

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 006**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

D21H 19/24 (2006.01)

G03C 1/93 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2009 PCT/EP2009/058146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO10000715**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09772415 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2297220**

54 Título: **Proceso para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a sustratos**

30 Prioridad:

01.07.2008 US 77307 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2017

73 Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.
(100.0%)**

**Via Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT**

72 Inventor/es:

**PADIGALA, MAHESH;
MERONI, GRAZIA y
FINELLI, GEORGE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 006 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

Proceso para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a sustratos

Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica los beneficios de la solicitud provisional de EE.UU. N.º de serie 61/007307 presentada el 1 de julio de 2008.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método mejorado para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a sustratos, que implica el uso de ciertos aditivos fluorados.

Técnica anterior

- 10 Se conoce desde algún tiempo la aditivación de sustratos, en particular sustratos de envases (por ejemplo, sustratos celulósicos) con productos fluoroquímicos para conferir repelencia a grasa, aceite, cera y disolvente.

Estos compuestos se usan para la fabricación de sustratos adecuados que van a usarse con alimentos con grasa durante cortos periodos (cajas de doble bandeja o bolsas para hamburguesa, productos de comida rápida, palomitas, pequeños envases de cartón para patatas fritas, etc.) y durante periodos más largos (envases flexibles para alimentos con grasa, comida para perros y gatos, galletas, etc.).

- 15 Entre los modificadores fluoroquímicos comercialmente disponibles muy aptos para la presente solicitud, aquellos basado en (per)fluoropoliéteres han atraído una elevada atención debido a su mejor perfil de HSE y toxicológico con respecto a los homólogos que contienen perfluoroalquilo y sus propiedades aceptables de repelencia del aceite y agua.

- 20 Entre las técnicas para conferir oleo-repelencia a los sustratos, en particular sustratos celulósicos, se conocen tratamientos con derivados de (per)fluoropoliéter que comprenden cadenas perfluoro-oxialquilénicas en un esqueleto de poliuretano (véanse, por ejemplo, los documentos EP 1273704 A (AUSIMONT SPA (IT)) 08.01.2003 DE 1 794 356 (08.02.1973) y EP 1369442 A (10-12-2003) 10.12.2003) o con derivados de (per)fluoropoliéter que comprenden grupos fosfato (como se enseña, por ejemplo, en los documentos US 5691000 (AUSIMONT SPA (IT)) 25.11.1997, EP 1138826 A (AUSIMONT SPA (IT)) 04.10.2001, EP 1273704 A (AUSIMONT SPA (IT)) 08.01.2003 y EP 1371676 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 17.12.2003) o con derivados de (per)fluoropoliéter que tienen grupos carboxilo (como se muestra en los documentos EP 1484445 A (SOLVAY SOLEXIS SPA (IT)) 08.12.2004 y EP 1489124 A (SOLVAY SOLEXIS SPA (IT)) 22.12.2004).

- 30 Dichos derivados de (per)fluoropoliéter normalmente se incorporan en el sustrato de celulosa durante la propia fabricación del sustrato en la fábrica de papel. En realidad, dichos derivados se introducen generalmente en formulaciones tanto empleadas en el tratamiento de la prensa de encolado, el tratamiento de recubrimiento, el tratamiento de la caja de agua de la calandra como en el tratamiento de extremo húmedo en las máquinas de papel.

- 35 Una máquina de papel es en realidad un gran dispositivo deshidratante que consiste generalmente de una caja de entrada, una sección de tamiz, sección de prensa y sección de secadora en la que a partir de una suspensión diluida de fibras, y posiblemente cargas, colorantes y otros productos químicos, que se alimenta homogéneamente sobre una malla fina a través de la que se drena agua, la banda de fibras se transporta a etapas de prensa y secado posteriores.

En el tratamiento de extremo húmedo, los derivados de (per)fluoropoliéter se introducen en la dispersión en suspensión de fibras iniciales y se provoca que se depositen sobre las fibras durante la formación de la banda.

- 40 Cuando se usa en el tratamiento de la prensa de encolado, se provoca que el derivado de (per)fluoropoliéter impregne la banda de fibras del papel pasando esta última a un estanque de líquido de encolado situado encima de una línea de contacto entre rodillos. Como resultado, la banda de papel absorbe el líquido de encolado que incluye los derivados de (per)fluoropoliéter.

- 45 Cuando se usa en un tratamiento de recubrimiento, se provoca que el derivado de (per)fluoropoliéter impregne la banda de fibras de papel pasando esta última a través de una recubridora, normalmente rodillo o cuchilla dosificadora. Como resultado, se aplica una delgada película de recubrimiento del derivado de (per)fluoropoliéter a la superficie de la banda de papel.

- 50 Cuando se usa en una caja de agua de calandra, se provoca que el derivado de (per)fluoropoliéter impregne la banda de fibras de papel pasando esta última a través de una pila de calandras equipada con una caja de agua. La caja de agua aplica una disolución diluida de derivado de (per)fluoropoliéter al rodillo de calandra que entonces se transfiere a la banda de papel.

Sin embargo, en todos estos procesos, se provoca que una cantidad significativa de derivados de (per)fluoropolíéter penetre en el espesor completo y la superficie del sustrato, mientras que solo se requieren repelencia al agua y aceite en la superficie de ciertas áreas de los sustratos fabricados, en particular de papel. Por tanto, se pierden los derivados de (per)fluoropolíéter con papeles rotos y recortados. En realidad, para sustratos celulósicos, la contribución de los costes de los derivados de (per)fluoropolíéter representa una alta fracción del coste final del papel: aunque están presentes en cantidades que oscilan del 0,1 al 1 % en peso con respecto a las fibras secas, los derivados de (per)fluoropolíéter representan del 10 % hasta el 50 % de los costes totales (incluyendo el agua de proceso, la energía y la celulosa). Así, es esencial reducir el consumo de estos aditivos, su recirculación y encolado inadecuado.

- Además, dichos derivados de (per)fluoropolíéter podrían interferir con la capacidad de adhesión y capacidad de impresión de los sustratos tratados. Como los tratamientos realizados en la fábrica de papel no son selectivos y el espesor completo y las superficies se modifican completamente, la capacidad de adhesión y la capacidad de impresión del papel obtenido a partir de los mismos son pobres, de manera que las partes finales generalmente se proveen de recubrimientos / tratamiento superficial adicionales para superar estos inconvenientes.
- Así, se siente la necesidad de proporcionar un método novedoso para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a sustratos, en particular sustratos de envase que serían más económicos y proporcionarían una aplicación más a medida del aditivo sobre el sustrato, mientras que se mantiene la capacidad de adhesión y la capacidad de impresión, si se requieren, para la fabricación de envases finales, bolsas y similares.

Divulgación de la invención

- Así, es un objetivo de la presente invención un proceso para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a un sustrato, comprendiendo dicho proceso aplicar por medio de un proceso de impresión sobre al menos una porción de la superficie de dicho sustrato una composición que comprende al menos un derivado de (per)fluoropolíéter.

El solicitante ha encontrado que por medio del proceso de la invención es posible conferir propiedades adecuadas de repelencia a grasa, aceite y agua a sustratos mediante tratamiento/recubrimiento selectivo, reduciendo significativamente la cantidad total de aditivo que contiene flúor requerida para las propiedades objetivo.

Los sustratos usados en el proceso de la invención normalmente son aquellos usados en aplicaciones de envases, que comprenden, en particular sustratos de celulosa, que son de hecho los preferidos.

Los sustratos de celulosa incluyen en particular todos los tipos y clases de materiales que contienen celulosa, que incluyen en particular papel (por ejemplo, papel kraft), cartones (por ejemplo, cartón sólido blanqueado al sulfito) y otros conjuntos de fibras celulósicas.

El término 'derivado de (per)fluoropolíéter' se usa por este documento para indicar un polímero que comprende unidades recurrentes (R1), comprendiendo dichas unidades recurrentes al menos un enlace éter en la cadena principal y al menos un átomo de flúor (cadena de fluoropolioxialqueno).

El peso molecular promedio en número de la cadena de fluoropolioxialqueno del derivado de (per)fluoropolíéter es generalmente de al menos 400, preferentemente de al menos 600.

El peso molecular promedio en número de la cadena de fluoropolioxialqueno del derivado de (per)fluoropolíéter es generalmente de como máximo de 100.000, preferentemente de como máximo 20.000.

Se han obtenido buenos resultados con derivados de (per)fluoropolíéter que tienen una cadena de fluoropolioxialqueno que tiene un peso molecular promedio comprendido entre 400 y 100.000.

Se han obtenido resultados excelentes con derivados de (per)fluoropolíéter que tienen una cadena de fluoropolioxialqueno que tiene un peso molecular promedio comprendido entre 500 y 10.000.

Preferentemente, las unidades recurrentes R1 del derivado de (per)fluoropolíéter están seleccionadas del grupo que consiste en:

(I) $-\text{CFX}-\text{O}-$, en la que X es -F o $-\text{CF}_3$; y

(II) $-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{O}-$, en la que X es -F o $-\text{CF}_3$; y

(III) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$; y

(IV) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$; y

(V) $-(\text{CF}_2)_j-\text{CFZ}-\text{O}-$, en la que j es un número entero de 0 a 3 y Z es una cadena de fluoropolioxialqueno que comprende de 1 a 20 unidades recurrentes elegidas de entre las clases (I) a (IV) anteriores;

y mezclas de los mismos.

Si el derivado de (per)fluoropolíéter comprende unidades recurrentes R1 de diferentes tipos, ventajosamente dichas unidades recurrentes están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena de fluoropolioxialqueno.

El derivado de (per)fluoropolíéter puede ser 'neutro' o 'funcional'.

- 5 Un derivado de (per)fluoropolíéter neutro es un polímero que comprende una cadena de fluoropolioxialqueno y libre de grupos funcionales; grupos terminales de dicho derivado de (per)fluoropolíéter neutro normalmente son grupo fluorocarbono, que opcionalmente comprende hidrógeno o átomos de halógeno (por ejemplo, cloro).

- 10 El derivado de (per)fluoropolíéter es preferentemente un (per)fluoropolíéter funcional, es decir, un polímero que comprende una cadena de fluoropolioxialqueno, como se ha definido anteriormente, y al menos un grupo funcional que comprende un heteroátomo distinto de flúor, preferentemente un heteroátomo seleccionado de entre O, S, N, P, Si y mezclas de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término "grupo funcional" tiene su significado general como se pretende en la química orgánica y engloba átomos o combinación de átomos unidos al esqueleto de carbono de la cadena de fluoropolioxialqueno, que confiere al derivado de (per)fluoropolíéter reactividad específica y propiedades químicas.

- 15 Preferentemente, el (per)fluoropolíéter funcional es un compuesto que cumple la siguiente fórmula (I):



en la que :

- cada X es independientemente F o CF₃;
 - p y p', iguales o diferentes entre sí, son números enteros de 0 a 3;
 - 20 - R_f es una cadena de fluoropolioxialqueno como se ha definido anteriormente;
 - al menos uno de T₁ y T₂, que son iguales o diferentes entre sí, es un grupo funcional que comprende un heteroátomo elegido de entre O, S, N, P, Si y mezclas de los mismos, opcionalmente unido a otra cadena de fluoropolioxialqueno;
 - siendo elegidos los T₁ o T₂ restantes, si los hay, de entre H, átomos de halógeno, grupo terminal C₁-C₃₀.
- 25 Según una primera realización de la invención, el derivado de (per)fluoropolíéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico y derivados del mismo (por ejemplo, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio) [derivado de carboxilato de (per)fluoropolíéter].

El derivado de carboxilato de (per)fluoropolíéter según esta primera realización cumple preferentemente la fórmula:



- 30 en la que

cada uno de T, igual o diferente en cada aparición, es -CF₂-COOXa o -CF₂CF₂-COOXa;

R_{f1} es un cadena de (per)fluoropolioxialqueno que comprende unidades recurrentes (R°), estando dichas unidades recurrentes (R°) estadísticamente distribuidas a lo largo de la cadena elegidas de entre uno o más de (CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₄R₅CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O),

- 35 en las que X = F, CF₃; R₄ y R₅, iguales o diferentes entre sí, están seleccionados de entre H, Cl, o perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono; Xa es H, un metal (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo) o un grupo amonio de fórmula N(R_p)₄, en la que cada uno de R_p, igual o diferente en cada aparición, es H, un grupo alquilo o grupo hidroxialquilo.

- 40 El R_{f1} de (per)fluoropolioxialqueno tiene preferentemente un peso molecular promedio en número en el intervalo 500-10.000.

El R_{f1} de (per)fluoropolioxialqueno está seleccionado preferentemente de entre las siguientes estructuras:

(A) -(CF₂CF(CF₃)O)_a(CFYO)_b- en la que Y es F o CF₃; a y b son números enteros de forma que el peso molecular esté dentro del intervalo anterior; a/b está entre 10 y 100;

- 45 (B) (CF₂CF(CF₃)O)_a(CFYO)_b-CF₂(R'_F)CF₂-O-(CF₂CF(CF₃)O)_a(CFYO)_b- en la que R'_F es un grupo (per)fluoroalquilo C₁₋₄;

(C) $-(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zO)_h-$ en la que c, d y h son números enteros ≥ 0 de forma que el peso molecular esté dentro del intervalo anterior; c/d esté entre 0,1 y 10; h/(c+d) esté entre 0 y 0,05; z es 2 o 3;

5 (D) $-(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFYO)_g-$ en la que Y es F o CF_3 ; e, f, g son números enteros ≥ 0 de forma que el peso molecular esté dentro del intervalo anterior; e/(f+g) esté entre 0,1 y 10, f/g esté entre 2 y 10;

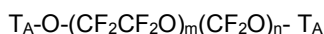
(E) $-(CF_2(CF_2)_zO)_s-$ en la que s es un número entero tal para dar el peso molecular anterior, z tiene el significado anteriormente definido;

10 (F) $-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_j-$ en la que R_4 y R_5 son iguales o diferentes entre sí y seleccionados de H, Cl o perfluoroalquilo, siendo j' un número entero ≥ 0 de forma que el peso molecular sea el anteriormente indicado;

(G) $-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_p-R'_F-O-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_q-$ en la que R'_F es un grupo (per)fluoroalquileo C_{1-4} ; p' y q' son números enteros ≥ 0 de forma que el peso molecular sea el anteriormente mencionado;

15 (H) $-(CF(CF_3)CF_2O)_j-(R'_F)-O-(CF(CF_3)CF_2O)_j'-$, siendo j'' y j''' números enteros ≥ 0 tales para dar el peso molecular anterior, R'_F es un grupo (per)fluoroalquileo C_{1-4} .

El derivado carboxílico de (per)fluoropoliéter según esta primera realización cumple lo más preferentemente la fórmula:



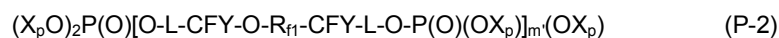
en la que:

20 $TA = -CF_2-COOX_a$ o $-CF_2CF_2-COOX_a$; siendo m y n números enteros de forma que el peso molecular promedio en número esté en el intervalo 500 a 10.000, m/n sea 0,1 a 10 y X_a tenga el significado que se ha definido anteriormente.

25 Estos derivados carboxílicos de (per)fluoropoliéter se usan preferentemente en el proceso de la invención bajo la forma de sales obtenidas por neutralización de ácidos correspondientes con bases inorgánicas u orgánicas, preferentemente tipo NaOH, KOH, NH_4OH , $R_1R_2R_3N$, en las que R_1 , R_2 , R_3 , iguales o diferentes entre sí, son H, alquilo o hidroxialquilo (por ejemplo, metilamina, dietilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, morfolina).

30 Según una segunda realización de la invención, el derivado de (per)fluoropoliéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado de grupos fosfato y derivados de los mismos (ácidos, ésteres, y similares) [derivado de fosfato de (per)fluoropoliéter].

El derivado de fosfato de (per)fluoropoliéter según esta segunda realización cumple preferentemente la fórmula (P-1) o (P-2):

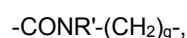


35 en la que R_{f1t} es igual a $-R_{f1}-T_t$, siendo T_t un grupo (per)fluoroalquilo C_{1-3} , que opcionalmente comprende H o Cl; R_{f1} tiene el mismo significado que se ha detallado anteriormente; m es un número entero de 1 a 3 (preferentemente 1 o 2); m' es un número entero de 0 a 20 (preferentemente de 0 a 4), Y es F o CF_3 ; L es un enlace o un grupo orgánico divalente; X_p es H, un metal (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo) o un grupo amonio de fórmula $N(R_p)_4$, en la que cada uno de R_p , igual o diferente en cada aparición, es H, un grupo alquilo o grupo hidroxialquilo.

40 El grupo divalente L está seleccionado preferentemente de entre



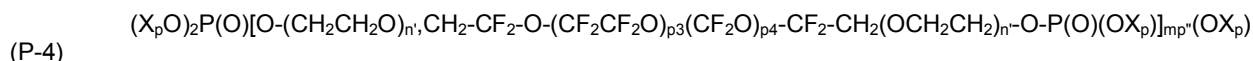
y



siendo n y q números enteros de 0 a 8, preferentemente 0 a 3.

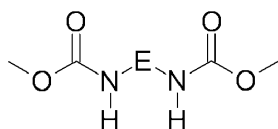
45 El derivado de fosfato de (per)fluoropoliéter según esta segunda realización cumple más preferentemente la fórmula (P-3) o (P-4):





en la que T_p es un grupo (per)fluoroalquilo C_{1-3} , que opcionalmente comprende uno o más átomos de Cl, $p_1 > 0$, $p_2 \geq 0$, siendo $p_1 + p_2$ de forma que el peso molecular esté dentro de 500 a 10.000; estando p_1/p_2 preferentemente entre 10 y 100; n' es 0 a 3; mp es 1 o 2; $p_3 > 0$, $p_4 \geq 0$, siendo $p_3 + p_4$ de forma que el peso molecular esté dentro de 500 a 10.000; estando p_3/p_4 preferentemente entre 0,1 y 10, mp'' es de 1 a 10.

Según una tercera realización de la invención, el derivado de (per)fluoropoliéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado de restos uretano de fórmula (U-1):



fórmula (U-1)

- 10 en la que E es un grupo de carbono de hidrocarburo divalente, lineal o ramificado, que opcionalmente comprende uno o más anillos aromáticos [derivado de uretano de (per)fluoropoliéter].

El derivado de uretano de (per)fluoropoliéter comprende ventajosamente al menos otro grupo funcional, además del resto uretano de fórmula (U-1), que puede ser en particular un grupo ionizable (por ejemplo, aniónico o catiónico), un grupo insaturado (por ejemplo, un doble enlace reticulado).

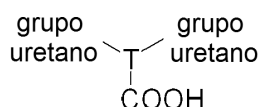
- 15 El derivado de uretano de (per)fluoropoliéter de esta tercera realización es preferentemente un polímero de poliuretano ionizable de (per)fluoropoliéter [polímero (PUR)] que comprende al menos un bloque fluorado que comprende una cadena de fluoropolioxialqueno como se ha descrito anteriormente, y al menos un bloque funcional que comprende una cadena de hidrocarburo [cadena (R_{HC})] que tiene de 2 a 14 átomos de carbono, que opcionalmente comprende uno o más grupos aromáticos o cicloalifáticos, comprendiendo dicha cadena (R_{HC}) al menos un grupo ionizable, estando dichos bloques unidos por restos uretano de fórmula (U-1), como se ha detallado anteriormente.

Se entiende que la expresión "al menos un bloque fluorado que comprende una cadena de fluoropolioxialqueno" y "al menos un bloque funcional que comprende una cadena de hidrocarburo [cadena (R_{HC})]" significa que el polímero (PUR) puede comprender uno o más de un bloque fluorado y uno o más de un bloque funcional. Generalmente, el polímero (PUR) comprende varios bloques fluorados y varios bloques funcionales. Opcionalmente, además, el polímero (PUR) podría comprender unidades recurrentes adicionales derivadas de modificadores de uretano muy conocidas, por ejemplo, de extensores de cadena, y similares.

- 30 La cadena (R_{HC}) del polímero (PUR) comprende al menos un grupo ionizable, es decir, un grupo que da un grupo catiónico o aniónico en condiciones de pH apropiadas. Entre los grupos ionizables adecuados puede hacerse mención particular de grupos ácido sulfónico de fórmula $-SO_3H$, grupos ácido carboxílico de fórmula $-COOH$, y de grupos amina, tanto comprendidos en el esqueleto de la cadena (R_{HC}) de fórmula $-N(R_N)-$, en la que R_N está seleccionado de entre H y grupos hidrocarburo que tienen 1 a 6 átomos de carbono, como comprendidos en grupos laterales como $-N(R_{N1})(R_{N2})$, en la que R_{N1} y R_{N2} , iguales o diferentes entre sí, están seleccionados independientemente de H y grupos hidrocarburo que tienen 1 a 6 átomos de carbono.

- 35 La cadena (R'_{HC}) preferida se elige de entre:

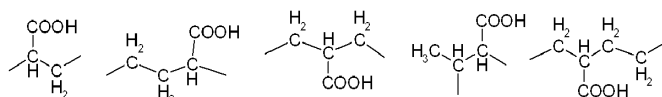
(j) cadena que contiene carboxílico (R_{HC}) de fórmula:

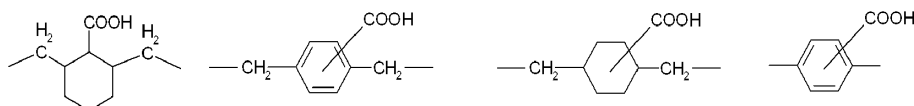


cadena (R'_{HC})

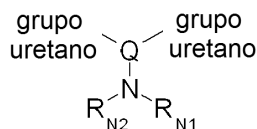
en la que T es un grupo trivalente de hidrocarburo, lineal o ramificado, cíclico o no, alifático o aromático, que comprende de 2 a 12 átomos de carbono; la cadena (R'_{HC}) de fórmula $-T(COOH)-$ está seleccionada preferentemente de entre las siguientes:

- 40



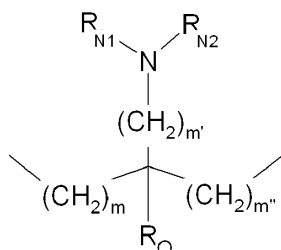


(jj) cadena que contiene amina (R''_{HC}) de fórmula:



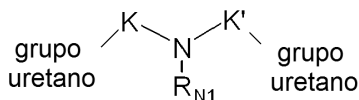
cadena (R''_{HC})

5 en la que R_{N1} y R_{N2} tienen los significados que se han definido anteriormente, Q es un grupo trivalente de hidrocarburo, lineal o ramificado, cíclico o no, alifático o aromático, que comprende de 2 a 12 átomos de carbono; la cadena (R''_{HC}) de fórmula $-Q[N(R_{N1})(R_{N2})]-$ cumple preferentemente la siguiente fórmula:



10 en la que R_{N1} y R_{N2} tienen los significados que se han definido anteriormente, siendo R_{N1} y R_{N2} preferentemente independientemente seleccionados de entre grupos alquilo C_1-C_4 , lineales o ramificados; m , m' , m'' son números enteros de 0 a 4, con la condición de que al menos uno de m y m'' sea mayor que cero; siendo R_Q H o un grupo alquilo C_1-C_4 , lineal o ramificado. Cadenas que contienen amina (R''_{HC}) preferidas son aquellas de fórmulas $-CH(CH_2-N(C_2H_5)_2)-CH_2-$ y/o $-CH(CH_2-N(CH_3)_2)-CH_2-$;

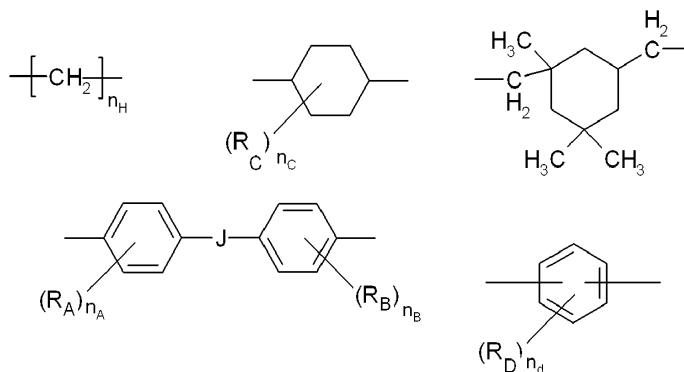
(jjj) cadena que contiene amina (R'''_{HC}) de fórmula:



cadena (R'''_{HC})

15 en la que R_{N1} tiene el significado que se ha definido anteriormente, siendo R_{N1} preferentemente seleccionado de entre grupos alquilo C_1-C_4 ; siendo K y K' grupos de hidrocarburo divalente que tienen 1 a 6 átomos de carbono.

El grupo de hidrocarburo divalente E de restos uretano se elige en particular de entre:



20

y mezclas de los mismos; en el que:

- n_H es un número entero de 1 a 12, preferentemente igual a 6;

- J es un grupo de unión divalente elegido de entre: un enlace sencillo; un grupo metileno (-CH₂-); un átomo de oxígeno (-O-); un grupo -C(CH₃)₂-; un grupo -C(CF₃)₂-; un grupo -SO₂-; un grupo -C(O)-; preferentemente J es un grupo metileno
 - cada uno de R_A, R_B, R_C, R_D, igual o diferente en cada aparición, es independientemente un átomo de halógeno (por ejemplo, Cl, Br, F), un grupo de hidrocarburo C₁-C₆ (por ejemplo, metilo, etilo), un grupo sustituyente como en particular -OR_H, -NR_{H'}R_{H''}, -C(O)-R_{H'''}, en las que R_H, R_{H'}, R_{H''}, R_{H'''}, iguales o diferentes entre sí, son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburo C₁-C₆;
 - n_A, n_B, n_d, son independientemente un número entero elegido de entre 0 y 4;
 - n_c es un número entero de 0 a 10.
- 10 El polímero (PUR) de la composición de la invención puede producirse en particular haciendo reaccionar
- al menos un perfluoropolioxilalquileo terminado en hidroxilo que cumple la siguiente fórmula (U-2):
- $$\text{Z-O-R}_{f1}\text{-Y} \quad \text{fórmula (U-2)}$$
- en la que:
- R_{f1} tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente;
- 15
- Z y Y, iguales o diferentes entre sí, son en cada aparición, independientemente, grupos hidroxilo funcionales que cumplen la fórmula -CF₂CH₂O(CH₂CH₂O)_sH, en la que s', igual o diferente en cada aparición, se elige de entre números enteros de 0 a 5; y
 - al menos un diol funcionalizado de fórmula HO-R_{HC}-OH que comprende al menos un grupo ionizable, en la que R_{HC} tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente;
- 20
- con al menos un diisocianato de fórmula OCN-E-NCO, en la que E tiene el significado que se ha definido anteriormente, y, opcionalmente,
 - uno o más extensores de cadena con un peso molecular de 60 a 450 g/mol elegidos de entre dioles de fórmula HO-R_{diol}-OH y/o diaminas de fórmula H₂N-R_{diamina}-NH₂, en las que R_{diol} y R_{diamina} son grupos de hidrocarburo C₂-C₁₄, que opcionalmente contienen grupos funcionales adicionales.
- 25 Preferentemente, los diisocianatos de fórmula OCN-E-NCO están seleccionados de los siguientes: hexametilendiisocianato (HDI), trimetilhexametilendiisocianato, isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) (H12-MDI), ciclohexil-1,4-diisocianato, 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (MDI) o sus isómeros, tolueno-2,4-diisocianato (TDI) o isómeros del mismo, xililen-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, p-fenilen-diisocianato.
- 30 Preferentemente, la cadena extendida es un diol alifático o diamina con 2 a 14 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol y más preferentemente 1,4-butanodiol; o diaminas (ciclo)alifáticas tales como, por ejemplo, isoforondiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, N-metil-propilen-1,3-diamina, N,N'-dimetiletilendiamina. El extensor de cadena más preferido es 1,4-butanodiol.
- 35 La composición usada en el proceso de la invención normalmente comprende el derivado de (per)fluoropoliéter en un vehículo líquido.
- Según una primera realización, el vehículo líquido es un medio acuoso, es decir, un medio que comprende agua como componente principal (> 50 % en peso). Las composiciones de la invención que comprenden un medio acuoso son generalmente preferidas cuando se considera el impacto ambiental.
- 40 El derivado de (per)fluoropoliéter puede solubilizarse o emulsionarse en el medio acuoso de esta realización. El medio acuoso puede opcionalmente comprender un disolvente orgánico polar, por ejemplo, al menos uno de alcoholes, glicoles, éteres. Como alcoholes pueden usarse isopropanol, etanol, metanol, t-butanol; como éteres puede hacerse mención de monometiléter de dipropilenglicol; como glicoles pueden mencionarse etileno o propilenglicoles.
- 45 Según una segunda realización, el vehículo líquido es un medio disolvente, es decir, un medio que comprende un disolvente orgánico como componente principal (> 50 % en peso). Medios disolvente de esta realización se prefieren cuando el proceso se aplique al tratamiento con derivados de PFPE que tienen poca solubilidad/dispersabilidad en agua.
- 50 Dicho disolvente orgánico puede ser fluorado o no fluorado. Entre los disolventes adecuados puede hacerse mención de disolventes orgánicos polares, que normalmente están seleccionados de entre alcoholes, glicoles,

éteres, ésteres, carbonatos de alquilo, cetonas y derivados (hetero)cíclicos. En particular puede hacerse mención de isopropanol, etanol, metanol, t-butanol, monometiléter de dipropilenglicol, metiletilcetona, acetato de etilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, N-metilpirrolidona. El isopropanol es generalmente el disolvente de elección cuando se requiere autorización para alimentos.

- 5 Opcionalmente, la composición podría comprender componentes o ingredientes adicionales.

La composición puede comprender en particular el derivado de (per)fluoropoliéter en combinación con al menos un polímero catiónico dispersable en agua o soluble en agua. Esta combinación es particularmente ventajosa cuando el derivado de (per)fluoropoliéter es un derivado de carboxilato de (per)fluoropoliéter como se ha descrito anteriormente.

- 10 Dichos polímeros catiónicos tienen normalmente una densidad de carga de al menos 1 meq/g de polímero seco; se seleccionan generalmente de entre poliaminas y/o poliamido-aminas. Polímeros catiónicos adecuados para los fines de la invención son en particular los desvelados en el documento EP 1690882 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.) 16.08.2006.

- 15 Por tanto, la composición puede contener cualquier látex adecuado en la técnica. A modo de ejemplo, látex adecuados incluyen copolímero de estireno-acrílico, copolímero de acrilonitrilo-estireno-acrílico, polímero de poli(alcohol vinílico), polímero de ácido acrílico, copolímero de etileno-alcohol vinílico, copolímero de etileno-cloruro de vinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de acetato de vinilo-acrílico, copolímero de estireno-butadieno y copolímero de acetato-etileno; se prefieren copolímero de estireno-acrílico, copolímero de estireno-butadieno, o copolímero de acetato de vinilo-acrílico.

- 20 Por tanto, la composición puede comprender opcionalmente uno o más de Hydrosol, almidón, alginato de sodio, carboximetilcelulosa, proteínas y similares.

- 25 La composición puede comprender opcionalmente un pigmento o un colorante. Pigmentos adecuados incluyen arcilla de caolín, arcillas deslaminadas, arcillas estructuradas, arcillas calcinadas, alúmina, sílice, aluminosilicatos, talco, sulfato de calcio, carbonatos cálcicos molidos y carbonatos cálcicos precipitados. Colorantes adecuados normalmente son colorantes orgánicos, que comprenden, por ejemplo, cromóforos como, por ejemplo, derivados de acridina, antraquinona, difenil o trifenilmetano, compuestos azoicos, compuestos sustituidos con nitro o nitroso, quinona, ftalocianinas, tiazina, tiazol, oxazina, oxazona, xanteno, flúor.

Por tanto, la composición puede comprender otros aditivos que incluyen arcillas, dispersantes, lubricantes, desespumantes, formadores de película, antiespumantes y reticulantes.

- 30 En el proceso de la invención, la composición que comprende al menos un aditivo de (per)fluoropoliéter se aplica por medio de un proceso de impresión sobre al menos una porción de la superficie de dicho sustrato de celulosa.

El término 'proceso de impresión' pretende por este documento indicar cualquier tipo de proceso que permita aplicar selectivamente un producto químico sobre una superficie del sustrato de celulosa preformado según un patrón predeterminado.

- 35 El proceso de impresión también comprende ventajosamente una etapa de secado; en esta etapa, la composición aplicada sobre el sustrato se seca, es decir, todos los componentes volátiles (por ejemplo, el vehículo líquido,...) se eliminan.

Dicha etapa de secado podría realizarse por diferentes medios; entre otros, puede hacerse mención de rodillos calentados, hornos de aire caliente, secadoras de IR o secadoras de UV.

- 40 En el caso de secadoras de UV, simultáneamente al secado, puede obtenerse reticulación catalizada por UV, en caso de que la composición comprenda derivados de PFPE que comprenden restos reticulables por UV.

Entre las técnicas de impresión, se prefieren aquellas basadas en la transferencia de la composición al sustrato de celulosa de superficies grabadas o rebajadas (técnicas de huecograbado). Entre ellas puede hacerse mención de métodos de grabado y flexográficos.

- 45 Debe explicarse brevemente que se prefieren estos procesos de impresión por huecograbado ya que son particularmente adecuados para transferir en sustratos de celulosa composiciones que tienen baja viscosidad, tales como aquellas usadas en la invención, y son compatibles con medios acuosos.

- 50 La impresión por grabado normalmente usa una superficie rebajada o hundida para el patrón que va a reproducirse sobre el sustrato de celulosa. Las áreas del patrón consisten generalmente de celdas en forma de panal de abeja o pocillos que son atacados o grabados en un cilindro, normalmente un cilindro de metal (prefiriéndose cobre). Las áreas sin grabar del cilindro representan las áreas sin imagen o no impresas. El cilindro normalmente gira en un baño de composición líquida, normalmente llamado la 'cuba de tinta'.

A medida que gira el cilindro grabado, el exceso composición se limpia generalmente del cilindro por una rasqueta flexible. La composición que queda en las celdas empotradas forma ventajosamente el patrón por transferencia directa al sustrato (papel u otro material) a medida que pasa entre el cilindro grabado y un cilindro de impresión, normalmente recubierto de caucho.

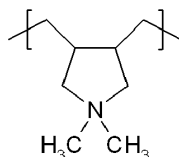
- 5 La flexografía, que es el principal proceso usado para imprimir material de envases, por ejemplo, recipientes corrugados, cartones de plegamiento, sacos multipared, sacos de papel, bolsas de plástico, cartones de leche y bebida, tazas y recipientes desechables, etiquetas, cintas adhesivas, sobres, periódicos y envoltorios (caramelo y alimento), es otro ejemplo de proceso de impresión de huecogrado.

- 10 En el proceso de impresión flexográfica típica, un diseño maestro especular positivo del patrón requerido se reproduce generalmente como un relieve 3D sobre un rodillo o placa de caucho o de material polimérico (cilindro de impresión).

- 15 La cantidad objetivo de composición se deposita sobre la superficie de la placa de impresión (o cilindro de impresión) generalmente usando un rodillo anilox grabado, normalmente recubierto por una cerámica industrial cuya superficie contiene millones de hoyuelos muy finos o celdas, cuya textura contiene una cantidad específica de composición sumergiendo en un baño adecuado de la misma, raspándose el exceso por medio de una rasqueta. El cilindro de impresión así cargado transfiere finalmente la composición sobre el sustrato.

Materiales de partida

El fijador catiónico NALKAT® 2020 disponible de Nalco Company es un cloruro de polidialildimetilamonio (PolyDADMAC) de fórmula:



- 20 El aditivo AIRVOL® 125 comercialmente disponible de Air Products es una dispersión en agua de poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido seco del 25 % en peso/peso.

Métodos de prueba

Determinación de la repelencia de aceite de sustratos de celulosa

- 25 Se sometieron sustratos de celulosa a la llamada 'prueba de kit' o 'prueba de resistencia a la grasa para papel y cartón' según el Método de prueba de TAPPI T 559 cm-02 standard, cuanto más alto sea el valor, mejor es la repelencia del aceite del sustrato.

PRUEBA DE ÁCIDO GRASO – Prueba de NFA

- 30 Se determinó la resistencia de sustratos de celulosa contra ácidos grasos del siguiente modo. Se prepararon disoluciones de ácido graso numeradas de 1 a 11 (de menos a más agresivas) combinando diferentes cantidades de aceite de ricino, ácido oleico (C18:1) y ácido octanoico (C8:0) y se acondicionaron a 60 °C.

- 35 Se introdujeron especímenes de sustratos en un horno mantenido a 60 °C y se sumergieron 5 gotas de cada disolución de prueba en cada muestra. Después de 5 minutos a 60 °C, se eliminaron las gotas de aceite con tejido absorbente y los sustratos se inspeccionaron para el oscurecimiento de la superficie. El valor de un sustrato se correspondió con el número más alto de la disolución de ácido graso que no produjo alteración a la superficie.

Síntesis de aditivos de (per)fluoropoliéter

Ejemplo preparativo 1

Se fabricó un aditivo de poliuretano de (per)fluoropoliéter aniónico según las enseñanzas del documento EP 1273704 A (AUSIMONT SPA (IT)) 08.01.2003 haciendo reaccionar:

- 40 - 507 g de diol de (per)fluoropoliéter (PFPE) (FLUOROLINK® D10H), que tiene peso equivalente de hidroxilo 761 (666 meq.);
- 148 g de isoforon-diisocianato (1333 meq); y
- 46 g de ácido dimetilpropiónico (DMPA) (671 meq) salificado con 27 g de trietilamina (267 meq).

- 45 Se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido de sólido, determinado como residuo seco, del 25 % en peso de polímero que tiene grupo aniónico.

Ejemplo preparativo 2

Se fabricó un derivado de fosfato de (per)fluoropoliéter siguiendo las enseñanzas del documento EP 1225178 A (AUSIMONT SPA (IT)) 24.07.2002 haciendo reaccionar:

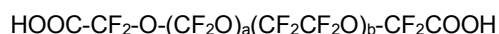
- 5
- 100 g de diol de (per)fluoropoliéter (PFPE) (FLUOROLINK® E10H), que tiene peso equivalente de hidroxilo 724 (0,138 eq.);
 - 0,025 g de agua (0,025 moles); y
 - 9,9 g de P₂O₅ (0,069 moles).

Se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido de sólido, determinado como residuo seco, del 20 % en peso de polímero que tiene grupo aniónico de fosfato de amonio.

10 Ejemplo preparativo 3

Se fabricó un derivado carboxílico de (per)fluoropoliéter siguiendo las enseñanzas del documento EP 1484445 A (SOLVAY SOLEXIS SPA (IT)) 08.12.2004 haciendo reaccionar:

- 500 g de diácido de (per)fluoropoliéter (PFPE) de fórmula:



- 15
- siendo a y b números enteros de forma que el Mw promedio en número es 1500;

- 9 g de una disolución al 30 % en peso de amoníaco.

Se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido de sólido, determinado como residuo seco, del 20 % en peso de sal de amonio de diácido de (per)fluoropoliéter.

MÉTODO Y MÁQUINA DE GRABADO

- 20
- Se usó una prensa de grabado de alimentación de bandas Cerutti de 4 colores, en la que el cilindro áspero era un cilindro continuo de 150 lpi. La disolución de tratamiento se aplicó por el rodillo aplicador al sustrato y el exceso se eliminó por una rasqueta. La velocidad de la hoja fue 400 ft/min. El sustrato de papel se trató solo sobre una cara. El papel tratado se secó usando secadoras de IR operadas a 220°F.

- 25
- En esta prueba se usaron cartones blanqueados, también conocidos como cartones sólidos blanqueados al sulfito (SBS), que son cartón de calidad suprema producido a partir de un suministro que contiene al menos 80 % de pulpa de madera blanqueada virgen, que tiene un peso de 527 lb/100 pies cuadrados (25,7 kg/m²).

Los resultados de las propiedades de repelencia del papel tratado se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Composición	PFPE en seco (%) ²	Recogido en húmedo (%) ³	Prueba de kit	Ácido graso
30 % de material del Ej. 1 (7,5 % de PFPE); 7,7 % de IPA ¹ ; 62,3 % de agua	0,15	2	9	4
25 % de material del Ej. 1 (6,25 % de PFPE); 10 % de IPA ¹ ; 75 % de agua	0,13	2	8	3
15 % de material del Ej. 1 (3,75 % de PFPE); 10 % de IPA ¹ ; 75 % de agua	0,06	1,6	8	3
5 % de material del Ej. 2 (1 % de PFPE); 10 % de IPA ¹ ; 85 % de agua	0,016	1,6	8	2
4 % de material del Ej. 2 (0,8 % de PFPE); 10 % de IPA ¹ ; 85 % de agua	0,018	2,2	9	4
3 % de material del Ej. 2 (0,6 % de PFPE); 10 % de IPA ¹ ; 87 % de agua	0,013	2,2	8	5
5 % de material del Ej. 3 (1 % de PFPE); 1,3 % de NALKAT® 2020; 93,7 % de agua	0,022	2,2	9	3

7,5 % de material del Ej. 3 (1,5 % de PFPE); 1,9 % de NALKAT® 2020; 90,5 % de agua	0,019	1,5	9	2
10 % de material del Ej. 3 (2 % de PFPE); 1,3 % de NALKAT® 2020; 88,7 % de agua	0,027	1,4	8	3
¹ : IPA = alcohol isopropílico; ² : % en peso de derivado de (per)fluoropoliéter sobre sustrato seco; ³ : % en peso de composición transferida sobre el sustrato (antes del secado)				

Los datos resumidos en el presente documento anteriormente demuestran que los derivados de (per)fluoropoliéter pueden ser satisfactoriamente aplicados por medio de este método de impresión de huecogrado, proporcionando repelencia del aceite aceptable. Como se muestra en la tabla, estas propiedades (por ejemplo, una clasificación en la prueba de kit de al menos 8) pueden lograrse con concentraciones de derivados de (per)fluoropoliéter de tan solo el 0,1 % en peso o menos. Como una comparación, cuando se han aplicado aditivos de (per)fluoropoliéter por prensa de encolado o el tratamiento de extremo húmedo en la fabricación de papel SBS de peso similar, se encontró que cantidades de derivados de (per)fluoropoliéter requeridas para lograr rendimientos similares eran de hasta 0,2 al 0,6 % en peso (véanse los documentos EP 1690882 A, EP 1489124 A, EP 1484445 A).

MÉTODO Y MÁQUINA FLEXO

En la máquina Flexo usada para estas realizaciones, una composición que contiene (per)fluoropoliéter se aplicó sobre un sustrato de celulosa mediante un rodillo anilox con 165 celdas por pulgada cuadrada, con cada volumen de celda de 13 billones de micrómetros cúbicos (165/13 BCM), equipado con una rasqueta para la eliminación del exceso de composición. El sustrato de celulosa se trató solo sobre una cara. La velocidad de la hoja fue 300 ft/min (91,4 m/min). El sustrato tratado se secó usando secadoras de IR.

El sustrato de celulosa usado fue papel kraft blanqueado que tiene un peso de 30 lb/3000 sq ft (48,8 g/m²).

Como comparación, se llevaron a cabo series similares usando en lugar del derivado de (per)fluoropoliéter un material que contiene flúor comercialmente disponible como el aditivo ZONYL® 9464, que tiene una estructura de fluoracrilato y un material que contiene flúor comercialmente disponible como LODYNE® 2010 de CIBA, que es un ácido carboxílico sustituido con perfluoroalquilo.

Los resultados de las propiedades de repelencia del papel tratado se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2

Composición	PFPE en seco (%) ²	Recogido en húmedo (%) ³	Prueba de kit	Ácido graso
50 % de material del Ej. 1 (12,5 % de PFPE); 20 % de PVOH ¹ ; 30 % de agua	1,5	11,5	9	3
100 % de material del Ej. 1 (25 % de PFPE)	1,6	6,47	8	2
85 % de material del Ej. 2 (17 % de PFPE); 5 % de PVOH ¹ ; 10 % de agua	1,91	11,07	7	4
20 % de ZONYL® (Ejemplo comparativo)	1,44	7,18	<3	0
20 % de ZONYL®; 15 % de PVOH ¹ (Ejemplo comparativo)	2,17	22	<3	0
52 % de LODYNE® 2010; 48 % de agua	2,27	11,35	<3	0
¹ : PVOH = aditivo AIRVOL® 125, que se ha detallado anteriormente; ² : % en peso de derivado de (per)fluoropoliéter sobre sustrato seco; ³ : % en peso de composición transferida sobre sustrato (antes del secado)				

Como se muestra en la tabla en el presente documento anteriormente, solo usando los aditivos de (per)fluoropoliéter del proceso de la presente invención es posible obtener papel kraft que tiene repelencia aceptable de aceite y agua

a cargas de productos fluoroquímicos limitadas. Los ejemplos de comparación demuestran bien que los materiales que contienen flúor ZONYL[®] o LODYNE[®], anunciados por lo demás activamente por ser usados en procesos de impresión/recubrimiento, dejaron de producir por los métodos flexográficos papel kraft que poseía resistencia a la grasa aceptable, incluso a elevadas cargas de productos fluoroquímicos.

- 5 Así, los resultados proporcionados por este documento demuestran bien que solo los derivados de PFPE como aquellos del proceso de la invención proporcionan ventajosamente repelencia a grasa, aceite y agua cuando se aplican por medio de procesos de impresión.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para conferir repelencia a grasa, aceite y agua a un sustrato, comprendiendo dicho proceso aplicar por medio de un proceso de impresión sobre al menos una porción de la superficie de dicho sustrato una composición que comprende al menos un derivado de (per)fluoropoliéter, en el que el derivado de (per)fluoropoliéter es un (per)fluoropoliéter funcional que comprende unidades recurrentes (R1), comprendiendo dichas unidades recurrentes una cadena de fluoropolioxialqueno que tiene al menos un enlace éter en la cadena principal y al menos un átomo de flúor, y que tiene al menos un grupo funcional que comprende un heteroátomo distinto de flúor.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el (per)fluoropoliéter funcional es un compuesto que cumple la siguiente fórmula (I):



en la que :

- cada X es independientemente F o CF₃;

- p y p', iguales o diferentes entre sí, son números enteros de 0 a 3;

- R_f es una cadena de fluoropolioxialqueno como se define en la reivindicación 1;

- al menos uno de T₁ y T₂, que son iguales o diferentes entre sí, es un grupo funcional que comprende un heteroátomo elegido de entre O, S, N, P, Si y mezclas de los mismos, opcionalmente unido a otra cadena de fluoropolioxialqueno;

- siendo elegidos los T₁ o T₂ restantes, si los hay, de entre H, átomos de halógeno, grupo terminal C₁-C₃₀.

3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el derivado de (per)fluoropoliéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico y derivados del mismo (por ejemplo, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio).

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el derivado de (per)fluoropoliéter cumple la fórmula:



en la que

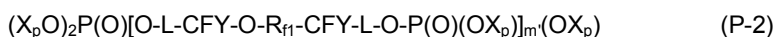
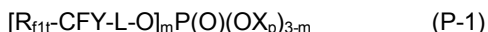
cada uno de T, igual o diferente en cada aparición, es -CF₂-COOXa o -CF₂CF₂-COOXa;

R_{f1} es una cadena de (per)fluoropolioxialqueno que comprende unidades recurrentes (R°), estando elegidas dichas unidades recurrentes (R°) estadísticamente distribuidas a lo largo de la cadena de entre una o más de (CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₄R₅CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O), en las que X = F, CF₃; R₄ y R₅, iguales o diferentes entre sí, están seleccionados de entre H, Cl, o

perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono; Xa es H, un metal (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo) o un grupo amonio de fórmula N(R_p)₄, en la que cada uno de R_p, igual o diferente en cada aparición, es H, un grupo alquilo o grupo hidroxialquilo.

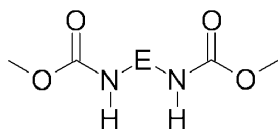
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el derivado de (per)fluoropoliéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado de grupos fosfato y derivados de los mismos (ácidos, ésteres, y similares) [derivado de fosfato (per)fluoropoliéter].

6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el derivado de fosfato de (per)fluoropoliéter cumple la fórmula (P-1) o (P-2):



en la que R_{f1t} es igual a -R_{f1}-T_t, siendo T_t un grupo (per)fluoroalquilo C₁₋₃, que opcionalmente comprende H o Cl; R_{f1} es una cadena de (per)fluoropolioxialqueno que comprende unidades recurrentes (R°), estando elegidas dichas unidades recurrentes (R°) estadísticamente distribuidas a lo largo de la cadena de entre una o más de (CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₄R₅CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O), en las que X = F, CF₃; R₄ y R₅, iguales o diferentes entre sí, están seleccionados de entre H, Cl, o perfluoroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono; m es un número entero de 1 a 3 (preferentemente 1 o 2); m' es un número entero de 0 a 20 (preferentemente de 0 a 4), Y es F o CF₃; L es un enlace o un grupo orgánico divalente; X_p es H, un metal (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo) o un grupo amonio de fórmula N(R_p)₄, en la que cada uno de R_p, igual o diferente en cada aparición, es H, un grupo alquilo o grupo hidroxialquilo.

7. El proceso de la reivindicación 2, en el que el derivado de (per)fluoropoliéter comprende al menos un grupo funcional seleccionado de restos uretano de fórmula (U-1):



fórmula (U-1)

5 en la que E es un grupo de carbono de hidrocarburo divalente, lineal o ramificado, que opcionalmente comprende uno o más anillos aromáticos [derivado de uretano de (per)fluoropoliéter].

10 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el derivado de uretano de (per)fluoropoliéter es un polímero de poliuretano ionizable de (per)fluoropoliéter [polímero (PUR)] que comprende al menos un bloque fluorado que comprende una cadena de fluoropolioxialqueno, y al menos un bloque funcional que comprende una cadena de hidrocarburo [cadena (R_{HC})] que tiene de 2 a 14 átomos de carbono, que opcionalmente comprende uno o más grupos aromáticos o cicloalifáticos, comprendiendo dicha cadena (R_{HC}) al menos un grupo ionizable, estando dichos bloques unidos por restos uretano de fórmula (U-1), como se detalla en la reivindicación 7.

9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición se aplica por una técnica de impresión basada en la transferencia de la composición al sustrato de superficies grabadas o rebajadas (técnica de huecogrado).

15 10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición se aplica por el método de grabado o flexográfico.