

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 418**

51 Int. Cl.:

D06M 14/20 (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)
D06M 14/18 (2006.01)
D21H 19/16 (2006.01)
D21H 23/44 (2006.01)
B29C 59/14 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.1998 E 10009211 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2275598**

54 Título: **Recubrimientos de superficies**

30 Prioridad:

14.06.1997 GB 9712338

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.03.2015

73 Titular/es:

**P2I LTD (100.0%)
of 9-12 North Central, 127 Olympic Avenue,
Milton Park
Abingdon Oxfordshire OX14 4SA, GB**

72 Inventor/es:

**BADYAL, JAS PAL SINGH;
COULSON, STEPHEN RICHARD;
WILLIS, COLIN ROBERT y
BREWER, STUART ANSON**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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).

ES 2 530 418 T3

DESCRIPCIÓN

Recubrimientos de superficies

La presente invención se refiere al recubrimiento de superficies, en particular a la producción de superficies repelentes al aceite y al agua, así como a artículos recubiertos obtenidos de ese modo.

5 Los tratamientos repelentes al aceite y al agua para una amplia variedad de superficies son de uso extendido. Por ejemplo, puede ser deseable impartir dichas propiedades a superficies sólidas, tales como metal, vidrio, cerámica, papel, polímeros, etc., para mejorar las propiedades de conservación o para evitar o inhibir el ensuciado.

10 Un sustrato particular que requiere tales recubrimientos son los tejidos, en particular para aplicaciones de ropa para el exterior, ropa de deporte, ropa deportiva y en aplicaciones militares. Sus tratamientos requieren en general la incorporación de un fluoropolímero o más en particular fijada a la superficie del tejido para ropa. El grado de repelencia al aceite y al agua es una función del número y la longitud de los grupos o restos fluorocarbono que se pueden acomodar en el espacio disponible. Cuanto mayor la concentración de tales restos, mayor la repelencia del acabado.

15 Además, sin embargo, los compuestos poliméricos deben poder formar uniones durables con el sustrato. Los tratamientos textiles repelentes al aceite y al agua se basan en general en fluoropolímeros que se aplican a tejido en forma de emulsión acuosa. El tejido permanece respirable y permeable al aire puesto que el tratamiento simplemente recubre las fibras con una película repelente a los líquidos, muy fina. Para hacer durables estos acabados, a veces se aplican conjuntamente con resinas de reticulación que unen el tratamiento del fluoropolímero a las fibras. Mientras se pueden conseguir de esta manera buenos niveles de durabilidad a la lavandería y la limpieza
20 en seco, las resinas de reticulación pueden dañar seriamente las fibras celulósicas y reducir la resistencia mecánica del material. Se describen métodos químicos para producir textiles repelentes al aceite y al agua, por ejemplo, en la patente internacional WO 97/13024 y la patente británica N° 1.102.903 o M. Lewin et al., 'Handbook of Fibre Science and Technology' Marcel and Dekker Inc., Nueva York, (1.984) Vol 2, Parte B Capítulo 2.

25 Se han usado bastante extensamente técnicas de deposición de plasma para la deposición de recubrimientos poliméricos en una serie de superficies. Esta técnica está reconocida como una técnica seca, limpia, que genera poco desecho comparado con métodos químicos húmedos convencionales. Usando este método, se generan plasmas a partir de moléculas orgánicas pequeñas, que se someten a un campo eléctrico ionizante en condiciones de baja presión. Cuando se hace esto en presencia de un sustrato, los iones, radicales y moléculas excitadas del compuesto en el plasma se polimerizan en la fase gas y reaccionan con una película de polímero cada vez mayor en el sustrato. La síntesis convencional de polímero tiende a producir estructuras que contienen unidades repetitivas que soportan un fuerte parecido con las especies monoméricas, mientras una red polimérica generada usando un plasma puede ser extremadamente compleja.

35 El éxito o de otro modo de polimerización por plasma depende de una serie de factores, incluyendo la naturaleza del compuesto orgánico. Los compuestos que contienen oxígeno reactivo tales como anhídrido maleico, se han sometido previamente a polimerización por plasma (Chem. Mater. Vol. 8, 1, 1.996).

La patente de EE.UU. N° 5.328.576 describe el tratamiento de superficies de tejido o papel para impartir propiedades de repelencia a líquidos sometiendo las superficies a un pretratamiento con un plasma de oxígeno, seguido por polimerización por plasma de metano.

40 Sin embargo, la polimerización por plasma de los fluorocarbonos repelentes al aceite y al agua, deseables, ha demostrado ser más difícil de conseguir. Se ha indicado que los fluorocarbonos cíclicos experimentan polimerización por plasma más fácilmente que sus contrapartidas acíclicas (H. Yasuda et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1.977, 15, 2.411). Se ha indicado la polimerización por plasma de monómeros de perfluorociclohexano trifluorometil-sustituido (A. M. Hynes et al., Macromolecules, 1.996, 29, 18-21).

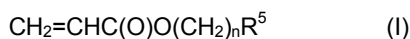
45 Se describe un procedimiento en que se someten textiles a descarga de plasma en presencia de un gas inerte y con posterioridad se exponen a un monómero acíclico que contiene F, en SU-1158-634. Se describe que un procedimiento similar para la deposición de acrilato de fluoroalquilo resiste sobre un sustrato sólido en la solicitud de patente europea N° 0049884.

50 La solicitud japonesa n° 816773 describe la polimerización por plasma de compuestos incluyendo acrilatos fluorosustituídos. En ese procedimiento, se somete una mezcla de los compuestos de acrilato fluorosustituídos y un gas inerte a una descarga luminiscente.

55 La patente de EE.UU. 5 041 304 describe polimerización por plasma de alquenos parcialmente fluorados y alquenos y cicloalcanos perfluorados a presión atmosférica por descarga luminiscente de una mezcla de gases que contiene un gas inerte. Los compuestos mencionados incluyen, por ejemplo, fluoropropileno, difluoropropileno etc, difluorobuteno, trifluorobuteno etc, pero se prefieren compuestos perfluorados tales como hexafluoropropileno y octafluorociclobutano.

Los solicitantes han encontrado un método mejorado para producir recubrimientos de halopolímero que son repelentes al agua y/o aceite en superficies.

Según la presente invención, se proporciona un método de recubrimiento de una superficie con una capa de polímero repelente a aceite y agua, método que comprende exponer dicha superficie a un plasma de onda continua que comprende un compuesto de fórmula (I).



donde la potencia media del campo es menor que 1 W, n es un número entero de 1 a 10 y R⁵ es un grupo perhaloalquilo C₆₋₂₀.

Como se usa en la presente memoria, la terminología "halo" o "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo. Los grupos halo preferidos en particular son flúor. Preferiblemente, R⁵ es un grupo perfluoroalquilo de fórmula C_mF_{2m+1} donde m es un número entero de 6 a 12, tal como 8 o 10.

La terminología hidrocarburo incluye a grupos alquilo, alqueno o arilo. La terminología "arilo" se refiere a grupos cíclicos aromáticos tales como fenilo o naftilo, en particular fenilo. La terminología "alquilo" se refiere a cadenas de átomos de carbono lineales o ramificadas, convenientemente hasta 20 átomos de carbono de longitud. La terminología "alqueno" se refiere a cadenas insaturadas lineales o ramificadas que tienen convenientemente de 2 a 20 átomos de carbono.

Los compuestos monoméricos en que las cadenas comprenden grupos alquilo o alqueno no sustituidos son adecuados para producir recubrimientos que sean repelentes al agua. Sustituyendo al menos algunos de los átomos de hidrógeno de estas cadenas con al menos algunos átomos de halógeno, el recubrimiento también puede conferir repelencia al aceite.

Plasmas adecuados para uso en el método de la invención incluyen plasmas de no equilibrio tales como los generados por radiofrecuencias (Rf), microondas o corriente continua (CC). Pueden actuar a presiones atmosféricas o subatmosféricas como se sabe en la técnica.

El plasma puede comprender el compuesto monomérico solo, en ausencia de otros gases o en mezcla por ejemplo con un gas inerte. Los plasmas que consisten en compuesto monomérico solo se pueden conseguir como se ilustra de ahora en adelante, evacuando primero el recipiente del reactor tan pronto como sea posible y purgando después el recipiente del reactor con el compuesto orgánico durante un periodo suficiente para asegurar que el recipiente esté sustancialmente sin otros gases.

Todos los compuestos de fórmula (I) o son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos usando métodos convencionales.

La superficie recubierta según la invención puede ser cualquier sustrato sólido tal como tejido, metal, vidrio, cerámica, papel o polímeros. En particular, la superficie comprende un sustrato de tejido tal como un tejido celulósico, al que se tiene que aplicar repelencia al aceite y/o agua. Alternativamente, el tejido puede ser un tejido sintético tal como un tejido acrílico/ de nailon.

El tejido puede estar no tratado o se puede haber sometido a tratamientos más tempranos. Por ejemplo, se ha encontrado que el tratamiento según la invención puede mejorar la repelencia al agua y conferir un buen acabado de repelencia al aceite en el tejido que ya tenga un acabado de silicona que es repelente al agua sólo.

Las condiciones precisas en que tiene lugar la polimerización por plasma de una manera eficaz variarán dependiendo de factores tales como la naturaleza del polímero, el sustrato etc., y se determinará usando métodos de rutina y/o las técnicas ilustradas de ahora en adelante. En general, sin embargo, la polimerización se efectúa convenientemente usando vapores de compuestos de fórmula (I) a presiones de 0,01 a 10 mbar, convenientemente a aproximadamente 0,2 mbar.

Se inicia entonces una descarga luminiscente aplicando un voltaje de alta frecuencia, por ejemplo a 13,56 MHz.

Las condiciones adecuadas incluyen campos continuos. Los pulsos se aplican en una secuencia que proporciona potencias medias muy bajas, por ejemplo menores que 10 W y preferiblemente menores que 1 W. Ejemplos de tales secuencias son aquellas en que las que la potencia está encendida durante 20 µs y apagada durante de 10.000 µs a 20.000 µs.

Los campos se aplican convenientemente durante un periodo suficiente para dar el recubrimiento deseado. En general, esto será desde 30 segundos a 20 minutos, preferiblemente de 2 a 15 minutos, dependiendo de la naturaleza del compuesto de fórmula (I) y el sustrato etc.

Se ha encontrado que la polimerización por plasma de compuestos de fórmula (I), en particular a potencias medias bajas da como resultado la deposición de recubrimientos muy fluorados que presentan super-hidrofobicidad.

Además, un alto nivel de retención estructural del compuesto de fórmula (I) tiene lugar en la capa de recubrimiento, que se puede atribuir a la polimerización directa del monómero de alqueno por su doble enlace altamente susceptible.

5 Debido a que el compuesto de fórmula (I) incluye una cola o resto perfluoroalquilado, el procedimiento de la invención puede tener propiedades superficiales oleóforas así como hidróforas.

Así, la invención proporciona además un sustrato hidrófobo u oleófobo que comprende un sustrato que comprende un recubrimiento de un polímero haloalquílico que se haya aplicado por el método descrito anteriormente. En particular, los sustratos son tejidos pero pueden ser materiales sólidos tales como dispositivos biomédicos.

10 La invención se describirá ahora en particular como ejemplo con referencia a los dibujos del diagrama que se adjunta en que:

La Figura 1 muestra un diagrama del aparato usado para efectuar deposición de plasma;

La Figura 2 es una gráfica que muestra las características de polimerización por plasma de onda continua de 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-deceno;

15 La Figura 3 es una gráfica que muestra las características de polimerización por plasma pulsado de 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-dodeceno a 50 W P_p , $T_{encendido} = 20 \mu s$ y $T_{apagado} = 10.000 \mu s$ durante 5 minutos y

La Figura 4 es una gráfica que muestra las características de polimerización por plasma (a) continuo y (b) pulsado de acrilato de 1H, 1H, 2H, 2H-heptafluorodecilo.

Ejemplo comparativo 1

20 Polimerización por Plasma de Alqueno

Se puso 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-dodeceno ($C_{10}F_{21}CH=CH_2$) (Fluorochem F06003, 97% de pureza) en un tubo monomérico (1) (Fig. 1) y se purificó además usando ciclos de congelación-descongelación. Se realizó una serie de experimentos de polimerización por plasma en un recipiente (2) del reactor de plasma cilíndrico acoplado inductivamente de 5 cm de diámetro, 470 cm³ de volumen, presión de base de 7×10^{-3} mbar y con una velocidad de fuga mejor que 2×10^{-3} cm³min⁻¹. El recipiente (2) del reactor se conectó por medio de un anillo-O (3) "viton", una entrada de gas (4) y una válvula (5) de aguja al tubo (1) de monómero.

Se conectó un manómetro (6) de la presión de termopar mediante una tapa (7) de Young al recipiente (2) del reactor. Una tapa (8) de Young adicional conectada con un suministro de aire y una tercera (9) llevada a una bomba de rotación Edwards de dos fases E2M2 (no mostrado) mediante una trampa (10) fría de nitrógeno líquido. Las conexiones fueron sin grasa.

Se usó una unidad (11) de igualación L-C y un medidor de energía (12) para acoplar la salida de un generador (13) de R.F. de 13,56 MHz, que se conectó a un suministro de energía (14), a serpentines (15) de cobre que rodeaban al recipiente (2) del reactor. Esta disposición aseguró que se podía minimizar la relación de ondas en reposo (ROR) de la potencia transmitida a gas parcialmente ionizado en el recipiente (2) del reactor. Para deposición de plasma pulsado, se usó un generador (16) de señal pulsada para hacer funcionar el suministro de energía de R.F. y se usó un osciloscopio (17) de rayos catódicos para controlar la anchura de pulso y la amplitud. La potencia media $\langle P \rangle$ suministrada al sistema durante el pulso se da por la siguiente fórmula;

$$\langle P \rangle = P_{OC} \{ T_{encendido} / (T_{encendido} + T_{apagado}) \}$$

donde $T_{encendido} / (T_{encendido} + T_{apagado})$ se define como el ciclo de servicio y P_{OC} es la potencia de onda continua media.

40 Para realizar reacciones de polimerización/deposición se limpió el recipiente (2) del reactor por inmersión durante la noche en un baño de lejía de cloro, lavando después con detergente y enjuagando finalmente con alcohol isopropílico seguido por secado en estufa. El recipiente (2) del reactor se incorporó después al conjunto mostrado en la Figura 1 y se limpió además con un plasma de aire de 50 W durante 30 minutos. A continuación se purgó el recipiente del reactor (2) al aire y el sustrato que se tenía que recubrir (19), en este caso una extensión de vidrio, se puso en el centro de la cámara definida por el recipiente (2) del reactor en una placa (18) de vidrio. Se evacuó después la cámara a la presión de base ($7,2 \times 10^{-3}$ mbar).

Después se introdujo vapor de perfluoroalqueno a la cámara de reacción a una presión constante de $\sim 0,2$ mbar y se permitió que se purgara el reactor de plasma, seguido por ignición de la descarga luminiscente. Típicamente, se encontró que el tiempo de deposición de 2-15 minutos era suficiente para dar cubrimiento completo al sustrato. Después de esto, se apagó el generador de R.F. y se dejó que continuara pasando el vapor de perfluoroalqueno por el sustrato durante unos 5 minutos más antes de evacuar de nuevo el reactor a presión de base y purgando finalmente hasta la presión atmosférica.

Los recubrimientos de polímero por plasma depositados se caracterizaron inmediatamente después de deposición por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Se confirmó el cubrimiento de polímero por plasma completo por ausencia de toda señal XPS de Si (2p) que se muestra a partir del sustrato de vidrio subyacente.

- 5 Se encontró que un experimento de control, donde se dejó pasar el vapor de fluoroalqueno por el sustrato durante 15 minutos y después se bombeó a la presión de base, demostraba la presencia de una gran señal XPS de Si (2p) a partir del sustrato. Por lo tanto, los recubrimientos obtenidos durante la polimerización por plasma no se deben sólo a absorción del monómero de fluoroalqueno sobre el sustrato.

- 10 Los experimentos se realizaron con potencias medias en el intervalo de 0,3 a 50 W. Los resultados del espectro XPS de una deposición de polímero por plasma de onda continua de 0,3 W sobre una extensión de vidrio durante 13 minutos se muestran en la Figura 2.

Se puede ver que en este caso los grupos CF_2 y CF_3 son los entornos destacados en el espectro XPS C(1s):

CF_2 (291,2 eV) 61%

CF_3 (293,3 eV) 12%

- 15 Los entornos restantes del carbono comprendían centros carbono parcialmente fluorados y una cantidad pequeña de hidrocarburo (C_xH_y). Los valores experimentales y teóricos esperados (tomados del monómero) se dan en la Tabla 1

Tabla 1

	Experimental	Teórico
Relación F:C	1,70 $\pm$ 0,3	1,75
% grupo CF_2	61% $\pm$ 2%	75%
% grupo CF_3	12% $\pm$ 2%	8%

La diferencia entre porcentajes de grupo CF_2 y grupo CF_3 teóricos y experimentales se puede atribuir a una pequeña cantidad de fragmentación del monómero de perfluoroalqueno.

- 20 La Figura 3 muestra el espectro XPS de C (1s) para un experimento de polimerización por plasma pulsado de 5 minutos donde: $P_{OC} = 50 \text{ W}$

$T_{\text{encendido}} = 20 \mu\text{s}$

$T_{\text{apagado}} = 10.000 \mu\text{s}$ $\langle P \rangle = 0,1 \text{ W}$

- 25 La composición química del recubrimiento depositado por deposición por plasma pulsado se da en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	Experimental	Teórico
Relación F:C	1,75 $\pm$ 0,7	1,75
% grupo CF_2	63% $\pm$ 2%	75%
% grupo CF_3	10% $\pm$ 2%	8%

Se puede ver que la región CF_2 se resuelve mejor y presenta mayor intensidad, que significa menos fragmentación de la cola de perfluoroalquilo comparado con polimerización por plasma de onda continua.

- 30 Se realizaron medidas de energía superficial en extensiones producidas de esta manera usando análisis de ángulo de contacto dinámico. Los resultados mostraron que la energía superficial estaba en el intervalo 5-6 mJm^{-1} .

REIVINDICACIONES

1. Un método de recubrimiento de una superficie con una capa de polímero repelente al aceite y al agua, método que comprende exponer dicha superficie a un campo de plasma de onda continua que comprende el compuesto de fórmula (I)



donde la potencia media del campo es menor que 1 W, n es un número entero de 1 a 10 y R⁵ es un grupo perhaloalquilo C₆₋₂₀.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que R⁵ es un grupo perfluoroalquilo de fórmula C_mF_{2m+1} donde m es un número entero de 6 a 12.

10 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en que la superficie es una superficie de un sustrato de tejido, metal, vidrio, cerámica, papel o polímero.

4. Un método según la reivindicación 3, en que el sustrato es un tejido.

15 5. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que se proporciona el tratamiento con plasma mediante una descarga luminiscente iniciada en una atmósfera que contiene el compuesto a una presión de gas de 0,01 a 10 mbar mediante un voltaje de alta frecuencia.

6. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que tiene lugar la polimerización por plasma durante desde 2 a 15 minutos.

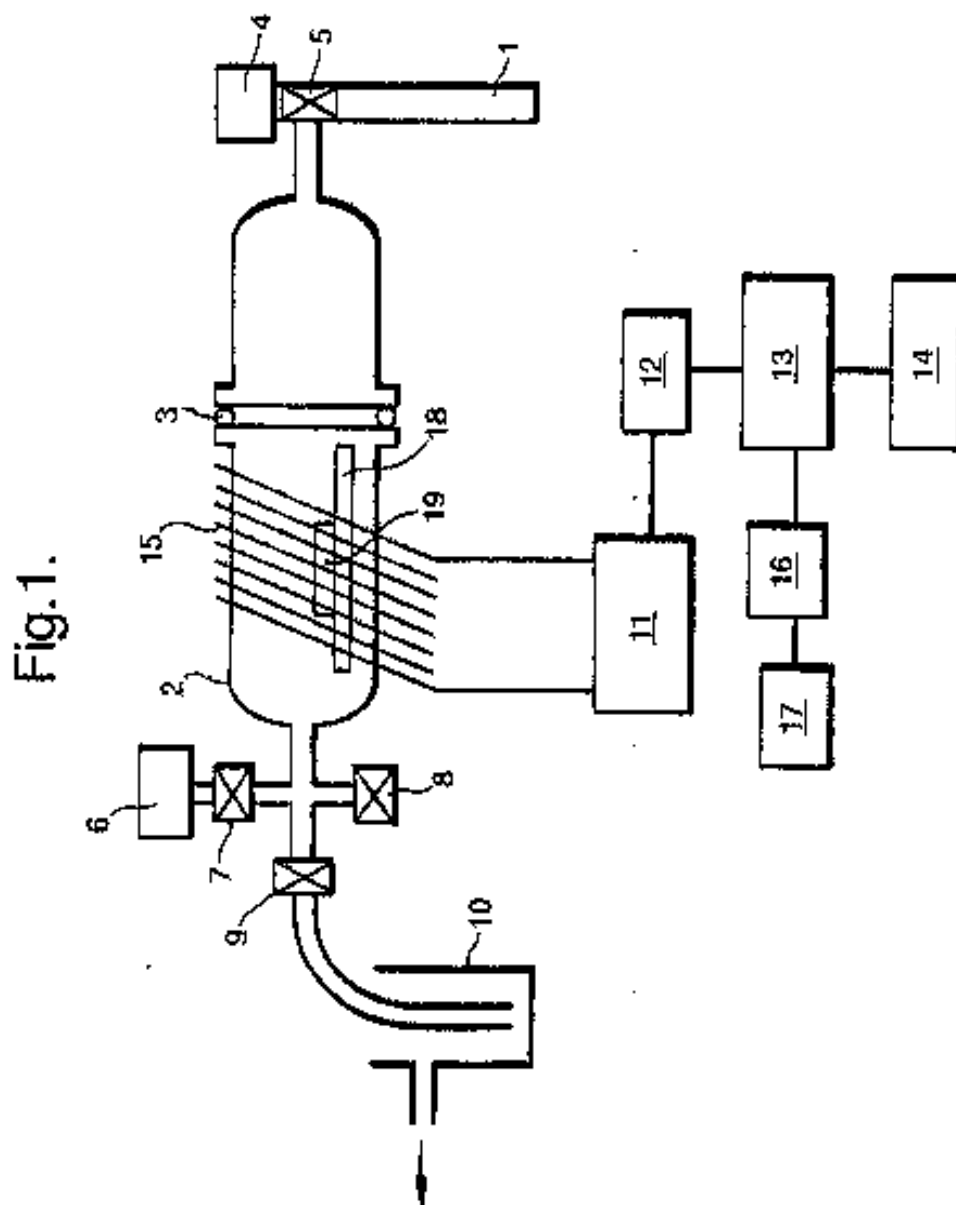


FIG. 2

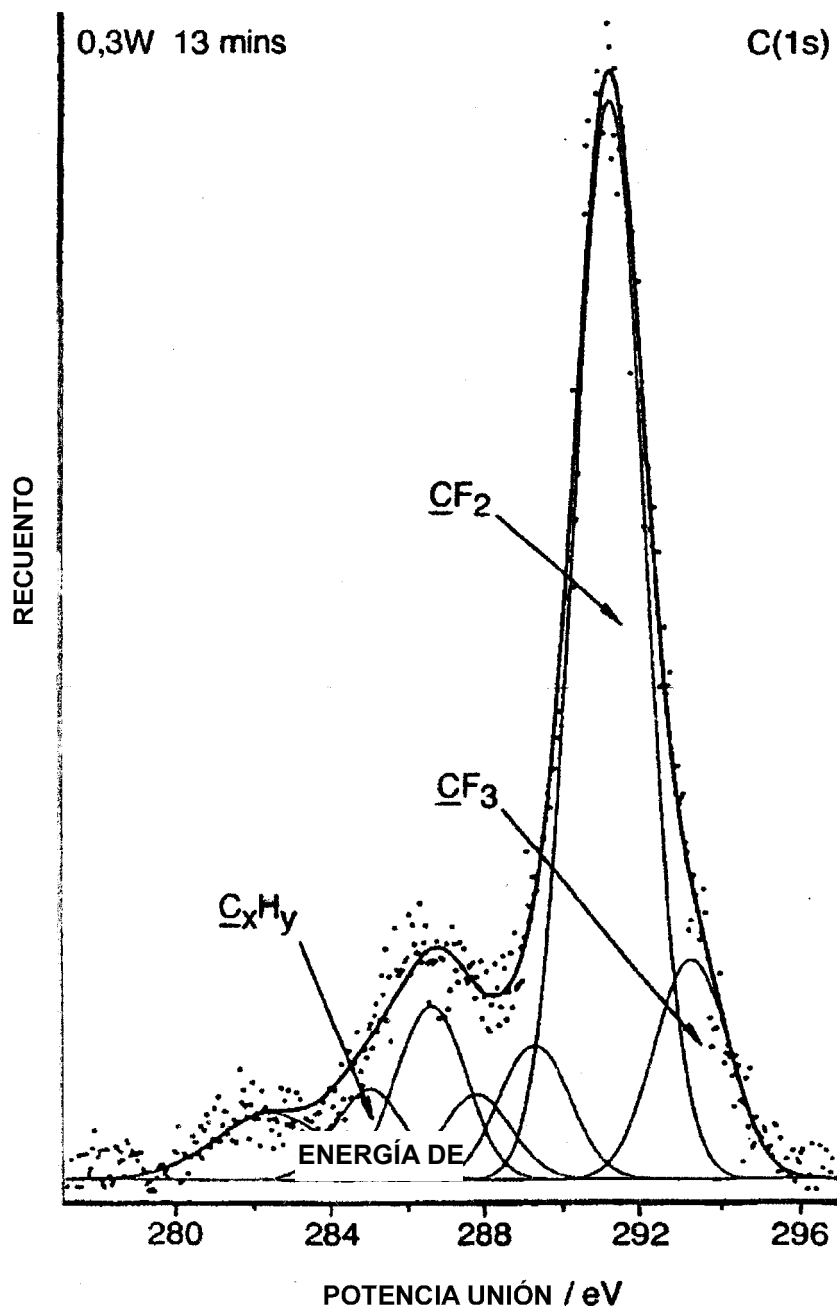


FIG. 3

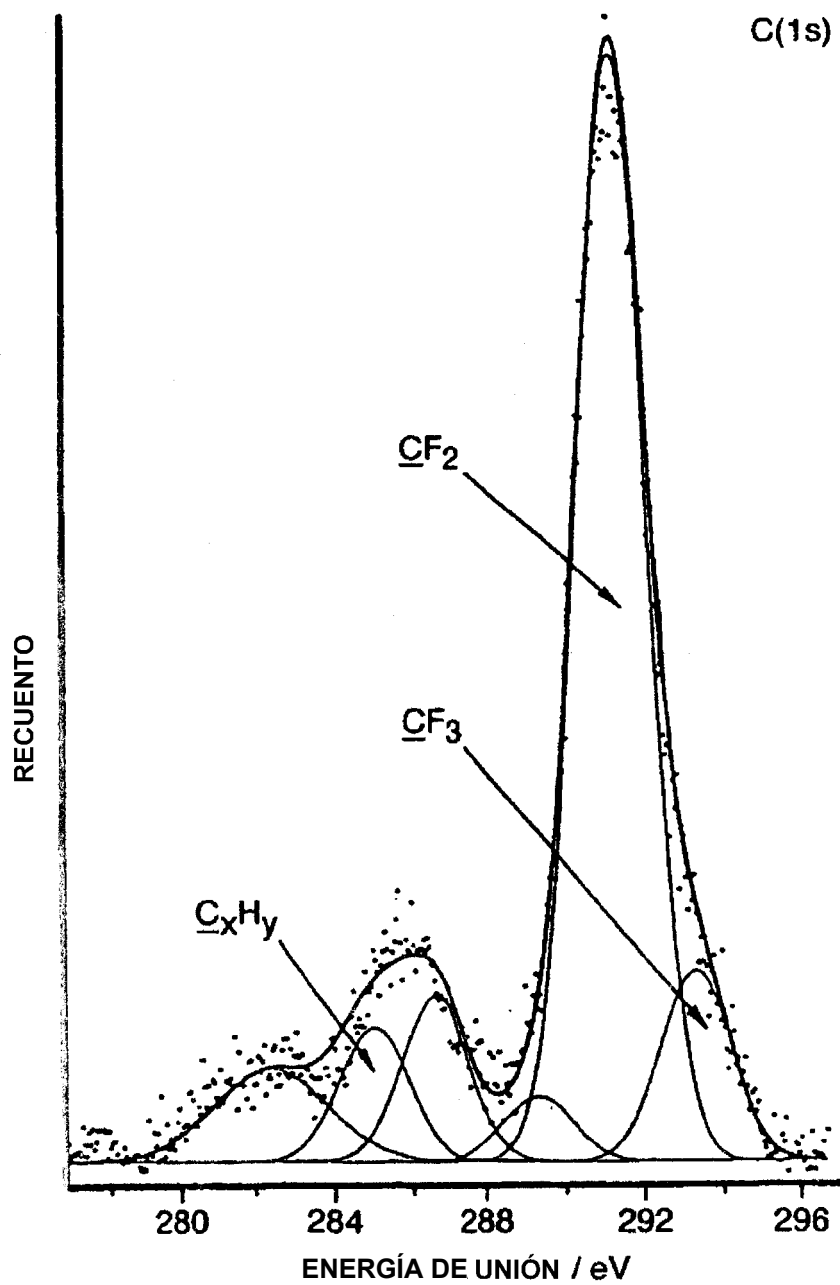


Fig.4.

