrilo, metacrilo o fluoroacrilo (-OCOCR=CH<sub>2</sub> donde R es H, F o CH<sub>3</sub>) incluye un grupo divalente seleccionado a partir de un alquieno, aríleno, heteroalquieno o sus combinaciones y un grupo divalente opcional seleccionado a partir de carbonilo, carboniloxi, carbonilimino, sulfonamido o sus combinaciones. El grupo enlazante W puede no estar sustituido o puede estar sustituido con un alquilo, arilo, halo o sus combinaciones. El grupo W típicamente no tiene más de 30 átomos de carbono. En algunos compuestos, el grupo W no tiene más de 20 átomos de carbono, no tiene más de 10 átomos de carbono, no tiene más de 6 átomos de carbono, no tiene más de 4 átomos de carbono o no tiene más de 1 átomo de carbono. Por ejemplo, W puede ser un alquieno, un alquieno sustituido con un grupo arilo o un alquieno en combinación con un aríleno.

Los ejemplos de grupos W específicos incluyen, pero no están limitados a, grupos difuncionales: -C(O)NH(C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>-</sub>, -SO<sub>2</sub>NR(C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>-</sub>, -(C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>)<sub>-</sub>; -CH(R<sub>f</sub>)<sub>-</sub>; -CH<sub>2</sub>O(C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>-</sub>, -C(O)S(C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>-</sub>, y -CH<sub>2</sub>OC(O)N(R)(C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>-</sub>, en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y en el que k es de 2 a 25 y j es de 1 a 25.

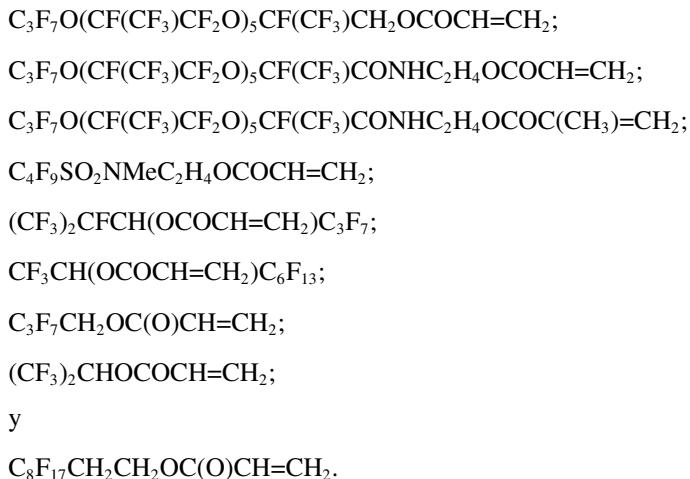
Los ejemplos de grupos enlazantes específicos (W) son -C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sub>-</sub>, -CH<sub>2</sub><sub>-</sub>, -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sub>-</sub> y -CH<sub>2</sub>OC(O)N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sub>-</sub>.

Los ejemplos de compuestos de acrilato de perfluoroalquilo usados para preparar los polímeros de Fórmula I incluyen C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, descritos por Savu *et al.* en la patente de EE.UU. N°. 6.664.354; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH(OCOCH=CH<sub>2</sub>)C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, descrito por Moore *et al.* en la patente de EE.UU. N°. 6.649.719; CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>, como se describe en Codding *et al.* en el *Journal of Polymer Science* 1953, **15**, 515; C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, como se describe en Fasick y Reynolds en la patente de EE.UU. N°. 3.282.905; C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCF=CH<sub>2</sub>, como se describe en Shimizu *et al.* en *Macromolecules* 1996, **29**, 156; y (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOCOCH=CH<sub>2</sub>, disponible en Aldrich Chemical.

Tales monómeros de acrilato de perfluoropolíster usados para preparar los polímeros de Fórmula I pueden ser sintetizados mediante técnicas conocidas tales como las descritas en las patentes de EE.UU. Nros. 3.553.179 y 3.544.537, así como la publicación de EE.UU. N°. 2004/0077775 A1, presentada el 23 de mayo de 2003, "Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith". Ejemplos de tres compuestos de monoacrilato de perfluoropolíster especialmente útiles son HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, y HFPO-CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> donde "HFPO" es como se define más arriba.

# ES 2 321 537 T3

Los monómeros de acrilato de perfluoropolíster- y perfluoroalquilo-sustituidos específicos usados en la síntesis de los polímeros de fórmula I son:



El fotoiniciador polimerizable usado para preparar los polímeros de la invención se caracteriza por tener un grupo vinilo polimerizable, tal como OCOCR=CH<sub>2</sub>, donde R es H o metilo, y un grupo UV absorbente, tal como benzofenona 25 o acetofenona o los derivados sustituidos. Como forma ilustrativa de esta clase están las 4-(acriloxi)benzofenona, 4-(acriloxi)acetofenona, 2-(acrilamido)acetofenona y 4-(acriloxietoxi)benzofenona, todas descritas por Kellen y Taylor en la patente de EE.UU. N°. 4.847.137 como reticuladores para adhesivos acrílicos. Otro iniciador UV copolimerizable 30 es el EBACRYL P36, disponible en UCB Chemicals, que tiene la fórmula 2-[4-CIC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>.

Los acrilatos de alquilo inferior opcionalmente útiles en la preparación de los polímeros de la invención incluyen 35 acrilatos de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y metacrilatos, que pueden contener además átomos de O o N catenarios. De forma ilustrativa en tales acrilatos de alquilo inferior están acrilato de butilo, metacrilato de dimetilaminooctilo y acrilato de etoxietilo. Tales acrilatos de alquilo pueden ser añadidos opcionalmente en pequeñas cantidades, por ejemplo, 5 por ciento en peso o menos, a la composición fluoroquímica predominantemente.

Los polímeros de la invención están convenientemente hechos por iniciación térmica de polimerización radical de 40 las mezclas de monómero en solución, aunque también podrían prepararse mediante técnicas de emulsión o suspensión. Las composiciones útiles contienen predominantemente el fluoromonómero (generalmente entre 85 y 99% en peso en una base total de sólidos, 1-5% en peso (sólidos total) del monómero fotoiniciador, y, si está presente, hasta 10% en peso (sólidos total) del monómero de acrilato de alquilo). Los valores permitidos de relaciones en relación 45 a los subíndices m, n y q en la Fórmula I son de tal modo que sean consistentes con los tantos por ciento en peso anteriormente mencionados de los diversos comonómeros.

De modo ilustrativo, los iniciadores térmicos incluyen compuestos “azo” tal como el iniciador térmico VAZO 67 45 disponible en DuPont, Wilmington, DE, y compuestos “peroxi” tal como el persulfato de amonio.

La elección de disolventes para la polimerización está determinada por la solubilidad de los monómeros y polímeros resultantes. Para los monómeros tales como C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub> y acriloxibenzofenona, pueden 50 usarse disolventes orgánicos convencionales tales como acetato de etilo y metil-isobutil-cetona. Para monómeros más altamente fluorados tales como acrilatos de perfluoropolíster, se necesita un disolvente más altamente fluorado tal como un clorofluorocarbono o un hidrofluoroeter (HFE). En algunos casos, se ha encontrado útil una mezcla de un HFE y un disolvente orgánico tal como acetato de etilo para llevar el acrilato de perfluoropolíster y el fotoiniciador polimerizable en la misma fase del disolvente. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas moderadas y tiempos, 55 por ejemplo para reacciones de disolución a 55-65°C y 18-48 horas.

La solución del producto polímero puede ser diluida además con un disolvente tal como un HFE, usualmente a una concentración de 0,2 a 2% en peso, y revestida o pulverizada sobre un sustrato que contiene enlaces C-H alifáticos, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno cebado con amina, policarbonato, trimetilolpropanotriacrilato (TMPTA) y revestimientos duros basados en tetraacrilato de pentaeritritol (PETA) tales como los descritos por Bilkadi y May *et al.* en la patente de EE.UU. N°. 5.667.050, polipropileno biaxialmente orientado, nylons, policaprolactona, poli(metacrilato de metilo), bisfenol A policarbonato, polipropileno, poliestireno o celulosa triacetato.

Los hidrofluoroeteres (HFE) adecuados para uso como disolvente en la preparación y en composiciones de 60 revestimientos de la invención son generalmente compuestos de baja polaridad química que contienen en cantidades mínimas carbono, fluoro, hidrógeno y átomos de oxígeno catenarios (es decir, en cadena). Los HFE pueden contener opcionalmente otros heteroátomos catenarios, tales como nitrógeno y azufre. Los HFE tienen estructuras molecula- 65

# ES 2 321 537 T3

res que pueden ser lineal, ramificada o cíclica o una de sus combinaciones (tal como alquilcicloalifáticas), y están preferiblemente libres de insaturación etilénica, teniendo un total de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Tales HFE son conocidos y son fácilmente asequibles, tanto como compuestos esencialmente puros como en forma de mezclas. En una realización, los hidrofluoroeteres pueden tener un punto de ebullición en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 275°C, y en otras realizaciones, de aproximadamente 50°C a 5

aproximadamente 200°C, y en otras realizaciones, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C.

Aunque se describen una amplia variedad de compuestos HFE en Flynn *et al.* en la patente de EE.UU. Nº. 6.380.149, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> (disponible como el disolvente "HFE-7100" de la compañía 3 M, St. Paul, MN) y C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 10 (disponible como el disolvente "HFE-7200" de la compañía 3 M) o sus combinaciones, son útiles por sus propiedades disolventes, puntos de ebullición y disponibilidad comercial.

Los HFE generalmente no alteran la apariencia de la superficie de los sustratos poliméricos que revisten con los polímeros de esta invención. La superficie revestida de polímero/HFE se deja secar y luego se somete a irradiación 15 UV, tal como en un fotoprocésador modelo MC-6RQN comercialmente disponible en Fusion UV Systems Inc., Gaitersburg, MD. La irradiación puede hacerse bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o para algunos sustratos, bajo aire. El producto curado típicamente tiene un pequeño residuo de polímero no curado que puede dejarse o eliminarse por aclarado con disolventes o pasando una tela seca. La superficie tiene un revestimiento final del compuesto 20 fluoroquímico resistente a la abrasión, probado por des-humidificación de aceite y agua y por el fácil desprendimiento de la cinta adhesiva con una disminución mínima en los valores de re-adhesión.

## Ejemplos

25 Estos ejemplos tienen sólo meramente fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes, porcentajes, relaciones, etc., de los ejemplos y del resto de la memoria descriptiva están en peso, a menos que se indique otra cosa.

30

## TABLA DE ABREVIATURAS

BA	Acrilato de butilo, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub>	Sigma Aldrich, Milwaukee, WI
ABP	Acriloxibenzenona, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (O)COCH=CH <sub>2</sub>	Hecho como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.847.137
HFPO-7-DHA	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O(iC <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O) <sub>5</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub>	Preparado como se describe más abajo
HFPO-9-DHA	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O(CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub>	Preparado como se describe más abajo
HFPO-7-AEA	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O(CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC(O)CH=CH <sub>2</sub>	Preparado como se describe más abajo
HFPO-7-AEMA	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O(CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC(O)C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Preparado como se describe más abajo
HFIPA	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCOCH=CH <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
3-PFHA	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFCH(OCOCH=CH <sub>2</sub> )C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	Preparado como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 6.649.719
HFE	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Compañía 3M, St. Paul, MN
EtOAc	acetato de etilo; CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Sigma Aldrich

65

5	VAZO 67	NCC(Me)(Et)N=NC(Me)(Et)CN	Dupont, Wilmington, DE
10	FOEA	C <sub>n</sub> F <sub>(2n+1)</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub> n= 6,8,10; promedio 9,2 por RMN	Daikin
	MeFBSEA	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	Preparado como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 6.664.354, ejemplo 1

*Preparación de C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (HFPO-DHA)*

Una mezcla agitada de 30 g de NaBH<sub>4</sub> (Aldrich), 50 mL de HFE, y 400 mL de dimetoxietano seco fue tratada durante 6 horas con 1000 g de C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>, dando lugar a una exotermia, y la mezcla fue agitada a 50°C toda la noche. Después de enfriar, la mezcla fue tratada cautelosamente con primero 50 mL de MeOH y luego 75 mL de HCl al 5%, originándose una fuerte espumación con los primeros pocos mL de HCl. La adición de 300 mL de agua, la filtración de algún sólido blanco en la interfase, y la separación de la capa inferior dio 931 g de C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH. Una solución de 322 g de esto y 38,9 g de diisopropiletilamina (Aldrich) en 150 mL de HFE fue tratado gota a gota con 25,0 g de cloruro de acriloilo (Aldrich), formando un sólido blanco. Esto fue agitado toda la noche a 50°C, enfriado, tratado con 4 mL de agua, 5,0 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y 25 g de gel de sílice, esperando aproximadamente 2 horas entre cada adición. La mezcla fue filtrada y separada para dar 297,5 g de HFPO-5-DHA.

25 *Preparación de HFPO-7-DHA*

Este fue hecho esencialmente como antes, empezando con C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOMe, producido de la misma forma que el éster anterior.

30 *Preparación de C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub> (HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>)*

C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub> (HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub>), en el que puede prepararse un promedio de aproximadamente 5,8, con un peso molecular promedio de 1,211 g/mol, de acuerdo con el método publicado en la patente de EE.UU. Nº. 3.250.808 (Moore *et al.*), con purificación por destilación fraccionaria.

*Preparación de HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub> (HFPO-AEA)*

40 HFPO-C(O)OCH<sub>3</sub> (es decir, PM = 1211 g/mol, 50 g) fue colocado en un matraz de fondo redondo de 200 mL. El matraz fue purgado con nitrógeno y colocado en un baño de agua para mantener una temperatura de 50°C o menos. A este matraz fueron añadidos 3,0 g (0,045 mol) de 2-aminoetanol. La mezcla de reacción fue agitada durante aproximadamente 1 hora, después de cuyo tiempo un espectro de infrarrojos de la mezcla de reacción mostró la pérdida completa de la banda del éster de metilo a 1790 cm<sup>-1</sup> y la presencia del fuerte enlace de carbonilo de amida a 1710 cm<sup>-1</sup>. Fue añadido metil-t-butil-éter (MTBE, 200 mL) a la mezcla de reacción y la fase orgánica fue extraída dos veces con agua/HCl (aproximadamente 5%) para eliminar la amina no reaccionada y el metanol. La capa de MTBE fue secada con MgSO<sub>4</sub>. El MTBE fue eliminado bajo presión reducida para proporcionar un líquido claro y viscoso. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (<sup>1</sup>H) y la espectroscopía de infrarrojos (IR) confirmó la formación de HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (HFPO-AE-OH).

50 El producto anterior, HFPO-AE-OH (600 g) fue combinado con acetato de etilo (600 g) y trietilamina (57,9 g) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas que fue ajustado a un agitador mecánico, un condensador de refluxo, un embudo de adición, y un adaptador de conductos que fue conectado a una fuente de gas nitrógeno. La mezcla fue agitada bajo una atmósfera de nitrógeno y fue calentada a 40°C. Fue añadido gota a gota cloruro de acriloilo (51,75 g obtenido de Aldrich Chemical) al matraz a partir del embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla fue agitada a 40°C toda la noche. La mezcla entonces se dejó enfriar a temperatura ambiente, fue diluida con 300 mL de HCl 2N acuoso y fue transferida a un embudo separador. La capa acuosa fue eliminada y la capa de acetato de etilo fue extraída con otra porción de 300 mL de HCl 2N. La fase orgánica fue entonces extraída una vez con 5 por ciento en peso de NaHCO<sub>3</sub> acuoso separado, secada con MgSO<sub>4</sub> y filtrado. La eliminación de los componentes volátiles usando un evaporador rotario dio lugar a un producto de 596 g (93% de rendimiento). La RMN de protón (<sup>1</sup>H) y la espectroscopía de IR confirmó la formación de HFPO-AEA.

55 *Preparación de HFPO-AEMA*

60 Se hizo HFPO-C(O)N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> (HFPO-AEMA) mediante un procedimiento similar al descrito en la publicación de EE.UU. Nº. 2004-0077775, titulada “Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith”, presentada el 24 de mayo de 2002, para la síntesis de (HFPO)<sub>k</sub>-metacrilato, sustituyendo C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CP(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH con a=5,8, peso molecular 1344, para el C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH con a=9,5.

## ES 2 321 537 T3

## Ejemplos 1-2 y 4-14 y ejemplo comparativo C-3

Los polímeros fueron hechos cargando una botella con los monómeros y disolvente(s) indicados, en las cantidades indicadas en la Tabla 1 más abajo, con VAZO 67, purgando las botellas con nitrógeno durante aproximadamente 35 segundos, y luego calentado las botellas a 60°C en un baño de agua rotante durante aproximadamente 24 horas. Las cantidades de VAZO 67 usadas fueron como sigue: Ejemplo 1: 0,6 por ciento en peso; ejemplos 3-14: 0,3 por ciento en peso.

10

TABLA 1

Ejemplo	Fluoroacrilato/HC acrilato (g)	Fotoiniciador (g)	Disolvente(s) (g)
1	HFPO-9-DHA (4,95)	ABP (0,05)	HFE (20)
2	HFPO-9-DHA (4,80)	ABP (0,20)	HFE (20)
C -3	HFPO-9-DHA (10,0)	ABP (0,0)	HFE (20)/ EtOAc (5)
4	HFPO-9-DHA (10,0)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
5	HFPO-7-AEA (10,0)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
6	HFPO-7-AEMA (10,0)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
7	MeFBSEA (10,0)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
8	HFPO-7-DHA (9,7)/BA (0,5)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
9	HFPO-7-DHA (9,4)/BA (0,5)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
10	HFPO-7-AEA (9,7)/BA (0,2)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
11	HFPO-7-AEA (9,4)/BA (0,5)	ABP (0,10)	HFE (20)/ EtOAc (5)
12	HFIPA (5,0)	ABP (0,10)	EtOAc (20)
13	HFPO-7-DHA (5,0)	ABP (0,10)	HFE (15)/ EtOAc (5)
14	3-PFHA (5,0)	ABP (0,1)	EtOAc (20)

Los polímeros anteriores fueron revestidos con una barra Meyer Nº8 a una concentración entre 6 y 25% en una hoja de PET no cebada (comercialmente disponible en la compañía 3 M), y fueron irradiados en un fotoprocésador UV con lámpara de mercurio. Las películas resultantes fueron frotadas con papel para limpieza o fueron aclaradas con HFE para eliminar cualquier polímero no unido.

Un marcador de tinta fue aplicado a la capa de superficie con un lápiz comercialmente disponible bajo la marca comercial "Sanford Sharpie, marcador permanente Fine Point, No. 30001". Fueron hechas observaciones para determinar si el marcador de tinta se extendía cuando se aplicaba a la superficie (es decir, "sí" por la Tabla 2) o no se extendía (es decir, "no" por la Tabla 2).

55

60

65

## ES 2 321 537 T3

TABLA 2

Ejemplo	Tinta extendida-inicial	Tinta extendida después de quitar por frotación la marca de lápiz inicial
1	Sí	Sí
2	Sí	Sí
C -3	No	No
4	Sí	Sí
5	Sí	Sí, menos
6	Sí	Sí, menos
7	Sí	No
8	Sí	Sí
9	Sí	Sí
10	Sí	Sí, menos
11	Sí	Sí, menos
12	Sí	No
13	Sí	Sí
14	Sí	Sí, menos

35 Los ensayos subsiguientes con el ejemplo 4 mostraron una buena unión cuando se revistió a concentraciones de 2% y 0,2%, detectando un menor exceso de material a nivel del 0,2%.

40 La solución polimérica preparada por dilución del copolímero del ejemplo 1 fue aplicada a un sustrato de película PET de revestido duro comercialmente disponible obtenida de U.S.A. Kimoto Tech, Cedartown, GA bajo la marca comercial "N4D2A" (S-2). La película mate fue usada sin modificar. Para esta etapa de revestimiento, la solución fue aplicada a la película de revestimiento duro usando un procedimiento de revestimiento de troquel con medición y de precisión. Un medidor de flujo fue usado para monitorizar y ajustar el caudal de flujo del material a partir de un recipiente presurizado. El caudal fue ajustado cambiando la presión de aire dentro del recipiente sellado lo que fuerza a salir al líquido a través de un tubo, a través de un filtro, el medidor de flujo y luego a través del troquel. Una bomba de jeringuilla fue usada para medir la solución en el troquel. La solución fue diluida a una concentración de 2% de sólidos en peso como se indica más arriba y revestida sobre el revestimiento duro para alcanzar un espesor en seco nominal de 60 nm. El material fue secado en una estufa de flotación de aire convencional y luego fue enviado a través de una cámara UV que tiene menos de 50 ppm de oxígeno. La cámara UV fue equipada con un aspirador tipo H de 600 vatios de sistemas Fusion UV, Gaithersburg, MD, operando a potencia máxima.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

## ES 2 321 537 T3

Los parámetros de revestimiento y secado de la capa superficial fueron como sigue:

5	ancho del revestimiento:	4" (10 cm)
10	Velocidad de la hoja:	10 pies por minuto (0,051 m por min)
15	% de sólidos en solución:	2,0%
20	Bomba:	Bomba de jeringuilla de 60 cc
25	Caudal:	1,2 cc/min
30	Espesor de revestimiento en 4,1 micras húmedo:	
35	Espesor de revestimiento en 60 nm seco:	
40	Temps. de la estufa 65°C Zona 1 convencionales:	
45	65°C Zona 2	
50	Longitud de la estufa	10 pies (3 m)

Una muestra del revestimiento fue aclarada con HFE 7100 para eliminar el material de revestimiento no unido, luego fue analizada de acuerdo con el ensayo de extensión de tinta y fue encontrado que daba una deshumidificación de la tinta en gotas hemisféricas. El ensayo de tinta fue repetido después de someter el revestimiento a 250 y 500 pasadas en el ensayo de lana de acero bajo un peso de 1 kg. Fue observada una extensión de tinta invariable y sin arañazos después de 250 limpiados, y fue observada una extensión de tinta parcial y unos ligeros arañazos después de 500 pasadas, demostrando la durabilidad mecánica del revestimiento fluoroquímico. Fueron medidos los ángulos de contacto estático para agua/avance/retroceso sobre la muestra de revestimiento reciente después de aclarar y se encontró que tenían 116/121/106 grados.

### 40 *Ensayo de abrasión y resultados*

La resistencia a la abrasión de los revestimientos fue analizada con la hoja a través respecto a la dirección del revestimiento mediante el uso de un dispositivo mecánico capaz de hacer oscilar lana de acero sujetada a un puntero (por medio de una goma de plástico) a través de la superficie de la película. El puntero oscilaba con una anchura de pasada de 10 cm de ancho a una velocidad de 3,5 pasadas/segundo en el que una "pasada" se define como un recorrido simple de 10 cm. El puntero tenía una geometría cilíndrica plana con un diámetro de 6 mm. El dispositivo fue equipado con una plataforma en la que fueron colocados pesos para aumentar la fuerza ejercida por el puntero normal a la superficie de la película. La lana de acero fue obtenida de Rhodes-American, una división de Homax Products, Bellingham, WA bajo la marca comercial "#0000-Super-Fine" y fue usada como se recibió. Fue analizada una muestra simple para cada ejemplo, especificando el peso en gramos aplicados al puntero y el número de pasadas empleadas durante el análisis.

### Ejemplos 15-22

55 Los polímeros fueron hechos cargando una botella con los monómeros y disolvente(s) indicados, en las cantidades indicadas en la Tabla 1 más abajo, con VAZO 67, purgando las botellas con nitrógeno durante aproximadamente 35 segundos, y luego calentado las botellas a 60°C en un baño de agua rotante durante aproximadamente 24 horas, excepto para los ejemplos 20 y 22 que fueron realizados durante aproximadamente 48 horas. Las cantidades de VAZO 67 usadas fueron como sigue: ejemplos 15-18 0,080 g; ejemplos 19 - 22 0,030 g.

60

65

## ES 2 321 537 T3

TABLA 3

Ejemplo	Fluoroacrilato/HC acrilato (g)	Fotoiniciador (g)	Disolvente(s) (g)
15	FOEA (9,90)	ABP (0,10)	HFE (29,7)/ EtOAc (10,3)
16	FOEA (9,50)	ABP (1,80)	HFE (29,7)/ EtOAc (15,4)
17	MeFBSEA (9,90)	ABP (0,10)	HFE (29,7)/ EtOAc (10,3)
18	MeFBSEA (9,00)	ABP (1,58)	HFE (29,7)/ EtOAc (14,7)
19	HFPO-7-DHA (5,0)	ABP (0,05)	HFE (15,0)/ EtOAc (5,0)
8	HFPO-7-DHA (5,0)	ABP (0,05)	HFE (15,0)/ EtOAc (5,0)
21	HFPO-7-DHA (5,0)/BA (0,11)	ABP (0,05)	HFE (15,0)/ EtOAc (5,0)
22	HFPO-7-DHA (5,0)/BA (0,10)	ABP (0,05)	HFE (15,0)/ EtOAc (5,0)

Los compuestos de los ejemplos 15-22 fueron diluidos a sólidos al 2% en peso con HFE y revestidos usando una barra Meyer sobre 2 mil de hoja de PET no cebada (compañía 3 M) y fueron irradiados en un fotoprocésador UV con lámpara de H de 300 W de Fusion en una atmósfera de aire.

*Ángulo de contacto para el agua*

Los revestimientos fueron aclarados durante 1 minuto por agitación a mano en IPA antes de ser sometidos a la medición de los ángulos de contacto para el agua. Las mediciones fueron hechas usando agua desionizada filtrada a través de un sistema de filtración obtenido de la Corporación Millipore (Billerica, MA), en un analizador de ángulos de contacto por video disponible con el número de producto VCA-2500XE de AST Products (Billerica, MA). Los valores publicados son los promedios de las mediciones en al menos tres gotas medidas en los lados derecho e izquierdo de las gotas, y se muestran en la Tabla 4. Los volúmenes de las gotas fueron 5  $\mu\text{L}$  para las mediciones estáticas y 1-3  $\mu\text{L}$  para las de avance y retroceso.

TABLA 4

*Ángulos de contacto para el agua*

Ejemplo	Estático ( $^{\circ}$ )	Avance ( $^{\circ}$ )	Retroceso ( $^{\circ}$ )
15	119	132	93
16	115	127	72
17	109	118	70
18	107	116	65
19	112	119	N/A
8	112	120	97
21	112	117	88
22	111	119	93
N/A significa que no se hicieron mediciones			

# ES 2 321 537 T3

## *Métodos de ensayo de antiadherencia y readhesión*

Este ensayo mide la efectividad de la composición antiadherente. El valor de antiadherencia es una medición cuantitativa de la fuerza necesaria para quitar una cinta adhesiva flexible de un sustrato revestido con la composición de prueba con un ángulo y velocidad de separación específicos. En los siguientes ejemplos, esta fuerza se expresa en g/pulgada. Después de dejar los revestimientos curados acondicionarse a temperatura ambiente y humedad relativa al 50% durante 24 horas, el ensayo antiadherencia fue llevado a cabo estrayendo una lámina de una tira de 2,54 cm por 20,32 cm del sustrato revestido (revestido por el lado superior) al estado de un analizador SP 2000 de deslizamiento/desprendimiento, disponible en I-Mass Instruments, Accord, MA, con cinta revestida doble. Una tira de 1,91 cm por 15,24 cm de una cinta de ensayo revestida de adhesivo sensible a la presión (PSA) fue bajada sobre el laminado así formado con un rollo de plástico de 2 kg. La fuerza promedio requerida para eliminar esta cinta a 180 grados y una velocidad de desprendimiento de 90 pulgadas/min (228,6 cm/minuto) se muestra en la Tabla 5. Tres muestras fueron medidas para cada ejemplo.

15      *Los ejemplos 15-18 exhibieron un comportamiento antiadherente de deslizado/pegado.*

La readhesión fue medida también adhiriendo la cinta recién desprendida a una placa de vidrio limpia y midiendo la resistencia al desprendimiento de la forma normal usando el instrumento de prueba de deslizamiento/desprendimiento SP-2000 indicado antes, haciendo otra vez el desprendimiento a 90 pulgadas/min (228,6 cm/min) y con un ángulo de desprendimiento de 180°. Las readhesiones se dan como porcentajes de la fuerza promedio requerida para retirar la muestra de un plato de vidrio limpio frente a la fuerza requerida para desprender una muestra de cinta control de un plato de vidrio limpio que no ha sido adherida al revestimiento antiadherente. El ejemplo comparativo C-1 es cinta 610 de 3 M, disponible en la compañía 3 M. Tres muestras fueron medidas para cada ejemplo.

25

TABLA 5

Ejemplo	Desprendimiento (@ 90 pulgadas/min (2,286 m/min); g/pulgadas [g/mm])	Readhesión (@ 90 pulgadas/min (2,286 m/min); oz/pulgadas [g/mm])
15	112,2 [4,42]	25,91 [28,92]
	89,3 [3,51]	21,72 [24,24]
	76,0 [2,99]	17,96 [20,04]
16	78,3 [3,08]	59,52 [66,43]
	63,7 [2,51]	59,76 [66,70]
	67,7 [2,66]	60,38 [67,39]
17	87,0 [3,42]	58,55 [65,35]
	93,0 [3,66]	58,26 [65,02]
	105,3 [4,14]	57,64 [64,33]
18	206,2 [8,12]	57,26 [63,91]
	120,5 [4,74]	58,92 [65,76]
	121,8 [4,79]	57,75 [64,46]
19	48,8 [1,92]	48,86 [54,53]
	43,1 [1,70]	43,28 [48,30]
	48,3 [1,90]	45,11 [50,35]
8	101,7 (0,102) [4,00 (0,0040)]	40,61 [45,32]
	74,9 [2,95]	36,7 [40,96]
	190,9 [7,51]	39,61 [44,21]
21	63,4 [2,50]	36,81 [41,08]
	87,6 [3,45]	38,86 [43,37]

## ES 2 321 537 T3

Ejemplo	Desprendimiento (@ 90 pulgadas/min (2,286 m/min); g/pulgadas [g/mm])	Readhesión (@ 90 pulgadas/min (2,286 m/min); oz/pulgadas [g/mm])
	74,2 [2,92]	39,6 (0,039) [44,20 (0,043)]
22	45,4 [1,79]	44,71 [49,90]
	46,7 [1,84]	44,46 [49,62]
	48,1 [1,89]	47,35 [52,85]
C -1	N/A	65,29 [72,87]
	N/A	64,68 [72,19]
	N/A	63,18 [70,51]

Será obvio para las personas con experiencia en la técnica que se pueden realizar modificaciones y alteraciones de la presente invención sin desviarse del espíritu y alcance de la misma. Esta invención no debe restringirse a las realizaciones que se establecen en esta aplicación con fines ilustrativos.

25

30

35

40

45

50

55

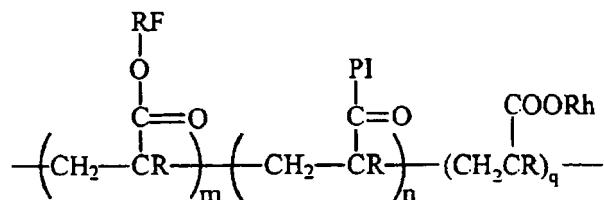
60

65

## REIVINDICACIONES

1. Una composición del copolímero fluoroquímico que comprende una mezcla de:

(A) un compuesto fluoroquímico que tiene la fórmula:



en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula:  $\text{R}_f\text{-W}$ , en el que  $\text{R}_f$  es un grupo perfluoropolíster y W es un grupo enlazante divalente;

20 PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

R es H,  $\text{CH}_3$  o F;

25 Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono;

30 m es al menos 2;

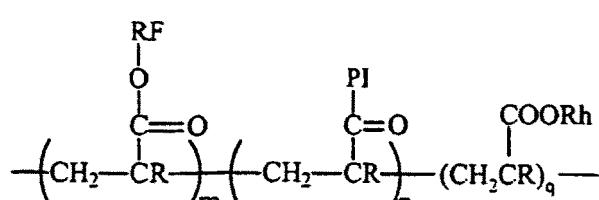
n es al menos 1; y

q es cero o mayor; y

35 (B) un hidrofluoroeter, acetato de etilo o una de sus combinaciones.

2. Una composición del copolímero fluoroquímico que comprende:

40 un compuesto fluoroquímico que tiene la fórmula:



en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula:  $\text{R}_f\text{-W}$ , en el que  $\text{R}_f$  es un grupo perfluoropolíster y W es un grupo enlazante divalente;

55 PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

R es H,  $\text{CH}_3$  o F;

60 Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono;

m es al menos 2;

65 n es al menos 1; y

q es cero o mayor.

# ES 2 321 537 T3

3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que R<sub>f</sub> es C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-, CF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>- o C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- en la que n tiene un valor promedio de 1 a 50.

4. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que RF es C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- o C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CONHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-.

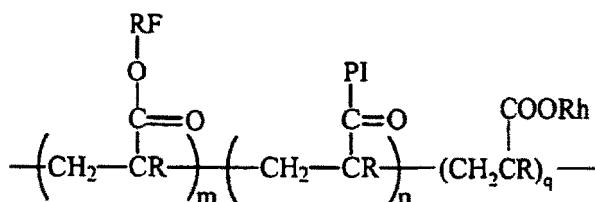
5. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que PI es C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el hidrofluoroeter es C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o una de sus combinaciones.

7. Un artículo que comprende:

un sustrato polimérico; y

una composición del copolímero fluoroquímico sobre una superficie del sustrato en la que la composición fluoroquímica comprende un compuesto fluoroquímico que tiene la fórmula:



en el que RF es un grupo fluorado que tiene la fórmula: R<sub>f</sub>- W-, en el que R<sub>f</sub> es un grupo perfluoropolíster y W es un grupo enlazante divalente;

PI es un resto orgánico colgante monovalente que comprende los grupos benzofenona, benzofenona sustituida, acetofenona o acetofenona sustituida;

R es H, CH<sub>3</sub> o F;

Rh es alquilo inferior seleccionado a partir del grupo que consiste en grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, grupos alquilo que contienen cicloalquilo que tienen de 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo que tienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono;

m es al menos 2;

n es al menos 1; y

q es cero o mayor.

8. El artículo de la reivindicación 7, en el que R<sub>f</sub> es C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-, CF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>- o C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- en el que n tiene un valor promedio de 1 a 50.

9. El artículo de la reivindicación 7, en el que RF es C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- o C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CONHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-.

10. El artículo de la reivindicación 7, en el que el sustrato polimérico se selecciona a partir del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno cebado con amina, policarbonato, polipropileno biaxialmente orientado, nylons, policaprolactona, poli(metacrilato de metilo), bisfenol A policarbonato, polipropileno, poliestireno, celulosa triacetato, y trimetilolpropanotriacrilato (TMPTA) y revestimientos duros basados en tetraacrilato de pentaeritritol (PETA).

11. Un método para preparar un artículo que comprende las etapas de:

proporcionar un sustrato;

revestir una superficie del sustrato con una composición del copolímero fluoroquímico de la reivindicación 1 ó 2;

y

exponer el sustrato revestido a radiación UV.