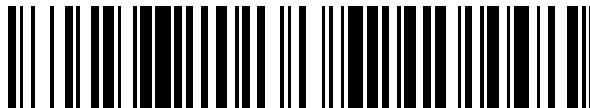


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 783**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

D06M 15/576 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12808686 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2794705**

54 Título: **Composición fluoroquímica y su uso**

30 Prioridad:

21.12.2011 EP 11010033

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

01.08.2016

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz 1, CH**

72 Inventor/es:

**JONCKHEREE, ERIC;
MABIRE, FREDERIC;
NUSSER, RAINER y
TANG, QIAN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 578 783 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición fluoroquímica y su uso

5 La presente invención se refiere a composiciones fluoroquímicas que pueden ser obtenidas haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato con al menos un compuesto de poliéter fluorado reactivo con isocianato particular que porta al menos un grupo catiónico y su uso para hacer que sustratos como papel, materias textiles o cuero sean repelentes a aceites.

10 Las composiciones repelentes a aceite y/o agua disponibles en el comercio están basadas normalmente en compuestos fluorados que tienen un grupo alifático perfluorado. Estas composiciones se describen también, por ejemplo, en los documentos US-A-5.276.175 y EP-A-435.641. El éxito comercial de este tipo de composiciones puede ser atribuido a su elevada eficacia.

15 Los compuestos fluorados basados en restos de éter perfluorado han sido también descritos en la técnica anterior para hacer que sustratos fibrosos sean repelentes a aceites y agua. Por ejemplo, los compuestos de poliéteres perfluorados han sido descritos en los documentos EP-A-1.038.919, EP-A-273.449, US-A-3.553.179 y US-A-3.446.761. Se encontró que las composiciones previamente descritas basadas en compuestos de poliéteres perfluorados pueden no ser eficaces para hacer que los sustratos sean repelentes a aceites y/o agua.

20 Un requisito importante para el tratamiento del papel para que sea adecuado para un uso en contacto con alimentos la minimización de cualquier riesgo de contaminación del alimento envasado por cualesquiera sustancias que sean perjudiciales o potencialmente perjudiciales para la salud humana y animal. La situación óptima es cuando el papel no contiene sustancias perjudiciales en absoluto o al menos no libera sustancias perjudiciales durante su uso. Los productos fluoroquímicos deben conferir las características oleofóbicas necesarias al papel tratado.

30 Los derivados de perfluoroalquilo generalmente son mezclas de moléculas de diferente longitud de cadena, que contienen de cuatro a veinte átomos de carbono. La desventaja de este tipo de química es la dificultad de eliminar completamente el ácido perfluoroacético (PFOA) y ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) no deseados, persistentes y contaminantes bioacumulativos. El reto es encontrar productos fluoroquímicos exentos de PFOA/PFOS con el mismo o similar rendimiento de aplicación en comparación con los productos existentes.

35 Los compuestos descritos en el documento WO 03/100158 intentaron superar el obstáculo de la técnica anterior y se describe composiciones fluoroquímicas que comprenden una dispersión o una solución de un compuesto fluorado, en que el compuesto fluorado es el producto de reacción de un poliéter fluorado y un poliisocianato. Las composiciones descritas en este documento son útiles para hacer que materiales fibrosos sean repelentes a aceites y agua. Sin embargo, se ha mostrado que las composiciones descritas por el documento WO 03/100158 no pueden ser solubilizadas o dispersadas suficientemente en glicol o mezclas de glicol/agua, lo que es necesario con el fin de aplicar la composición fluoroquímica uniformemente sobre sustratos fibrosos, en particular sobre papel.

40 Sorprendentemente, se encontró que un poliéter fluoroquímico reactivo con isocianato que porta al menos un grupo catiónico, cuando se hace reaccionar con un isocianato polifuncional, proporciona un compuesto fluoroquímico exento de PFOA/PFOS que es extremadamente bien soluble o dispersable en glicol o mezclas de glicol/agua y, por lo tanto, puede ser aplicado uniformemente sobre sustratos fibrosos y que muestra posteriormente un rendimiento 45 bueno inesperado con respecto a la repelencia a aceites y/o agua, en particular cuando se usa sobre papel.

50 Por lo tanto, la invención se refiere a una composición fluoroquímica que comprende una dispersión o una solución de un compuesto fluorado, en que dicho compuesto fluorado comprende el producto de reacción de al menos dos reactantes A y B, siendo el reactante A un compuesto de fórmula (I)



en la cual:

55 R_f es un grupo alquilo perfluorado,

m es de 3 a 25,

X es un grupo carbonilo o CH_2 ,

60 Y es un enlace químico o un grupo conector divalente o trivalente orgánico que porta un grupo reactivo con isocianato funcional o difuncional,

Z es un grupo orgánico que porta al menos un grupo catiónico;

siendo el reactante B un isocianato polifuncional o una mezcla de los mismos; y
opcionalmente uno o más co-reactantes C reactivos con isocianatos.

5 Preferentemente, el reactante A es una mezcla de compuestos de fórmula (I), en la que m es de 4 a 22.

El reactante A tiene un peso molecular medio de 750 a 4.000 g/mol, más preferentemente de 1.000 a 3.000 g/mol e incluso más preferentemente de 1.500 a 2.500 g/mol.

10 En una realización preferida el reactante A contiene opcionalmente de 0 a 10% en peso, más preferentemente de 0 a 5% en peso, incluso más preferentemente de 0 a 1% en peso, de forma especialmente preferida de 0 a 0,1% en peso, estando el % basado en el peso total de reactante A, de compuestos con un peso molecular de menos de 750 g/mol.

15 Preferentemente, el reactante A es un compuesto de fórmula (I), en la que X es un grupo carbonilo.

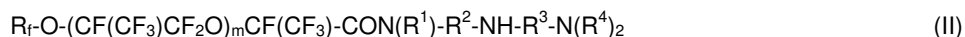
En una realización particular, el reactante A es un compuesto de fórmula (I), en la que Y es un grupo conector que comprende uno o dos grupos reactivos con isocianato que incluyen grupos tiol, hidroxilo y amino, más en particular grupos amino, como grupos amino secundario.

20 El reactante A puede ser un compuesto de fórmula (I), en la que Z es un grupo conector que porta al menos un grupo catiónico que incluye grupos amino terciario, N-óxido o amonio.

25 Los grupos N-óxido o amonio pueden ser obtenidos también mediante tratamiento de los grupos amino terciario con reactivos adecuados después de la reacción entre los reactantes A y B. La presencia de al menos un grupo catiónico es un requisito básico para dispersar la composición fácilmente en glicol o mezclas de glicol/agua sin usar agentes dispersantes. El uso de compuestos que son una materia objeto de la presente invención en composiciones sin un compuesto que contiene al menos un grupo catiónico conduce a composiciones fluoroquímicas que no son suficientemente solubles o dispersables en glicol o mezclas de agua/glicol.

30 Además, la presencia de grupos catiónicos proporciona una elevada afinidad del polímero respecto a la celulosa aniónica del papel de sustrato preferido. Esto es importante para la aplicación de los compuestos fluoroquímicos de la invención sobre papel, no solamente en prensas de encolado, sino también en una aplicación final en húmedo.

35 En particular, el reactante A preferido es un compuesto de fórmula (II)



en la cual:

40 R_f y m son como se definieron anteriormente con todas sus realizaciones preferidas,

R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo de, por ejemplo, 1 a 4 átomos de carbono,

45 R^2 y R^3 son independientemente un alquileo de 1 a 15 átomos de carbono,

R^4 es un grupo alquilo de 1 a 4 de carbono.

Incluso más preferentemente, el reactante A es un compuesto de fórmula (II) en la que R^1 es hidrógeno, R^2 y R^3 son un alquileo de 2 ó 3 átomos de carbono y R^4 es un grupo metilo.

50 Los ejemplos incluyen: $R_f-O-(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)-CONH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, $R_f-O-(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)-CONH-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, $R_f-O-(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)-CONH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, $R_f-O-(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)-CONH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$.

55 El compuesto B de isocianato polifuncional puede ser alifático o aromático y es convenientemente un compuesto no fluorado. El peso molecular del poliisocianato en general no sobrepasará 1.500 g/mol.

60 Preferentemente, el reactante B es un poliisocianato con al menos 3 grupos isocianato o una mezcla de compuestos de poliisocianato con más de 2 grupos isocianato por molécula como media como, por ejemplo, una mezcla de un compuesto de diisocianato y un compuesto de poliisocianato con un al menos 3 grupos isocianato. El poliisocianato puede ser alifático o aromático. Ejemplos incluyen hexametilendiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,2-etilendiisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, 1,3,6-hexametilendiisocianato, trímero cíclico de hexametilendiisocianato, trímero cíclico de isoforondiisocianato, 4,4'-metilendiisocianato, 4,6-di-(trifluorometil)-1,3-benceno diisocianato, 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-

5 toluenodiisocianato, o-, m- y p-xilenodiisocianato, 4,4'- diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'- diisocianatodifenilmetano, 4,5'-difenildiisocianato, 4,4'-diisocianatobencilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'- dimetil-4,4'diisocianatodifenilo, 2,2'-dicloro-5,5'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,3-diisocianatobenceno, 1,2 naftalenodiisocianato, 4-cloro-1,2-naftalenodiisocianato, 1,3 naftalenodiisocianato, 1,8-dinitro-2,7- naftalenodiisocianato, polifenilenopolifenilisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, polimetilenopoli-fenilisocianato, isocianatos que contienen restos auto-condensados como poliisocianatos que contienen biuret o isocianurato o diisocianatos que contienen azetidinodiana.

10 Más preferentemente, el reactante B son isocianatos que contienen restos derivados de isocianato internos como triisocianatos que contienen biuret, como el disponible en la empresa Bayer como los tipos DESMODUR® N.

En una realización preferida particular, el reactante B es DESMODUR® N100, DESMODUR® N3200, DESMODUR® N3300, DESMODUR® N3400 y DESMODUR® N3600.

15 El co-reactante C opcional es un compuesto orgánico fluorado con uno o más grupos reactivos con isocianato.

Un co-reactante C particular es un compuesto de fórmula (III)



20 en la cual:

R_f y m son como se definieron anteriormente,

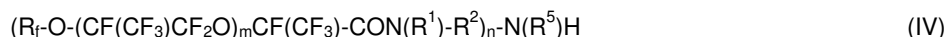
25 X es un grupo carbonilo,

Q es un grupo orgánico o un grupo conector divalente o trivalente orgánico o un grupo reactivo con isocianato funcional o difuncional;

30 n es 1 ó 2.

Preferentemente, el co-reactante C es un compuesto de fórmula (III) en la que Q es un grupo orgánico que comprende uno o dos grupos reactivos con isocianato que incluyen grupos tiol, hidroxilo y amino, más preferentemente grupos amino, incluso más preferentemente grupos amino secundario.

35 En una realización preferida particular, el co-reactante C es un compuesto de fórmula (IV)



40 en la que R_f, R¹, R², m y n son como se definieron anteriormente con todas las realizaciones preferidas, siendo R⁵ (si n es 1) hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

45 Preferentemente, la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de reactante A y co-reactante C es menor o igual a la cantidad estequiométrica total de grupos isocianato de reactante B; más preferentemente, la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de reactante A y co-reactante C es un factor de 0,8 a 1 de la cantidad estequiométrica total de grupos isocianato de reactante B.

En una realización incluso más preferida, la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de reactante A y co-reactante C es un factor de 0,9 a 1 de la cantidad estequiométrica total de grupos isocianato de reactante B.

50 Preferentemente, la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de co-reactante C es de factor 0 a 10 de la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de reactante A, preferentemente de 0 a 7 e incluso más preferentemente de 0 a 4, incluso más preferentemente de 0 a 1.

55 Si la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos con isocianato de reactante A y co-reactante C es menor que la cantidad estequiométrica total de grupos isocianato de reactante B, el exceso de grupos isocianato preferentemente son adicionalmente polimerizado a través de auto-polimerización o reacción con compuestos reactivos con isocianato polifuncionales que comprenden, por ejemplo, agua, polioles o poliaminas.

60 Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la producción de una composición fluoroquímica, caracterizado por hacer reaccionar un reactante B con el reactante A y, opcionalmente, el co-reactante C, teniendo los reactantes A, B y C el significado anteriormente descrito.

Se puede usar cualquier usar cualquier secuencia de adición de los reactantes. Preferentemente, el reactante A y el

co-reactante C se añaden simultáneamente al reactante B.

Preferentemente, las cantidades estequiométricas de reactante A, B y C son como se describieron anteriormente.

5 Preferentemente, los reactantes se hacen reaccionar a una temperatura en el intervalo de 0 a 120 °C y, más preferentemente, de 20 a 80 °C; la presión es entre la presión atmosférica y 2 bares y, más preferentemente, entre la presión atmosférica y 1,2 bares, con un tiempo de reacción en el intervalo de 1 minuto a 48 horas y, preferentemente, de 1 hora a 12 horas.

10 La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen aminas, sales de estaño como dilaureato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño di(2-etil-hexanoato) de dibutil-estaño, octanoato estannoso, oleato estannoso, cloruro estannoso; sales de bismuto y otras conocidas por los expertos en la técnica. Generalmente, las concentraciones preferibles de catalizadores son de 0,001% a 10% y, más preferentemente de 0,1% a 5% en peso basado en el peso total de los reactantes.

15 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de cualquier catalizador, en particular si los artículos revestidos son usados en la industria alimentaria.

20 En otra realización preferida, la reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico o en una mezcla de disolventes apróticos. Los disolventes preferidos son acetona, acetato de etilo, metil-isobutil-cetona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, dietil-éter, terc-butil-metil-éter y hidrofluoro-éteres como metoxi-nonafluorobutano, trifluorotolueno, 1,3-bis(trifluorometil)benzeno y sus mezclas.

25 El reactante B sin reaccionar puede ser separado mediante lavado con disolventes orgánicos no fluorados, en los que es insoluble la composición fluoroquímica.

Un objeto adicional de la invención es una dispersión o solución acuosa de la composición fluoroquímica.

30 Preferentemente, la dispersión de la solución comprende de 0,5 a 40% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la dispersión o solución de la composición fluoroquímica, más preferentemente de 5 a 30%. Por lo tanto, la composición fluoroquímica es dispersada o disuelta, preferentemente en agua, y la dispersión o la solución puede comprender un co-disolvente adicional.

35 El co-disolvente para la dispersión o solución es preferentemente soluble en agua o al menos parcialmente soluble en agua, más preferentemente el co-disolvente tiene al menos un grupo hidroxilo, incluso más preferente el co-disolvente es un glicol. En una realización preferida, el co-disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, hexametilenglicol, hexilenglicol, politetrahidrofurano, monoalquil-éteres de estos glicoles y mezclas de estos disolventes.

40 En el caso de que se use un co-disolvente, este es añadido lentamente a la mezcla de reacción mientras que es destilado cualquier disolvente usado durante la preparación del compuesto, y el producto resultante es seguidamente neutralizado con ácido y seguidamente se añade agua.

45 La destilación de los disolventes de la reacción se hace preferentemente bajo vacío.

50 El ácido que se usa para neutralización se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en ácido acético y ácido láctico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido caprílico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido azelaico, ácido bórico, ácido isoftálico, ácido itacónico, ácido láurico, ácido maleico, ácido málico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido ftálico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido tereftálico, ácido ascórbico, ácido hipofosforoso, ácido propiónico, ácido sulfónico, hidrógeno-sulfato de potasio o ácido p-toluenosulfónico, ácido glutárico, ácido p-hidroxibenzoico, ácidos de resinas y ácidos de colofonía, ácido salicílico o ácido sebáico.

55 Opcionalmente, la composición fluoroquímica de la presente invención puede ser dispersada o disuelta en un co-disolvente o mezclas sin agua, con co-disolventes anteriormente definidos. La composición es dispersada o disuelta a una temperatura en el intervalo de 25 a 200 °C, preferentemente 25 a 150 °C, en particular de 25 a 100 °C.

60 Un objeto adicional de la invención es el uso de la composición fluoroquímica, preferentemente en la forma de la dispersión o la solución, o el tratamiento de papel, materias textiles y cuero con el fin de hacer que el sustrato sea repelente a aceites.

65 Además, la presente invención se refiere a láminas de papel tratadas con las soluciones o dispersiones que comprenden la composición fluoroquímica. La composición fluoroquímica de la presente invención puede ser usada para el apresto de papel usando los métodos de aplicación conocidos en la técnica. Por ejemplo, puede ser aplicada mediante tratamiento superficial del papel ya formado: prensa y/o revestimiento de encolado. Otro método es la fase húmeda, que es una aplicación en la suspensión de pasta papelera.

Para dicha aplicación, el papel, cartón, etc., son tratados con una dispersión o solución de la composición fluoroquímica en un medio adecuado, agua o agua y una mezcla disolvente. En el caso de un tratamiento superficial, la composición fluoroquímica puede ser aplicada mediante extensión, inmersión, revestimiento o prensa de encolado. En una aplicación típica mediante revestimiento, la composición fluoroquímica es usada en la cantidad de 0,2 a 2% en peso con respecto a la suspensión de revestimiento usada y dicha suspensión puede contener materiales de carga minerales como carbonato de calcio, caolín, dióxidos de titanio y aglutinantes, por ejemplo, pigmentos basados en copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros acrílicos o copolímeros que contienen acetato de vinilo. En una aplicación típica mediante apresto del papel en prensa de encolado, la composición fluoroquímica es usada en una cantidad de 0,2 a 2% en peso con respecto al papel, en la forma de una suspensión acuosa, siendo alimentada dicha suspensión a una temperatura de 20 a 90 °C entre los cilindros de la instalación de prensa de encolado. Pueden ser añadidos a la suspensión otros aditivos como, por ejemplo, almidones, almidones funcionalizados, poli(alcoholes vinílicos), carboximetilcelulosa, resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído, compuestos que contienen grupos aldehído, resinas acrílicas o copolímeros de estireno-butadieno. Generalmente son añadidos desespumantes para mejorar el funcionamiento del dispositivo. El secado se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 90 a 130 °C según las técnicas habituales usadas en la industria papelera.

La dispersión o la solución de la composición fluoroquímica puede contener también otros productos como aditivos conocidos, necesarios para mantener, mejorar o alterar las propiedades del papel, como han sido descritos con anterioridad.

Se encontró que un poliéter fluoroquímico reactivo con isocianato que porta al menos un grupo catiónico, cuando se hace reaccionar con un isocianato polifuncional, proporciona un compuesto fluoroquímico exento de PFOA/PFOS que muestra un rendimiento inesperadamente bueno cuando es usado sobre papel. Además, los polímeros resultantes tienen una buena estabilidad térmica.

Ejemplos

Métodos de ensayo:

Ensayo KIT:

El ensayo Kit es un procedimiento para caracterizar la resistencia de papeles a la grasa. El ensayo Kit implica aplicar soluciones del ensayo enumeradas de 1 a 16 a la muestra sometida a evaluación. El ensayo se lleva a cabo bajo las normas generales del método de ensayo Tappi para resistencia a la grasa para papel y cartón T 559. Cuando se preparan las soluciones Kit, se usan mediciones de peso para aceite de ricino ya que su elevada viscosidad hace que las mediciones de volumen sean menos exactas.

Nº Kit	Aceite de ricino [g/ml]	Tolueno [ml]	n-heptano [ml]
1	96,90/100	0	0
2	87,21/90	5	5
3	77,52/80	10	10
4	67,83/70	15	15
5	58,14/60	20	20
6	48,45/50	25	25
7	38,76/40	30	30
8	29,07/30	35	35
9	19,38/20	40	40
10	9,69/10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55
13	0	35	65
14	0	25	75
15	0	15	85
16	0	0	100

ES 2 578 783 T3

Los ensayos Kit se llevaron a cabo en una campana extractora de humos bien iluminada usando un tablero oscuro para mostrar la penetración en forma de puntos más oscuros.

5 1. Se coloca cada muestra de ensayo sobre la superficie escogida, que debe estar limpia y seca, con el ensayo orientado hacia arriba.

10 2. Se escoge una solución de ensayo Kit intermedia y, cuidadosamente, sin tocar la muestra con la pipeta de goteo, se aplica una raya de aproximadamente 2 cm de largo a la muestra y se pone en marcha el cronómetro.

3. Después de 15 s se retira rápidamente el exceso de solución de ensayo con un tejido limpio, aplicando la presión mínima a la superficie del papel, e inmediatamente se examina el área de ensayo.

15 Un fallo viene indicado por un oscurecimiento de la muestra de ensayo, si se usa un fondo oscuro, o una mancha clara brillante, si se usa una cabina de luz.

El cambio en la coloración resulta del humedecimiento de la muestra, debido a la penetración de la solución del ensayo en la lámina de papel.

20 Si el área bajo el ensayo no es examinada inmediatamente entonces se producirá la evaporación de los componentes volátiles de la solución de la solución del ensayo y la muestra puede recuperar su apariencia original y ser valorada como una prueba superada.

25 4. Si la muestra falla este primer ensayo, entonces se selecciona un área no ensayada de la misma lámina y se repite usando una solución de numeración inferior.

Se repite hasta que se identifica la solución Kit de numeración más elevada que permanece sobre la superficie durante 15 segundos sin provocar el fallo.

30 5. Si la muestra supera este primer ensayo, se repite el ensayo sobre una superficie no ensayada de la muestra usando una solución Kit de numeración superior.

35 Se repite hasta que se identifica la solución Kit de numeración más elevada que permanece sobre la superficie durante 15 segundos sin provocar el fallo.

La solución Kit de numeración más elevada que supera la prueba la valoración Kit para la muestra.

El ensayo se debe hacer al menos por duplicado.

40 Ensayo de absorción de aceite:

Una muestra cuadrada de papel de 15 x 15 cm se corta usando una plantilla. La muestra de ensayo es acondicionada (23 °C/50% de humedad relativa) y se pesa en la balanza, siendo registrado el peso para el cálculo de la absorción de aceite después de que se completa el ensayo. El aceite de ensayo es suministrado en un cilindro aforado, siendo necesaria una cantidad de 7 a 8 ml para el ensayo. El aceite se vierte rápidamente sobre la superficie de la muestra de ensayo en un modelo aproximadamente espiral/cuadrado de 10 x 10 cm. Inmediatamente después se coloca un papel de filtro de 12 x 12 cm sobre el aceite, de forma que el aceite esté completamente cubierto. El aceite penetra inmediatamente en el papel de filtro y se extiende rápidamente de forma que el área de ensayo global de 12 x 12 cm está en contacto con aceite. Se pone en marcha simultáneamente el cronómetro.

55 El ensayo se realiza durante 10 minutos. Seguidamente se retira el papel de filtro de la muestra de ensayo. Inmediatamente después se mancha la muestra del ensayo con el aceite residual y seguidamente se limpia usando un tejido absorbente hasta que la muestra esté exenta de aceite superficial. La muestra se vuelve a pesar después del ensayo y se calcula la absorción gravimétrica, esto es lo que se denomina "absorción de aceite de maíz":

$$\text{Absorción de aceite de maíz} = \frac{(W2 - W1)}{S}$$

60 W1 = Peso de la muestra antes del ensayo

W2 = Peso de la muestra después del ensayo

S = Área de superficie en contacto con aceite

El valor de la absorción de aceite de maíz resultante se expresa en g/m². El ensayo se puede repetir con el fin de asegurar que se obtiene un resultado estadísticamente significativo.

Ejemplo 1

5 Se introducen 194,7 g de éster metílico de poli(óxido de hexafluoropropileno) (poli-HFPO-éster metílico), preparado según el documento WO 2009/118348, Mp 1.947 g/mol, exento de oligómero con un Mp de menos de 1.000 g/mol, en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador mecánico y dispositivo de destilación a vacío y se enfrió a -10 °C. Se añaden lentamente 16,0 g de N'-(3-aminopropil)-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina bajo agitación y manteniendo la temperatura a -10 °C-0 °C. A continuación la mezcla se agita adicionalmente durante una noche. El metanol resultante se separa bajo vacío y se obtuvo un compuesto de fórmula (1):



Ejemplo 2

15 Se introducen 40,0 g de éster metílico de poli(óxido de hexafluoropropileno) (poli-HFPO-éster metílico), preparado según el documento WO 2009/118348, Mp 1.905 g/mol, exento de oligómero con un Mp de menos de 1.000 g/mol, en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador mecánico y dispositivo de destilación a vacío y se enfrió a -10 °C. Se añaden lentamente 3,36 g de N'-(3-aminopropil)-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina bajo agitación y se mantiene la temperatura a -10 °C-0 °C. Seguidamente la mezcla se agita adicionalmente durante una noche. El metanol resultante se separa bajo vacío y se obtuvo una amida como la descrita en la fórmula (1), pero con un peso molecular inferior.

Ejemplos 3-9

25 La Tabla 1 contiene compuestos que pueden ser usados como reactante A o co-reactante C. Se pueden preparar análogamente al método descrito en el Ejemplo 1 ó 2 usando los correspondientes materiales de partida.

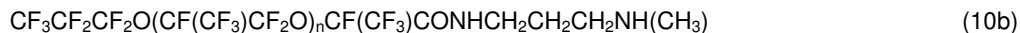
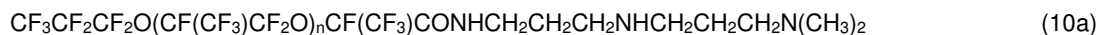
Tabla 1: Síntesis de amidas de poli(óxido de hexafluoropropileno) (poli-HFPO-amidas)

Ejemplo	R ⁱ	R ⁱⁱ	R ⁱⁱⁱ
3	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
4	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
5	H	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ NH ₂
6	H	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
7	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
8	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
9	H	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂

Ejemplo 10

30 Se introducen 58,41 g de éster metílico de poli(óxido de hexafluoropropileno) (poli-HFPO-éster metílico) preparado según el documento WO 2009/118348, Mp 1.947 g/mol, exento de oligómero con un Mp de menos de 1.000 g/mol, en un reactor de vidrio equipado con termómetro, agitador mecánico y dispositivo de destilación a vacío y se enfrió a -10 °C. Se añadió lentamente una mezcla de 3,20 g de N'-(3-aminopropil)-N,N-dimetilpropano-1,3-diamina y 0,89 g de 3-amino-1-metilaminopropano bajo agitación y se mantuvo la temperatura a -10 °C-0 °C. Seguidamente la mezcla

se agitó adicionalmente durante una noche. El metanol resultante se separa bajo vacío y se obtuvo una mezcla de compuestos de fórmula (10a) y (10b) en una relación de 2:1:



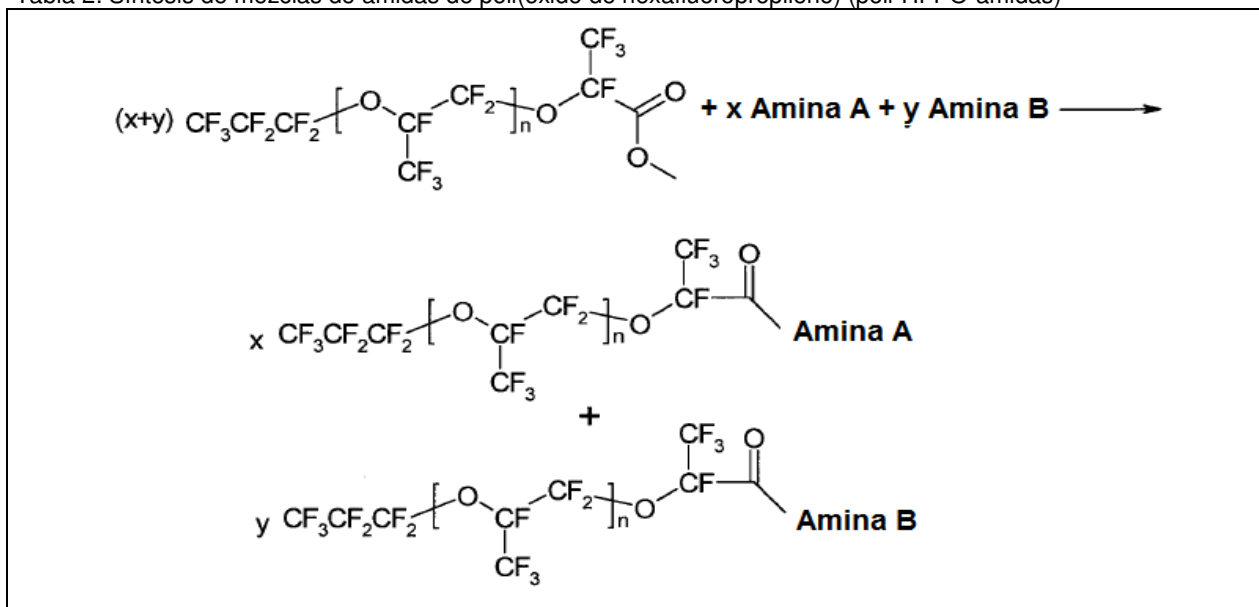
5

Ejemplos 11-26

La tabla 2 que sigue contiene mezclas de reactante A y co-reactante C. Se pueden preparar análogamente al método descrito en el ejemplo 10 usando los correspondientes materiales de partida. Pueden obtenidas también mezclando los componentes aislados, preparados mediante el método descrito en el ejemplo 1 ó 2.

10

Tabla 2: Síntesis de mezclas de amidas de poli(óxido de hexafluoropropileno) (poli-HFPO-amidas)



Ej.	x	y	Amina A	Amina B
11	3	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)
12	1,7	1	Dito	Dito
13	3	1	Dito	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂
14	2	1	Dito	Dito
15	2	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)
16	1,5	1	Dito	Dito
17	3	1	Dito	Dito
18	2	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Dito
19	3	1	Dito	Dito
20	2	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Dito
21	3	1	Dito	Dito
22	1,7	1	Dito	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂
23	2	1	Dito	Dito
24	3	1	Dito	Dito
25	4	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Dito
26	4	1	Dito	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH(CH ₃)

Ejemplo 27

Se diluyen 62,0 g del producto de reacción del Ejemplo 10 con 70 g de terc-butil-metil-éter (TBME). Seguidamente se añaden 6,4 g de Desmodur N3300 (resina de isocianato polifuncional de la empresa BAYER basada en diisocianato de hexametileno; peso equivalente = 197) y se lleva a cabo la policondensación así como la posterior reacción de reticulación a 20-40 °C. Después de que se completa la reacción, se aspira la fase de TBME y la fase polímera se lava una segunda vez con 70 g de TBME. Después de separar la fase de TBME se añade 1,0 g de ácido acético. Seguidamente se destila el TBME restante bajo presión reducida (400 a 100 mbar/ ~50-60 °C). Durante la destilación se añaden 102 g de propilenglicol. Seguidamente se añade lentamente una segunda parte de 0,8 g de ácido acético y los 228 g finales de agua. La mezcla se agita durante 1 h adicional hasta que se completa la homogeneización. Seguidamente el pH se ajusta con ácido acético a 4-5. La dispersión polímera resultante puede ser usada directamente para el tratamiento superficial de fibras textiles y cuero y, en particular, sobre papel o cartón. En el caso del papel, por ejemplo, puede ser aplicada mediante extensión, inmersión, revestimiento o prensa de encolado del papel ya formado. Otro método para el papel es la aplicación final en húmedo, que es una aplicación en la suspensión de pasta papelera. En todos los casos, los sustratos tratados con la composición descrita muestran excelentes propiedades de liberación de grasa y aceites.

Ejemplos 28-78

La tabla 3 que sigue contiene composiciones que pueden ser preparadas análogamente al método descrito en el Ejemplo 27 usando los correspondientes materiales de partida.

Tabla 3:

Ejemplo	Poli-HFPO-amida	Isocianato
28	Ej. 11	DESMODUR® N3300
29	Ej. 11	DESMODUR® N3200
30	Ej. 11	DESMODUR® N100
31	Ej. 12	DESMODUR® N3300
32	Ej. 12	DESMODUR® N3200
33	Ej. 13	DESMODUR® N3400
34	Ej. 14	DESMODUR® N3400
35	Ej. 14	DESMODUR® N3600
36	Ej. 15	DESMODUR® N3200
37	Ej. 15	DESMODUR® N3300
38	Ej. 16	DESMODUR® N3600
39	Ej. 16	DESMODUR® N3300
40	Ej. 16	DESMODUR® N3200
41	Ej. 17	DESMODUR® N3300
42	Ej. 17	DESMODUR® N3600
43	Ej. 18	DESMODUR® N3300
44	Ej. 18	DESMODUR® N3200
45	Ej. 19	DESMODUR® N3300
46	Ej. 19	DESMODUR® N3200
47	Ej. 20	DESMODUR® N3600
48	Ej. 20	DESMODUR® N3300
49	Ej. 21	DESMODUR® N3600
50	Ej. 21	DESMODUR® N3200
51	Ej. 21	DESMODUR® N3300

52	Ej. 22	DESMODUR® N3300
53	Ej. 22	DESMODUR® N3600
54	Ej. 23	DESMODUR® N3200
55	Ej. 24	DESMODUR® N3300
56	Ej. 24	DESMODUR® N3200
57	Ej. 25	DESMODUR® N3300
58	Ej. 26	DESMODUR® N3300
59	Ej. 2	DESMODUR® N3300
60	Ej. 2	DESMODUR® N3200
61	Ej. 2	DESMODUR® N3600
62	Ej. 2	DESMODUR® N100
63	Ej. 3	DESMODUR® N3600
64	Ej. 3	DESMODUR® N3300
65	Ej. 3	DESMODUR® N3400
66	Ej. 4	DESMODUR® N3300
67	Ej. 4	DESMODUR® N100
68	Ej. 6	DESMODUR® N3300
69	Ej. 6	DESMODUR® N3300
70	Ej. 7	DESMODUR® N3200
71	Ej. 7	DESMODUR® N3400
72	Ej. 7	DESMODUR® N3600
73	Ej. 7	DESMODUR® N100
74	Ej. 8	DESMODUR® N3300
75	Ej. 8	DESMODUR® N3300
76	Ej. 9	DESMODUR® N3300
77	Ej. 9	DESMODUR® N3200
78	Ej. 9	DESMODUR® N3600

Ejemplos comparativos C1:

5 Este ejemplo demostró una composición fluoroquímica preparada como en el Ejemplo 1 ó 2, pero que no porta un grupo catiónico, cuando se hace reacción con un isocianato polifuncional.

10 Se diluyen 200,0 g de producto de reacción del Ejemplo 3 con 200 g de terc-butil-metil-éter (TBME). Seguidamente se añaden 21,1 g de Desmodur N3300 (resina de isocianato polifuncional de la empresa BAYER basada en diisocianato de hexametileno; peso equivalente = 197) y se lleva a cabo la policondensación así como la reacción de reticulación posterior a 20-40 °C. Después de que se completa la reacción, la fase de TBME se separa y la fase polímera se lava una segunda vez con 70 g de TBME. Después de la separación de la fase de TBME se añade 1,0 g de ácido acético. Seguidamente el TBME restante se separa bajo presión reducida (400 a 100 mbar/~50-60 °C).
15 Durante la destilación se añaden 102 g de propilenglicol, pero el compuesto fluoroquímico resultante es insoluble y no dispersable en propilenglicol o mezclas de propilenglicol/agua u otros glicoles anteriormente citados o mezclas de glicol/agua.

La dispersabilidad en glicoles o mezclas de glicol/agua es crucial para la aplicación sobre los sustratos anteriormente citados.

20 La Tabla 4 muestra composiciones que pueden ser preparadas análogamente al método descrito en el Ejemplo

comparativo C1 usando poli-HFPO-amida de los Ejemplo 3, 4 o 5, de forma que las composiciones fluoroquímicas resultantes tampoco contienen un grupo catiónico. Todas estas composiciones no fueron solubles ni dispersables en glicol o mezcla de glicol/agua.

5 Tabla 4

Ejemplo	Poli-HFPO-amida	Isocianato	Disolvente
C2	Ej. 4	DESMODUR® N3300	Propilenglicol
C3	Ej. 5	DESMODUR® N3300	Propilenglicol/agua (1:2)
C4	Ej. 3	DESMODUR® N3300	Dietilenglicol/agua (1:1)
C5	Ej. 3	DESMODUR® N3200	Propilenglicol/agua (1:2)
C6	Ej. 5	DESMODUR® N3200	Propilenglicol
C7	Ej. 4	DESMODUR® N3300	Propilenglicol/agua (1:2)
C8	Ej. 4	DESMODUR® N3200	Propilenglicol/agua (1:1)
C9	Ej. 4	DESMODUR® N3200	Dietilenglicol

REIVINDICACIONES

1. Composición fluoroquímica que comprende una dispersión o una solución de un compuesto fluorado, en que dicho compuesto fluorado comprende el producto de reacción de al menos dos reactantes A y B, siendo el reactante A un compuesto de fórmula (I):



en la cual:

10 R_f es un grupo alquilo perfluorado,

m es de 3 a 25,

15 X es un grupo carbonilo o CH_2 ,

Y es un enlace químico o un grupo conector divalente o trivalente orgánico que porta un grupo reactivo con isocianato funcional o difuncional,

20 Z es un grupo orgánico que porta al menos un grupo catiónico;

siendo el reactante B un isocianato polifuncional o una mezcla de los mismos; y

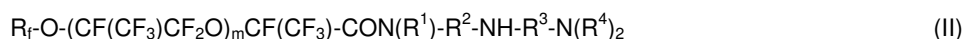
opcionalmente uno o más co-reactantes C reactivos con isocianatos.

25 2. Composición fluoroquímica según la reivindicación 1, en la que A es una mezcla de compuestos de fórmula (I), siendo m de 4 a 22 y tiene un peso molecular medio de 750 a 4.000 g/mol.

30 3. Composición fluoroquímica según la reivindicación 1 y/o 2, en la que A contiene adicionalmente 0 a 10% en peso, más preferentemente de 0 a 5% en peso, incluso más preferentemente de 0 a 1% en peso, de forma especialmente preferente de 0 a 0,1% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de reactante A, de compuestos con un peso molecular de menos de 750 g/mol.

35 4. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el reactante A puede ser un compuesto de fórmula (I), en la que Z es un grupo conector que porta al menos un grupo catiónico que incluye amina terciaria, N-óxido o grupos amonio.

5. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el reactante A es un compuesto de fórmula (II):



40 en la cual:

R_f y m son como se definieron anteriormente con todas sus realizaciones preferidas,

45 R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo de, por ejemplo, 1 a 4 átomos de carbono,

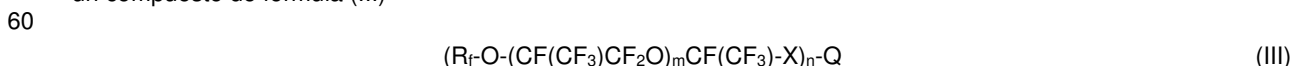
R^2 y R^3 son independientemente un alquileo de 1 a 15 átomos de carbono, y

50 R^4 es un grupo alquilo de 1 a 4 de carbono.

6. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto B de isocianato polifuncional puede ser alifático o aromático y es un compuesto no fluorado con un peso molecular que no sobrepasa 1.500 g/mol.

55 7. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el reactante B es un isocianato que contiene restos derivados de isocianato interno como tri-isocianatos que contienen biuret.

8. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el co-reactante C es un compuesto de fórmula (III)



en la cual:

R_f y m son como se definieron anteriormente,

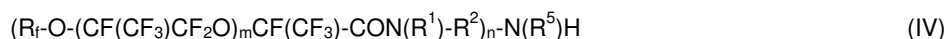
5 X es un grupo carbonilo,

Q es un grupo orgánico o un grupo conector divalente o trivalente orgánico que porta un grupo reactivo con isocianato funcional o difuncional,

10 n es 1 ó 2.

9. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el co-reactante C es un compuesto de fórmula (III), en la que Q es un grupo orgánico que comprende uno o dos grupos reactivos con isocianato que incluyen grupos tiol, hidroxilo y amino, más preferentemente grupos amino.

15 10. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que el co-reactante C es un compuesto de fórmula (IV):



20 en la que R_f , R^1 , R^2 , m y n son como se definieron anteriormente con todas las realizaciones preferidas, siendo R^5 (si n es 1) hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

25 11. Composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad estequiométrica total de grupos reactivos isocianato del reactante A y co-reactante C es desde un factor 0,9 a 1 de la cantidad estequiométrica total de grupos isocianato de reactante B.

30 12. Procedimiento para la producción de una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por hacer reaccionar reactante B con el reactante A y opcionalmente el co-reactante C a una temperatura en el intervalo de 0 a 120 °C y una presión entre la presión atmosférica y 2 bares.

35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico o en una mezcla de disolventes apróticos.

40 14. Dispersión o solución acuosa, que comprende una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Dispersión o solución que comprende 0,5 a 40% en peso de una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

45 16. Dispersión o solución según la reivindicación 15, que comprende un co-disolvente adicional.

17. Dispersión o solución según la reivindicación 16, en la que el co-disolvente es soluble en agua o al menos parcialmente soluble en agua, más preferentemente el co-disolvente tiene al menos un grupo hidroxilo, incluso más preferentemente el co-disolvente es un glicol.

50 18. Dispersión o solución según al menos una de las reivindicaciones 14 a 17, en la que están presentes aditivos adicionales, en que los aditivos se seleccionan entre almidones, almidones funcionalizados, poli(alcoholes vinílicos), carboximetil-celulosa, resinas de melamina, copolímeros de estireno-butadieno, resinas de urea-formaldehído, compuestos que contienen grupos aldehído o resinas acrílicas.

55 19. Láminas de papel tratadas con soluciones o dispersiones según al menos una de las reivindicaciones 14 a 18, que comprenden una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

20. Uso de una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, para un tratamiento superficial de sustancias fibrosas para hacerlas repelentes a aceites y agua.

21. Uso de una composición fluoroquímica según la reivindicación 20, para papel ya formado como en prensa de encolado y/o revestimiento o aplicaciones finales en húmedo.

60 22. Uso de una composición fluoroquímica según al menos una de las reivindicaciones 20 ó 21, preferentemente en la forma de la dispersión o solución según al menos una de las reivindicaciones 14 a 18, para el tratamiento de papel, materia textil o cuero con el fin de hacer que el sustrato sea repelente a aceites.