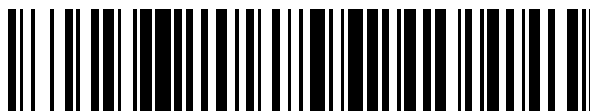


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 843**

51 Int. Cl.:

C07C 303/06 (2006.01)

C07C 309/17 (2006.01)

C07C 69/65 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2010** **PCT/EP2010/003328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010** **WO10149262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010** **E 10725981 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016** **EP 2445871**

54 Título: **Tensioactivos fluorados**

30 Prioridad:

26.06.2009 DE 102009030846

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

17.04.2017

73 Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

HIERSE, WOLFGANG;
CLAUS, ECKHARD;
KRAUSE, JAN;
KLEINEIDAM, MELANIE;
SHELLENBERGER, STEFFEN y
BATHE, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 608 843 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

Tensioactivos fluorados

El objeto de la presente invención son compuestos con grupos terminales fluorados, su uso como sustancias tensioactivas y los procedimientos de elaboración para estos compuestos.

Los tensioactivos fluorados poseen una capacidad extraordinaria para bajar la tensión superficial, que se usa por ejemplo para la hidrofobización de superficies, como por ejemplo tejidos, papel, vidrio, materiales de construcción y adsorbentes. Además existe la posibilidad de utilizarlos como agentes de interfase o emulsionantes o reductores de la viscosidad en pinturas, lacas o adhesivos.

Por regla general los tensioactivos fluorados contienen sustituyentes perfluoroalquilo que se degradan en el entorno mediante procesos de oxidación biológica y/u otra hasta ácidos carboxílicos perfluorados (PFCA) y ácidos sulfónicos perfluorados (PFAS). En los últimos años la acumulación de ácidos carboxílicos perfluorados (PFCA) y ácidos sulfónicos perfluorados (PFAS) en la naturaleza ha sido motivo de preocupación. Los PFCA y PFAS son compuestos muy persistentes cuyas variantes de cadena larga (con cadenas de perfluoroalquilo de 8 o más átomos de carbono) tienen potencial de bioacumulación. En parte son sospechosos de provocar daños en la salud (G. L. Kennedy, Jr., J. L. Butenhoff, G. W. Olsen, J. C. O'Connor, A. M. Seacat, R. G. Biegel, S. R. Murphy, D. G. Farrar, Critical Review in Toxicology, 2004, 34, 351-384).

Las aplicaciones especiales de sulfotricarbalilatos con grupos alquilo o arilo fluorados, dado el caso, se describen en el documento US 4,988,610, así como en el documento US 6,890,608 y en A.R. Pitt y col., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 114, 321-335; A.R. Pitt, Progr. Colloid Polym. Sci, 1997, 103, 307-317 y Z.-T. Liu y col., Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 22-28. En el documento US 5,300,394 se describe un procedimiento para la fabricación de una dispersión acuosa usando tensioactivos fluorados

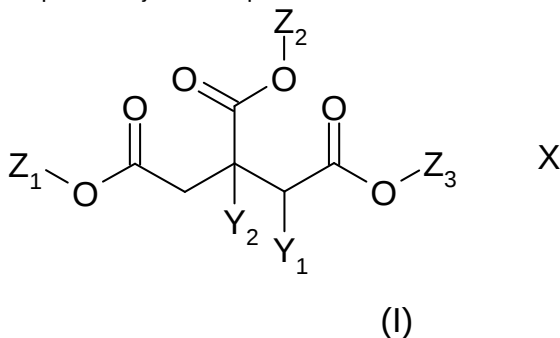
La empresa Omnova vende polímeros cuyas cadenas laterales presentan grupos terminales CF_3 o C_2F_5 . En la solicitud de patente internacional WO 03/010128 se describen aminas, ácidos, aminoácidos y ácidos de tioéter sustituidos con perfluoroalquilo que presentan un grupo de perfluoroalquilo C_3 -20.

En el documento JP-A-2001/133984 se dan a conocer compuestos tensioactivos con cadenas de perfluoroalcoxi que son adecuados para su uso en revestimientos antirreflectantes. El uso de los tensioactivos de perfluoropoliéter en emulsiones se conoce a partir del documento JP-A-09/111286. En el documento DE 102005000858 A1 se describen compuestos que llevan por lo menos un grupo pentafluorosulfuranilo en el extremo de la cadena o por lo menos un grupo trifluorometoxi en el extremo de la cadena y disponen de un grupo terminal polar, que presentan actividad superficial y que son adecuados como tensioactivos.

A partir del documento US5300394 se conocen tensioactivos fluorados. Además existe la necesidad de sustancias tensioactivas alternativas, preferentemente con un perfil de características comparable al de los tensioactivos fluorados clásicos, así como también una gran versatilidad química, que preferentemente durante la degradación oxidativa o reductiva no se degraden a ácidos carboxílicos fluorados o ácidos sulfónicos fluorados o preferentemente que sean efectivos en dosis menores que los tensioactivos fluorados tradicionales.

Ahora se han encontrado nuevos compuestos que son apropiados como sustancias tensioactivas y que preferentemente no presentan una o varias de las desventajas mencionadas anteriormente.

Un primer objeto de la presente invención son los compuestos de fórmula (I)



donde

los grupos Z_i (Z_1 , Z_2 y Z_3), independientemente entre sí, son grupos alquilo de cadena lineal o ramificada o grupos con la

estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$ con los respectivos índices ci y $c'i$, independientes entre sí, $= 0-10$ y $di = 1-5$, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor, R^1 hasta R^4 son, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, ci y $c'i$ no son $= 0$ simultáneamente y A es $= O, S$ y/o N ,

Y_1 es un grupo polar aniónico y Y_2 es un átomo de hidrógeno o al contrario,

5 X es un catión

y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo con la estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$.

Para la fórmula (I) es válido preferentemente que a) di es > 0 si Z_1, Z_2 y Z_3 son todos ellos un grupo de estructura $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ y todos los R_i se seleccionan de entre $CF_3CF_2CH_2-$, $CF_3CF_2CH_2CH_2-$, $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ o $H(CF_2)_4CH_2-$

10 y/o que b) Y_2 no es igual a OSO_3^- y X no es igual a Na^+ o K^+ , si $Z_1 = Z_2 = Z_3$ y todos los Z_i se seleccionan de entre $C_4F_9CH_2CH_2-$, $C_6F_{13}CH_2CH_2-$ o $C_8F_{17}CH_2CH_2-$.

Los restos R_i son grupos alquilo lineales o ramificados que contienen flúor. Los restos R_i pueden ser perfluorados o parcialmente fluorados y presentan preferentemente grupos terminales perfluorados. Preferentemente son grupos alquilo lineales o ramificados con flúor y de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo lineales con flúor contienen preferentemente de 1 a 6 átomos de C, en especial de 1 - 4 átomos de C. Los grupos alquilo ramificados con flúor contienen preferentemente de 3 a 6 átomos de C, en especial de 3 - 4 átomos de C. Como grupos alquilo ramificados con flúor se prefiere utilizar grupos $(CF_3)_2-CH$ o $(CF_3)_3-C$.

20 Preferentemente R^1 a R^4 son, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-4} , en especial H o CH_3 . Preferentemente ci y $c'i$ son, independientemente entre sí, un número entero del intervalo de 0 a 6, en particular de 0 - 3, muy preferentemente igual a 0 - 2, no siendo ci y $c'i$ simultáneamente $= 0$. Preferentemente di es un número entero del intervalo de 1 - 3, en particular 1.

25 Preferentemente A es igual a O o S , en particular igual a O . Los grupos Z_i son en particular iguales a $R_i(O(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$.

Se prefieren en particular los compuestos con R^1 hasta R^3 igual a hidrógeno, R^4 igual a hidrógeno o metilo, ci y $c'i$, independientemente entre sí, igual a 0-2, en particular 1, di igual a 1-3, en particular 1-3, y A igual a O , no siendo ci y $c'i$ $= 0$ simultáneamente. En una variante preferida de la invención R^4 es igual a metilo y las variables tienen estos significados preferidos. También son apropiados los compuestos en los que R^1 es igual a metilo y R^2 hasta R^4 son iguales a hidrógeno, teniendo las variables los significados preferidos.

35 Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (I), en los cuales los grupos con flúor Z_i son iguales a $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con los respectivos índices $ci=2-10$, preferentemente 2-4, en particular igual a 2, y $di=1-5$, preferentemente 0-3, especialmente preferente 1-3, en particular igual a 1, Y_1 es un grupo polar aniónico y Y_2 es un átomo de hidrógeno o al revés, X es un catión y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo con la estructura $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$, siendo preferentemente a) $d > 0$, si Z_1, Z_2 y Z_3 son todos un grupo de estructura $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ y todos los R_i se seleccionan de entre $CF_3CF_2CH_2-$, $CF_3CF_2CH_2CH_2-$, $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ o $H(CF_2)_4CH_2-$ y b) Y_2 no es igual a OSO_3^- y X no es igual a Na^+ o K^+ , si $Z_1 = Z_2 = Z_3$ y todos los Z_i se seleccionan de entre $C_4F_9CH_2CH_2-$, $C_6F_{13}CH_2CH_2-$ o $C_8F_{17}CH_2CH_2-$.

45 Además se prefieren compuestos de fórmula (I), en los cuales Z_1, Z_2 y Z_3 son, independientemente entre sí, grupos $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ai=0-6$, preferentemente igual a 1-5, en particular igual a 1-2, $bi=1-6$, preferentemente igual a 1-3, en particular igual a 1-2, $ci=2-10$, preferentemente igual a 2-4, en particular igual a 2, y $di=1-5$, preferentemente igual a 1-3, en particular igual a 1, siendo en particular $Z_1=Z_2=Z_3$. También se prefieren los compuestos en los que ai es $= 0, 1$ o 2 , preferentemente igual a 1 hasta 2, en particular igual a 1, $bi = 1$, $ci = 2$ y $di = 1$ o 2 , en particular igual a 1, y siendo $a_1 + a_2 + a_3 > 1$.

50 Si todos los Z_1, Z_2 y Z_3 se seleccionan de entre $CF_3CF_2CH_2-$, $CF_3CF_2CH_2CH_2-$, $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ o $H(CF_2)_4CH_2-$, di es preferentemente mayor que 0 en la fórmula (I). Si $Z_1 = Z_2 = Z_3$ y todos los Z_i se seleccionan de entre $C_4F_9CH_2CH_2-$, $C_6F_{13}CH_2CH_2-$ o $C_8F_{17}CH_2CH_2-$, Y_2 no es igual a OSO_3^- y X no es igual a Na^+ o K^+ .

En una realización de la invención, los compuestos según la invención pueden presentarse como mezclas en las que los compuestos individuales poseen distintos valores para ci , $c'i$ y/o di .

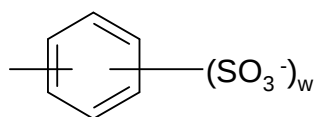
55 Los compuestos según la invención de fórmula (I) pueden incluir uno o varios grupos fluorados Z_i según la invención. Preferentemente los compuestos contienen dos o tres grupos fluorados Z_i , se prefieren en particular aquellos con tres grupos fluorados Z_i .

60 Los tres sustituyentes Z_1, Z_2 y Z_3 pueden ser todos iguales, todos distintos o dos iguales y uno distinto, con la condición de que Z_1, Z_2 y Z_3 no sean todos simultáneamente restos alquilo lineales o ramificados no fluorados. Los compuestos preferidos son aquellos en los que dos de los Z_1, Z_2 y Z_3 o todos los Z_1, Z_2 y Z_3 son iguales, en particular igual a los grupos preferentes descritos $R_i(O(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$. En este sentido se prefieren muy especialmente los siguientes restos

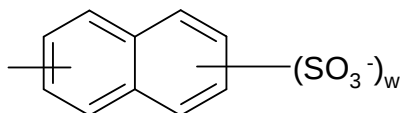
alquilo con flúor: CF_3CH_2- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$, $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$. Preferentemente los compuestos incluyen restos alquilo con 3 átomos de carbono con flúor como máximo. Son compuestos especialmente preferidos de fórmula (I) con $Z_1 = Z_2 = Z_3$ aquellos en los cuales ci o c'i es igual a 0 hasta 3, en particular 0-2, y di es > 0 , no siendo ci y $\text{c'i} = 0$ simultáneamente. Se prefieren sobre todo compuestos según la invención con di igual a 1 hasta 3, en particular igual a 1.

Si los compuestos contienen grupos terminales no fluorados Z_1 , Z_2 y Z_3 , entonces estos son preferentemente, independientemente entre sí, alquilos lineales o ramificados con 1 hasta 20 átomos de C, preferentemente 1 hasta 10 átomos de C. En particular Z_1 , Z_2 y Z_3 son, independientemente entre sí, un alquilo lineal con 3 hasta 10 átomos de C, se prefiere especialmente con 3 hasta 8 átomos de C. Si dos de los grupos Z_1 , Z_2 y Z_3 son no fluorados, entonces se prefiere que estos dos grupos sean iguales.

En un grupo preferente de compuestos que pueden usarse según la invención o compuestos según la invención representan Y_1 o Y_2 , siendo uno de los dos igual a un átomo de hidrógeno, un grupo polar aniónico seleccionado de entre $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, OPO_3^{2-} , $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}-(\text{CH}_2)_t\text{COO}^-$, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t$, $-\text{SO}_3^-$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{OSO}_3^-$, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{PO}_3^{2-}$, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{OPO}_3^{2-}$ o las fórmulas A hasta C,

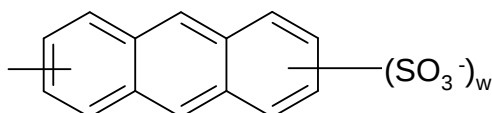


A



B

o bien



C

donde s representa un número entero en el intervalo de 1 hasta 1000, t representa un número entero seleccionado de entre 1, 2, 3 o 4 y w representa un número entero seleccionado de entre 1, 2 o 3.

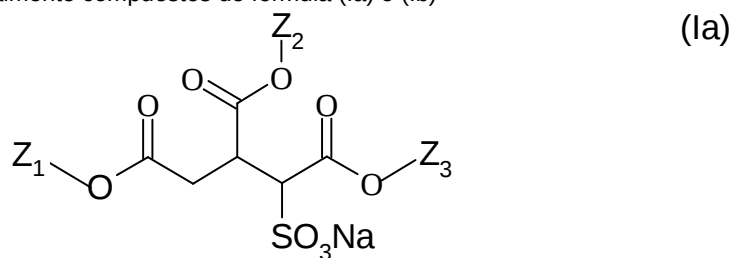
Entre los grupos aniónicos preferidos se incluyen en particular $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, OPO_3^{2-} , la subfórmula A, así como $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}-(\text{CH}_2)_t\text{COO}^-$, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{SO}_3^-$ y $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{OSO}_3^-$, donde cada uno de estos grupos se puede tomar preferentemente para sí.

A los grupos aniónicos muy especialmente preferentes pertenecen SO_3^- , $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, o OPO_3^{2-} , en particular SO_3^- . Preferentemente son en particular compuestos en los que Y_1 es un grupo sulfonato $-\text{SO}_3^-$ y Y_2 es un átomo de hidrógeno.

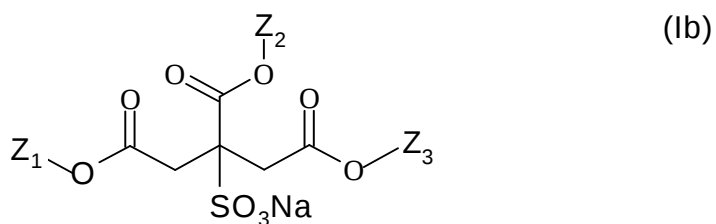
Preferentemente X es un catión monovalente, en particular H^+ , un catión de metal alcalino o NR_4^+ , donde R es $= \text{H}$ o un alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_6$ y todos los R pueden ser iguales o diferentes. Se prefiere en particular que X sea $= \text{Na}^+$, K^+ o NH_4^+ , muy preferentemente Na^+ .

Son compuestos preferidos de fórmula (I) en particular aquellos compuestos en los que todas las variables tienen un significado preferente. Se prefieren explícitamente aquellos compuestos en los que $Z_1=Z_2=Z_3= \text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_{\text{ai}}(\text{CH}_2)_{\text{bi}}(\text{O}(\text{CH}_2)_{\text{ci}})_{\text{di}}$ con $\text{ai}=1-2$, $\text{bi}=1-2$, $\text{ci}=2$, $\text{di}=1-3$, Y_1 o Y_2 es un grupo sulfonato $-\text{SO}_3^-$ y $X=\text{Na}^+$.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula (Ia) o (Ib)



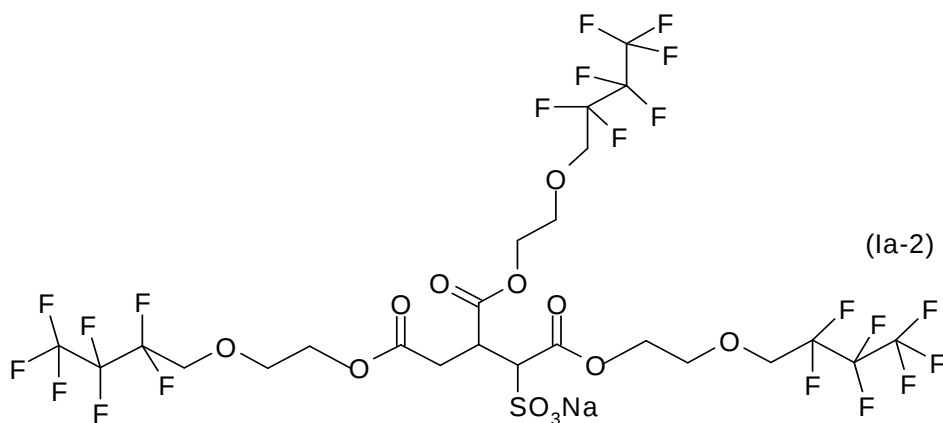
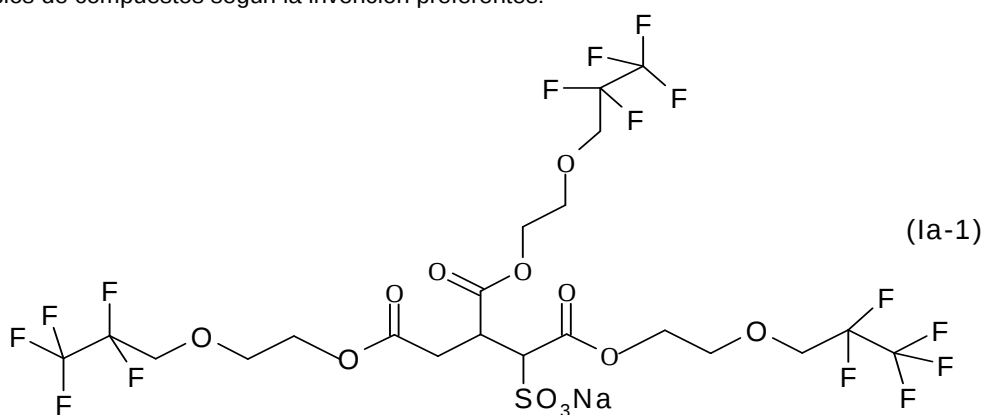
(Ia)

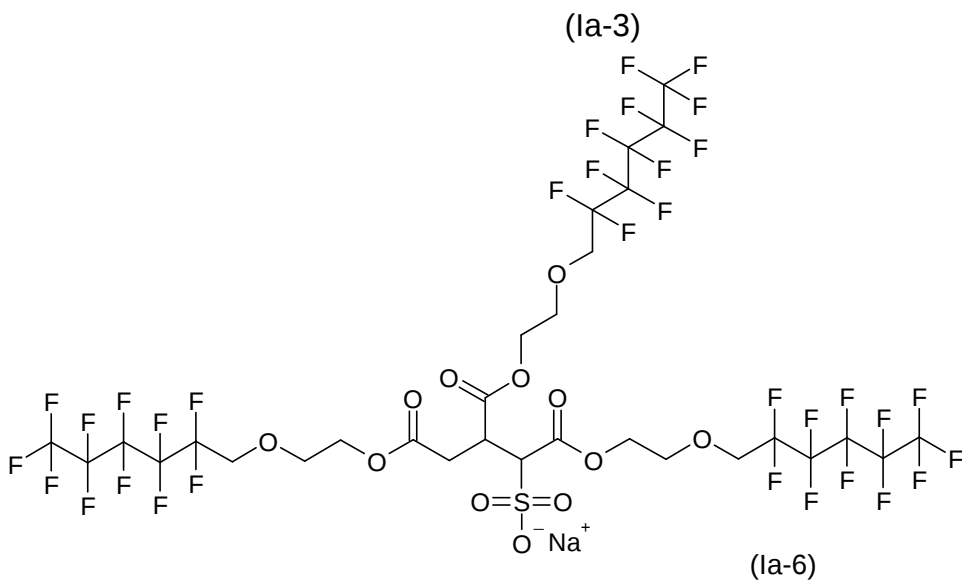
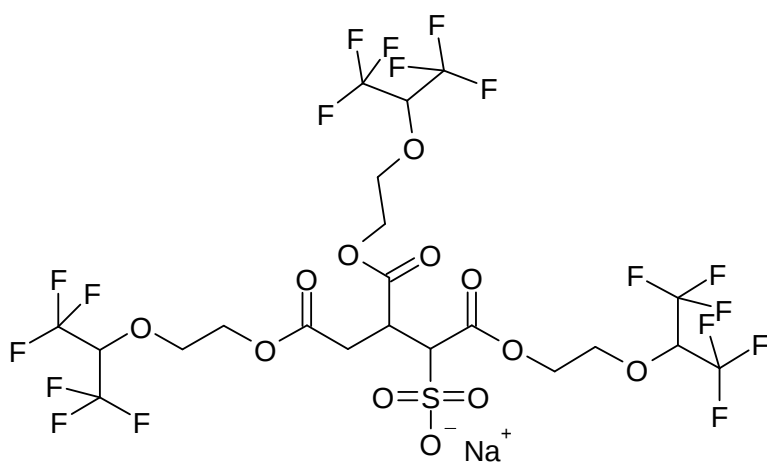
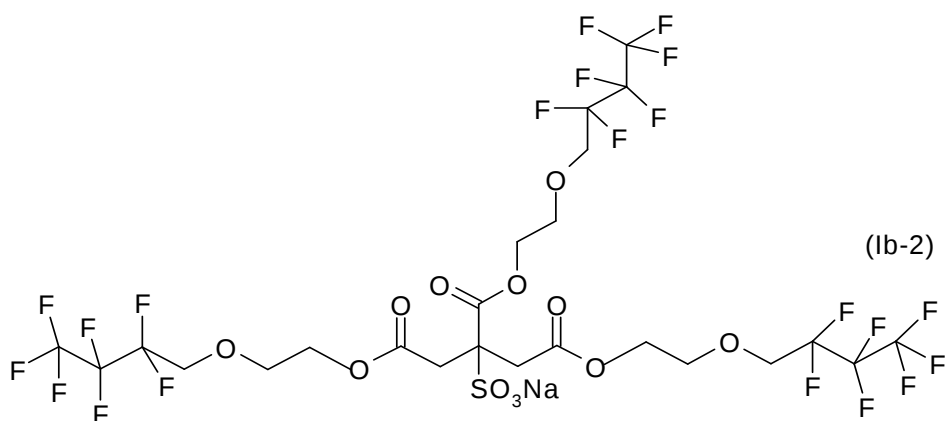


donde $Z_1=Z_2=Z_3$ y todos los Z_i se seleccionan de entre $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ci=2$, $di=1-3$ y $R_i = CF_3CF_2CH_2-$ o $CF_3CF_2CF_2CH_2-$.

5 Los compuestos según la invención de fórmula (I) se denominan en la presente invención como sulfotricarbalilatos y se basan en ésteres del ácido aconítico, a cuyo doble enlace se añade un grupo sulfonato. Se prefieren en particular los sulfotricarbalilatos con tres grupos terminales fluorados según la invención. Los compuestos según la invención de fórmula (I) también pueden presentarse como mezclas, especialmente también como mezclas de isómeros (mezclas de isómeros de constitución y/o de configuración). En particular son posibles las mezclas de diastereómeros y/o enantiómeros.

10 Son ejemplos de compuestos según la invención preferentes:





5 Donde los compuestos de las fórmulas Ia-1 y Ia-2 son especialmente preferidos.

10 Las ventajas de los compuestos según la invención pueden ser en particular:

- una actividad superficial que sea igual o superior a la de los tensioactivos de hidrocarburos convencionales en cuanto a eficiencia y/o efectividad,
- degradabilidad biológica y/o abiótica de las sustancias sin formación de productos de degradación perfluorados persistentes como PFOA (ácido perfluorooctanoico) o PFOS (perfluorooctilsulfonato),

- efecto espumante débil y/o baja estabilización de la espuma,
- buena procesabilidad en las formulaciones y/o
- estabilidad de almacenamiento.

5 Los compuestos según la invención presentan preferentemente una actividad superficial especial. Los compuestos según la invención de fórmula (I) pueden presentar propiedades medioambientales considerablemente mejoradas respecto a los tensioactivos fluorados del estado de la técnica, ya que no se degradan ni química ni biológicamente en cadenas largas de PFCA o PFAS.

10 Un segundo objeto de la presente invención es el uso de compuestos según la invención, en particular de los compuestos preferidos de fórmula (I) como agentes con actividad superficial, por ejemplo para mejorar el comportamiento de flujo y la capacidad de utilización de formulaciones de recubrimiento.

15 Así se pueden utilizar de forma especialmente ventajosa las realizaciones preferidas descritas anteriormente de los compuestos según la invención. Se prefiere usar sulfotricarbalilatos que contienen dos o tres, en particular tres, grupos fluorados según la invención. Preferentemente se usan compuestos de fórmula (Ia) y/o (Ib). Los compuestos según la invención también pueden utilizarse como mezclas, especialmente también como mezclas de isómeros (mezclas de isómeros de constitución y/o de configuración). En particular son posibles las mezclas de diastereómeros y/o enantiómeros.

20 Algunos ámbitos de aplicación son por ejemplo el uso de compuestos según la invención como aditivos en preparaciones para el recubrimiento de superficies, como pinturas, barnices, capas de protección, recubrimientos especiales en aplicaciones electrónicas o de semiconductores (p. ej. fotorresinas, recubrimientos de superficie antirreflectantes, recubrimientos de base antirreflectantes) o en aplicaciones ópticas (p. ej. recubrimientos fotográficos, recubrimientos de elementos ópticos), en abrillantadores y ceras (en particular para muebles, suelos y automóviles) o en preparaciones de aditivos para la incorporación de aditivos en las preparaciones correspondientes.

25 Así, los compuestos según la invención usualmente se integran en las correspondientes preparaciones recubiertas para la aplicación. Los medios correspondientes, que contienen por lo menos un compuesto según la invención, también son objeto de la presente invención. Preferentemente, dichos medios contienen un vehículo apropiado para el respectivo objetivo de utilización, así como también otras sustancias activas y/o aditivos. En el caso de los medios preferidos se trata de preparaciones de pintura y barniz, así como de tintas de impresión.

35 En particular también son objeto de la presente invención las formulaciones de barniz con base de agua que contienen por lo menos uno de los compuestos según la invención solo o en una mezcla con otros tensioactivos. Preferentemente se usan formulaciones de barniz basadas en los siguientes formadores de película sintéticos:

- resinas de policondensación como resinas alquídicas, poliéster saturado/insaturado,
- poliamida/imida, resinas de siliconas; resinas fenólicas; resinas ureicas y resinas melamínicas,
- resinas de poliadición como poliuretano y resinas epoxi,
- resinas de polimerización como poliolefina, compuestos de polivinilo y poliácrlato.

40 Además, los compuestos según la invención también son apropiados para su uso en barnices basados en sustancias naturales y sustancias naturales modificadas. Se prefieren barnices con base de aceites, polisacáridos como almidón o celulosa, así como también con base de resinas naturales como oligoterpenos cíclicos, politerpenos y/o goma laca. Los compuestos según la invención se pueden usar tanto en sistemas de barnizado acuosos de endurecimiento físico (termoplásticos) como también de reticulación (elastómero y durómero). Preferentemente, los compuestos según la invención mejoran las propiedades de flujo y humectación de los sistemas de barnizado.

45 Otro ámbito de aplicación de los compuestos según la invención son los procesos de fabricación de polímeros, sobre todo de fluoropolímeros. Métodos técnicos importantes para la preparación de fluoropolímeros, como por ejemplo politetrafluoroetileno (PTFE), son p. ej. la polimerización en emulsión y en suspensión. Los procesos de polimerización en emulsión y suspensión son procesos de polimerización habituales, plenamente conocidos por el especialista. En los procesos de polimerización en emulsión y suspensión el sistema contiene siempre al menos cuatro componentes: monómero insoluble en agua (predominante), agua, agente dispersante y/o agente emulsionante e iniciador. La realización del proceso de polimerización mencionado resulta familiar al especialista. En este proceso el polímero se prepara en una autoclave que contiene agua, el o los monómero(s) correspondiente(s), en su mayoría gaseosos, iniciadores, tensioactivos y otros aditivos, bajo agitación y control constante de presión y temperatura. Los compuestos según la invención son apropiados como tensioactivos para mantener en disolución acuosa las gotas o partículas altamente hidrófobas de fluoropolímero.

60 Además, los compuestos según la invención se pueden usar en productos para impermeabilización al agua, productos para impermeabilización al aceite, agentes de control del flujo/humectantes, productos de limpieza/protección contra manchas y suciedad, liberadores de tinte, agentes de protección contra el empañamiento, lubricantes, antiespumantes,

- desaeradores, aceleradores del secado, mejoradores de la resistencia a la abrasión y de la resistencia al desgaste mecánico y agentes antiestáticos, en particular en el tratamiento de tejidos (en particular ropa, alfombras, moquetas, fundas acolchadas de mobiliario y automóviles) y superficies duras (en particular superficies de cocina, instalaciones sanitarias, azulejos, vidrio), materiales textiles no tejidos, artículos de cuero, papel y cartón, madera y materiales basados en madera, sustratos minerales como piedra, cemento, hormigón, yeso, cerámica (ladrillos vidriados y no vidriados, gres, porcelana) y vidrios, así como plásticos y sustratos metálicos. Para los sustratos metálicos también es objeto de las reivindicaciones el uso en agentes anticorrosivos. Para plásticos y moldes para el procesamiento de plástico, también es objeto de las reivindicaciones el uso en agentes desmoldeadores. En el caso de los productos de limpieza y quitamanchas es también objeto de la reivindicación su uso como detergente o emulsionante y dispersante de suciedad.
- Adicionalmente se pueden usar los compuestos según la invención como agente antimicrobiano, en particular como reactivo para la modificación superficial antimicrobiana.
- Otro ámbito de aplicación de los compuestos según la invención está en los aditivos o preparaciones de aditivos en tintas de impresión con una o varias de las siguientes funciones: antiespumantes, desaeradores, agentes para el control de la fricción, humectantes, agentes de control del flujo, mejoradores de la compatibilidad con pigmentos, mejoradores de la resolución de impresión, aceleradores del secado.
- Los compuestos según la invención también se pueden usar como estabilizadores de espuma y/o para ayudar a la formación de películas, en particular en espumas para la extinción de incendios acuosas formadoras de película, tanto sintéticas como basadas en proteínas, así como en formulaciones resistentes a alcoholes (AFFF y AR-AFFF, FP, FFFP y AR-FFFP).
- Además, los compuestos según la invención se pueden emplear como aditivos en materiales poliméricos (plásticos) con una o varias de las siguientes funciones: lubricantes, reductores de la fricción interna, estabilizadores de UV, productos para impermeabilización al agua, productos para impermeabilización al aceite, agentes de protección contra la suciedad, agentes de acoplamiento para cargas, retardantes de llama, inhibidores de la migración (en particular contra la migración de plastificantes), agentes de protección contra el empañamiento.
- Además, los compuestos según la invención también son adecuados para su uso como aditivos en medios líquidos para la limpieza, para el grabado, para la modificación reactiva y/o la separación de sustancias en superficies metálicas (en particular también galvanización y anodización) o superficies semiconductoras (en particular para la fotolitografía de semiconductores: reveladores, desmoldeadores, Edge Bead Remover, agentes de grabado y limpieza), como humectante y/o mejorador de la calidad de películas separadas.
- Además, los compuestos usados como tensioactivos según la invención son apropiados para aplicaciones de lavado y limpieza, así como para un uso como aditivos/tensioactivos en productos cosméticos como por ejemplo productos de cuidado para la piel y el pelo (p. ej. champús, acondicionadores capilares y acondicionadores de pelo), espumas de baño, cremas o lociones con una o varias de las siguientes funciones: emulsionantes, humectantes, espumantes, lubricantes, agentes antiestáticos, aumentadores de la resistencia contra las grasas de la piel.
- Para los compuestos según la invención existe además el uso como aditivos en herbicidas, pesticidas y fungicidas con una o varias de las siguientes funciones: humectantes de sustratos, adyuvantes, inhibidores de espuma, dispersantes, estabilizadores de emulsión. Además, los compuestos según la invención también pueden usarse como aditivos en medios de descongelación o agentes que evitan la formación de hielo.
- Además, los compuestos según la invención son adecuados como aditivos en preparaciones para el procesamiento de minerales, en particular en licores de lixiviación y flotación, con una o varias de las siguientes funciones: humectantes, espumantes, inhibidores de espuma, así como aditivos en agentes de estimulación de fuentes de aceite de petróleo con una o varias de las siguientes funciones: humectantes, espumantes, emulsionantes.
- Otro ámbito de aplicación de los compuestos según la invención está en el uso como aditivo en adhesivos con una o varias de las siguientes funciones: humectantes, agentes de penetración, mejoradores de la adhesión de sustancias, antiespumantes.
- Además, los compuestos según la invención se pueden emplear como aditivos en lubricantes y fluidos hidráulicos con una o varias de las siguientes funciones: humectante, inhibidor de la corrosión. Además, en el caso de los lubricantes, también el uso como dispersante (en particular para partículas de fluoropolímeros) es objeto de las reivindicaciones.
- Los compuestos según la invención también se pueden usar como aditivos en masas de relleno y unión con una o varias de las siguientes funciones: productos para impermeabilización al agua, productos para impermeabilización al aceite, agentes de protección contra la suciedad, mejoradores de la resistencia a las condiciones meteorológicas, estabilizadores de UV, agentes contra la exudación de la silicona.

Todos los compuestos según la invención aplicados a los usos aquí nombrados son objeto de la presente invención. El uso respectivo de los tensioactivos para los propósitos mencionados es conocido por el especialista, de modo que el uso de compuestos a utilizarse según la invención no supone ningún problema. Preferentemente se usan compuestos de fórmula (I) en preparaciones de pintura y barniz, tintas de impresión y ceras, así como abrillantadores. Se prefiere en particular el uso en preparaciones de pintura y barniz.

Es especialmente ventajosa la aplicación en preparaciones de pintura y barniz de compuestos de fórmula (I), en particular de los compuestos de fórmula (I) descritos anteriormente como preferidos. Aquí se prefieren los compuestos en los cuales los grupos Z_i son iguales a $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con los respectivos índices $ci=2-10$, preferentemente 2-4, en particular igual a 2, y $di=1-5$, preferentemente 1-3, en particular igual a 1. Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (I), en los cuales $Z_1=Z_2=Z_3=F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ai=0-6$, preferentemente 1-5, en particular 1-2, $bi=1-6$, preferentemente 1-3, en particular 1-2, $ci=2$, $di=1-3$, preferentemente 1, Y_1 o Y_2 es igual a un grupo sulfonato $-SO_3^-$ y $X=Na^+$. En particular los compuestos de fórmula Ia-1 hasta Ia-6 son adecuados para el uso en preparaciones de pintura y barniz, especialmente los de las fórmulas Ia-1 y Ia-2.

Los compuestos según la invención de fórmula (I) se pueden elaborar preferentemente mediante esterificación del ácido aconítico o el anhídrido o cloruro de ácido o del ácido cítrico con uno o varios alcoholes Z_iOH (II) y la subsiguiente adición, preferentemente de bisulfito de sodio.

Z_i es en este caso un grupo alquilo lineal o ramificado no fluorado o un grupo de la estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{ci'})_{di}$ con los respectivos índices ci y ci' , independientemente entre sí, $= 0-10$ y $di = 1-5$, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor, R^1 hasta R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, ci y ci' no son $= 0$ simultáneamente y $A = O, S$ y/o N . Preferentemente Z_i incluye las variables descritas para los compuestos preferidos de fórmula (I), en particular un grupo $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$, con $ai=0-6$, $bi=1-6$, $ci=2-10$ y $di=1-5$. Preferentemente ai es igual a 1 o 2, bi es preferentemente igual a 1 hasta 3, en particular 1 hasta 2. Preferentemente ci es igual a 2 hasta 4, en particular 2. Preferentemente di es igual a 1 hasta 3, en particular 1.

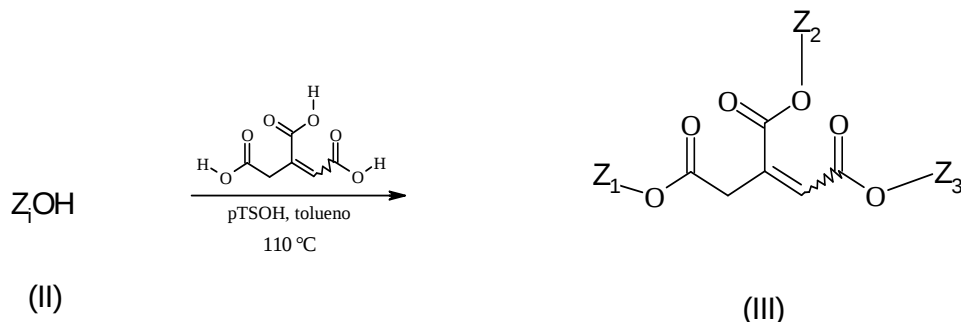
Preferentemente se usan alcoholes con grupos $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$, donde se pueden transformar uno o también varios alcoholes en mezcla o por etapas. Preferentemente solo se usa un alcohol.

La esterificación también se puede realizar en mezclas con alcoholes lineales o ramificados no fluorados o por etapas con distintos alcoholes. Los alcoholes lineales o ramificados no fluorados son preferentemente aquellos con alquilo lineales o ramificados con 1 hasta 20 átomos de C, preferentemente 1 hasta 10 átomos de C. Se prefieren en particular los alcoholes con 3 hasta 10 átomos de C, se prefieren especialmente con 3 hasta 8 átomos de C.

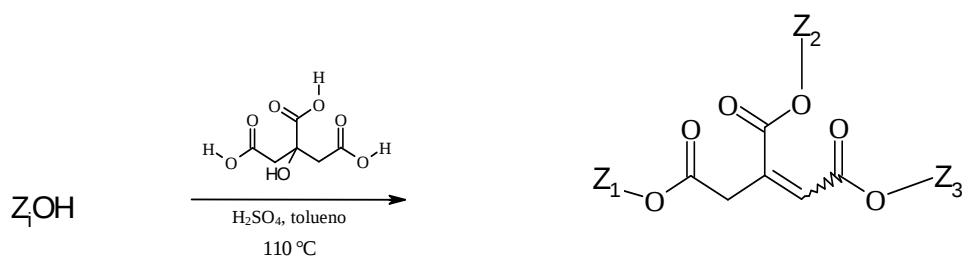
Un tercer objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para la elaboración de compuestos de fórmula (I), en particular de sulfotricarbalilatos que contienen dos o tres grupos terminales fluorados según la invención.

Los alcoholes utilizados son comerciales y/o la elaboración es conocida por el especialista (Heilmann y col. J. Fluorine Chem. 1992, 59, 387; Janulis y col. US 5,157,159 (1992)).

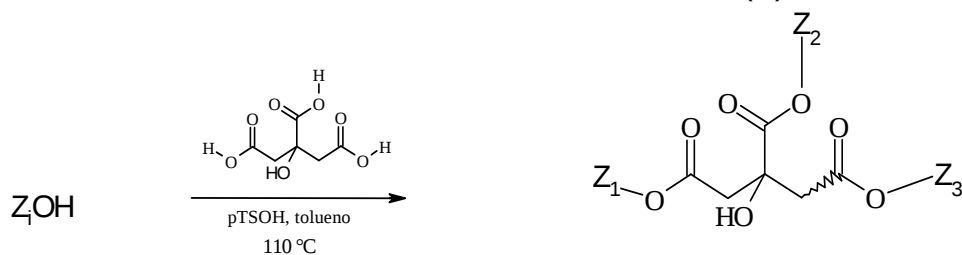
La síntesis del éster aconítico se realiza preferentemente en presencia de un catalizador común, como p. ej. ácido 4-toluensulfónico monohidratado:



Además, la síntesis del éster aconítico se puede realizar preferentemente a partir de ácido cítrico en presencia de un catalizador común, como p. ej. ácido sulfúrico. También es posible la elaboración de los correspondientes ésteres de ácido cítrico (IV).



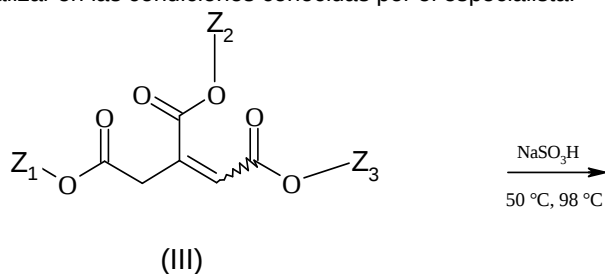
(II)



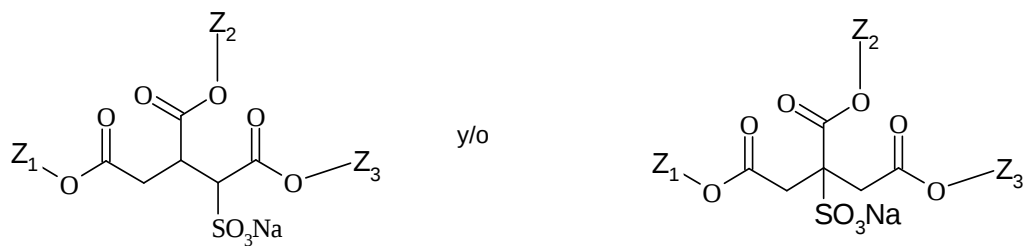
(II)

(IV)

5 En un segundo paso se realiza la introducción del grupo Y mediante la adición en el enlace doble del éster aconítico o mediante derivatización del grupo OH del éster de ácido cítrico según métodos conocidos por el especialista. El siguiente esquema muestra por ejemplo la síntesis del sulfotricarbalilato mediante la adición de bisulfito de sodio, que se puede realizar en las condiciones conocidas por el especialista:



(III)

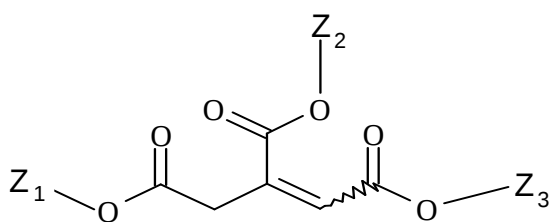


(V)

(VI)

10 La fórmula (III) devuelve la presencia de isómeros de enlace doble Z/E. La elaboración de otros compuestos según la invención se puede realizar de forma análoga a las reacciones mostradas anteriormente a modo de ejemplo. La elaboración de otros compuestos según la invención también se puede realizar según otros métodos en sí conocidos por el especialista a partir de la literatura. Se pueden usar en particular otros catalizadores de esterificación.

Un cuarto objeto según la invención son los compuestos de fórmula (III) que actúan de intermedios de los compuestos según la invención de fórmula (I) en las síntesis descritas anteriormente:



(III)

donde

los grupos Z_1 (Z_1 , Z_2 y Z_3) son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados o grupos de la estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{ci})_{di}$ con los respectivos índices ci y ci' = 0-10 independientemente entre sí, preferentemente 0-6, en particular 0-2, y di = 1-5, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor, R^1 hasta R^4 son, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, preferentemente ci y ci' no son = 0 simultáneamente, A es = O, S y/o N y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo de estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{ci})_{di}$.

Son compuestos preferidos de fórmula (III) aquellos en los que Z_1 , Z_2 y Z_3 , independientemente entre sí, son grupos $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con ai = 0-6, en particular ai = 1-5, preferentemente 1-2, bi = 1-6, preferentemente 1-3, en particular bi = 1-2, ci = 2-10, en particular ci = 2, y di = 1-5, en particular di = 1. Son especialmente adecuados los compuestos con $Z_1=Z_2=Z_3$.

También se prefieren los compuestos en los que ai es = 0, 1 o 2, preferentemente igual a 1 hasta 2, en particular igual a 1, bi = 1, ci = 2 y di = 1 o 2, en particular igual a 1, y siendo $a_1 + a_2 + a_3 > 1$.

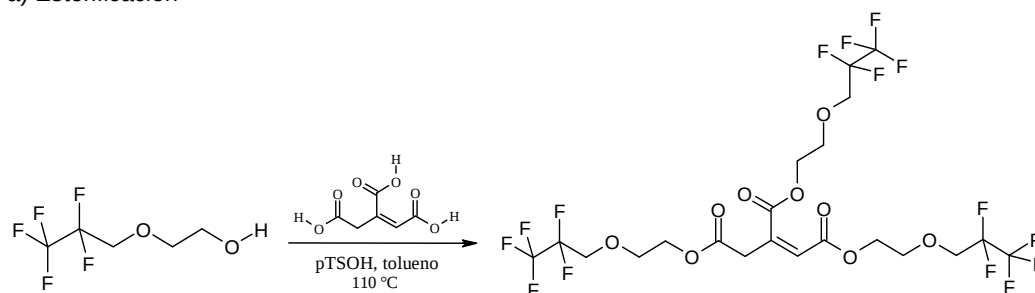
Un quinto objeto de la presente invención es el uso de compuestos de fórmula (III) como monómeros o comonómeros en la síntesis de polímeros fluorados.

Las revelaciones de las referencias bibliográficas citadas pertenecen por la presente expresamente también al contenido de la revelación de la presente solicitud. Los ejemplos siguientes explican más detalladamente la presente invención, sin limitar su ámbito de protección.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-1)

a) Esterificación



El alcohol utilizado se elabora como se describe en la literatura (Heilmann y col. J. Fluorine Chem. 1992, 59, 387; Janulis y col. US 5157159 (1992)). A continuación, se agita a reflujo una mezcla de 72,4 mmol de alcohol, 18,1 mmol de ácido aconítico (al 90 %, Alfa Aesar) y 3,6 mmol de ácido 4-toluensulfónico monohidratado (Merck KGaA) en 40 ml de tolueno durante 48 horas. El agua liberada en la reacción se retira con ayuda de un separador de agua. Se desactiva con agua. A continuación, se extrae con tolueno y se lavan con agua las fases orgánicas reunidas, se secan con sulfato de sodio y se filtran. El disolvente se destila en el rotavapor.

Purificación: por cromatografía en columna mediante gel de sílice;

Eluyente: tolueno/acetato de etilo 1/2

Sustancia: $C_{21}H_{21}F_{15}O_9$; $M=702,362$ g/mol

1H -RMN (400 MHz; en $DMSO-d_6$):

6,84 (s); 4,38-4,09 (m); 3,92-3,74 (m)ppm.

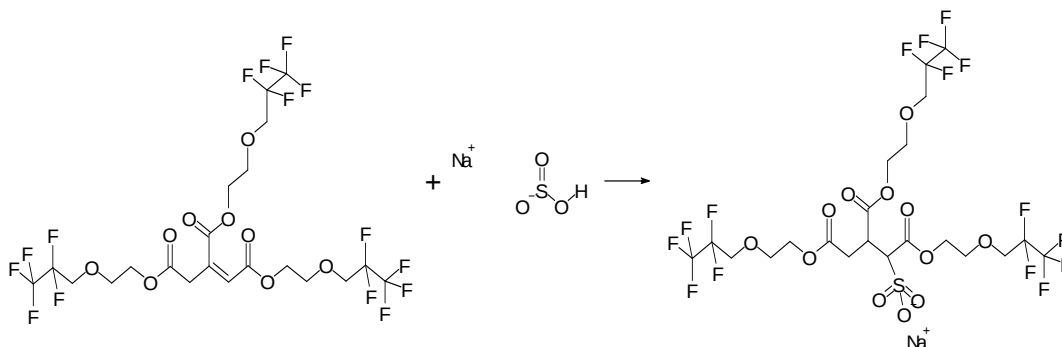
^{19}F -RMN (376 MHz; en $DMSO-d_6$):

-82,85 - -83,02 (m); -122,79 - -122,94 (m) ppm.

EM (IE, 70eV) m/z :

553 (10 %); 509 (10 %); 221 (15 %); 177 (100 %).

b) Adición



- 5 A una solución de 13,5 mmol del triéster en 45 ml de 1,4-dioxano (Merck KGaA) se añaden gota a gota a 50 °C 68 ml de solución de bisulfito de sodio (al 39 % en agua, Merck KGaA) (338 mmol) y se agita a reflujo. Tras la adición gota a gota se mantiene la temperatura de reacción a 88 °C durante 65 horas. Tras 24 y 48 horas se añaden de nuevo gota a gota 23 ml cada vez de solución de bisulfito de sodio (al 39 % en agua, Merck KGaA) (113 mmol). El disolvente se elimina en el rotavapor. El producto crudo se agrega a continuación a dietiléter (Merck KGaA), se agita y se filtra. El residuo del filtro se volvió a agitar y a filtrar. Las fases de dietiléter se reunieron y el disolvente orgánico se eliminó en el rotavapor.

Sustancia: $C_{21}H_{22}F_{15}O_{12}SNa$; $M=806,424$ g/mol

1H -RMN (400 MHz; en $DMSO-d_6$):

4,31-4,06 (m); 4,00 (d); 3,95 (d); 3,88-3,71 (m); 3,68-3,54 (m); 3,48-3,37 (m); 3,36-3,00 (m); 2,92 (d); 2,87 (d) ppm.

^{19}F -RMN (376 MHz; en $DMSO-d_6$):

- 15 -83,23 - -83,40 (m); -123,16 - -123,55 (m) ppm.

EM (FIA-ESI) m/z :

Modo pos.: 807 ($M + H$)⁺

Modo neg.: 783 ($M - Na$)⁻

20 **Ejemplo 2: Determinación de la tensión superficial estática**

Se determinan las tensiones superficiales estáticas γ de soluciones acuosas de tensioactivos con distintas concentraciones c (porcentaje en peso).

Aparato: tensiómetro de la empresa Sinterface (modelo PAT1)

Temperatura de las soluciones de medición: temperatura ambiente

- 25 Método de medición utilizado: medición de la tensión superficial en gotas suspendidas en el aire. En este caso se determinan los radios de la curvatura principal (r_1 y r_2) de los elipsoides (gotas) mediante un análisis del contorno de las gotas. Puesto que la diferencia de presión (Δp) entre el lado interior y exterior de una interfase es indirectamente proporcional al radio de curvatura, se puede calcular la tensión superficial mediante la siguiente relación:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

- 30 Ajustes del aparato: volúmenes de gotas 7-10 mm³; tiempo de medición 1500-3600 s; 1,5 imágenes/s, grosor de la gota= 1 g/cm³.

Los valores de medición se expresan en la Tabla 1. La figura 1 muestra la tensión superficial estática en función de la concentración para el sulfocarbalilato según el ejemplo 1b).

35 Tabla 1

c [%]	γ [mN/m]
0,001	49,4
0,013	35,6
0,127	28,5
0,240	24,7
0,308	22,9
0,370	22,6
0,414	22,3

0,451	21,9
0,485	21,2
0,513	20,9
0,610	21,2
1,265	20,7

Ejemplo 3: Determinación de la tensión superficial dinámica

Se determina la tensión superficial dinámica γ de una solución acuosa al 0,1% (porcentaje en peso) del compuesto 1b).

Método de medición utilizado: medición de la tensión superficial con el método de la presión de burbujas

5 Aparato: tensiómetro de la empresa SITA (modelo t 60)

Temperatura de las soluciones de medición: $21\text{ °C} \pm 0,2\text{ °C}$

En la medición de la tensión superficial dinámica se aplica presión a burbujas de aire con distintas velocidades a través de un capilar en la solución de tensioactivo. A partir del cambio de presión experimentado se puede determinar la presión superficial en función de la duración de las burbujas con la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{r(p_{\max} - \rho \cdot g \cdot h)}{2}$$

10 $p_{\max}$ = presión máxima, ρ = densidad del líquido, h = profundidad de inmersión, r = radio del capilar

Los valores de medición se expresan en la Tabla 2. La figura 2 muestra la tensión superficial dinámica en función de la duración de las burbujas para el compuesto 1b).

Tabla 2

15

Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
30	56,1
38	51,5
50	47,7
65	44,1
82	41,9
113	40
141	38,8
189	37,9
243	37,2
306	36,3
414	35,7
533	35,6
674	35,2
924	34,6
1299	34,2
1727	33,9
2200	33,7
2507	33,5
3204	33,5
4102	32,9
5473	32,9
7012	32,7
9132	32,5
11537	32,3
15707	32,1
19795	31,8
26529	31,5

35138	31,4
44790	31,3
58574	31

Ejemplo 4: Prueba anticráteres en un barniz al agua de poliuretano

Se elabora un barniz a partir de las materias primas según la Tabla 3 en el que se crean de forma dirigida defectos de superficie (cráteres) mediante dosificación excesiva del antiespumante BYK 023. Una solución muy concentrada (95 % en peso) de sulfotricarbalilato según el ejemplo 1b en Dowanol PM (Dow Chemicals) se integra en el barniz en diferentes cantidades y se comparan en cuanto a su eficacia respecto a la muestra 0 (sin sulfotricarbalilato).

Tabla 3:

Materias primas para la receta del barniz		
Producto	Función	Fabricante
Bayhydrol XP 2470	Aglutinante	Bayer
Bayhydur 304	Endurecedor de PUR	Bayer
Acetato de metoxibutilo	Disolvente	VWR
BYK-023	Antiespumante	BYK Chemie
Pasta de pigmento azul	Contraste para el sustrato	BASF

En la elaboración de las muestras de barniz contaminadas primero se introduce el aglutinante, la pasta de pigmento y el agua (Tabla 4a; vaso de PE: 860ml) y a continuación se completa una cantidad parcial del patrón (Tabla 4b; vaso de PE 350 ml).

Tabla 4a

Compuestos introducidos 1			
Pos.	Materia prima	Receta [g]	Ajustes del mezclador/agitador
1	Bayhydrol XP 2470	271,18	400 rpm; 10min; 80 mm
2	Pasta de pigmento	8	
3	H ₂ O	27,28	

Tabla 4b

Compleción			
Pos.	Materia prima	Receta [g]	Ajustes del mezclador/agitador
4	Patrón	128,55	400 rpm; 10min; 80 mm
5	Bayhydur 304	41,03	
6	Acetato de metoxibutilo	10,27	
7	H ₂ O	19,62	
8	BYK 023	0,14	600 rpm; 10min; 60 mm

Para la adición de la solución de tensioactivo primero se introduce esta (vaso de PE, 175 ml) y a continuación la cantidad de barniz respecto al peso del tensioactivo. Se elaboran tres barnices de prueba con distinto contenido de tensioactivo o sin tensioactivo (Tabla 5).

5 Tabla 5

Adición de la solución de tensioactivo				
Muestra de barniz	Peso de la solución de tensioactivo [g]	Peso del barniz [g]	C* tensio-activo[%]	Ajustes del mezclador/agitador
1	-	-	Muestra 0	-
2	0,0544	37,42	0,06	900 rpm; 5min; 40 mm
3	0,2064	47,39	0,19	900 rpm; 5min; 40 mm

* Contenido de tensioactivo respecto a la cantidad total de la muestra de barniz

10 Los barnices se aplican con ayuda de un aparato automático de aplicación de películas con aspiración por vacío (Byk Gardner E-2101) con un marco de aplicación de películas (Erichson modelo 360; volumen de llenado: 4 ml de barniz; dosis: 20 ml de inyección; velocidad de aplicación 50 mm/s; grosores de capa húmeda: 30 µm) sobre cartulinas de laca blancas (219x286 mm; fabricante: Leneta).

15 La muestra de barniz 2 está casi libre de defectos de superficie (cráteres), la muestra de barniz 3 completamente. Sin embargo, la muestra de barniz 1 presenta numerosos defectos de superficie (cráteres).

Las figuras 1 y 2 muestran la tensión superficial estática o dinámica para el compuesto 1b).

Ejemplo 5: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-2)

20 El sulfotricarbalilato de la fórmula (Ia-2) se elabora según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Fórmula molecular: $C_{24}H_{22}F_{21}O_{12}SNa$, M= 956,447 g/mol

1H -RMN (300 MHz; en DMSO- d_6):

4,26-4,02 (m); 3,91 (dd); 3,82-3,67 (m); 3,63-3,46 (m); 3,44-3,30 (m); 3,25-2,98 (m); 2,89-2,77 (m) ppm.

25 ^{19}F -RMN (282 MHz; en DMSO- d_6):

-80,42- -80,82 (m); -127,11- -127,50 (m); -119,79- -120,88 (m) ppm.

EM (FIA-ESI) m/z:

Modo neg.: 933 (M-Na)⁻

30 A continuación, se determina tanto la tensión superficial estática, como se describe en el ejemplo 2, como la tensión superficial dinámica, como se describe en el ejemplo 3. Los resultados se detallan en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6

c [%]	γ[mN/m]
0,0001	54,2
0,0011	30,6
0,0018	27,8
0,0055	25,8
0,011	21,5
0,016	18,4
0,038	17,8
0,045	17,8
0,050	17,8

0,024	17,8
0,100	17,6
0,994	17,6

Tabla 7

Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
31	68
38	66,3
49	62,7
65	58,4
83	52,1
108	44,7
144	34,8
191	27,7
241	25
325	22,9
406	20,4
522	19,3
697	18,9
859	18,8
1163	18,3
1811	18,1
2250	17,8
2590	17,8
3223	17,6
4028	17,4
5615	17,6
7247	17,5
8998	17,4
12741	17,2
16566	17,5
19736	17,1
27035	17,3
34338	16,9
43556	16,8
56679	16,8

5 **Ejemplo 6: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-3)**

El sulfotricarbalilato de la fórmula (Ia-3) se elabora según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Fórmula molecular: $C_{21}H_{19}F_{18}O_{12}SNa$, $M=860,395$ g/mol

1H -RMN (400 MHz; en DMSO- d_6):

5,48-5,37 (m); 5,35-5,21 (m); 4,30-4,09 (m); 4,07-3,90 (m); 3,57-3,46 (m); 3,40-3,32 (m); 3,15-3,05 (m); 2,82 (dd) ppm.

10 ^{19}F -RMN (376 MHz; en DMSO- d_6):

-73,53- -73,85 (m) ppm.

EM (LC-ESI-EM negativo):

RT: 9,05 (837 [M-H] $^-$)

15 A continuación, se determina tanto la tensión superficial estática, como se describe en el ejemplo 2, como la tensión superficial dinámica, como se describe en el ejemplo 3. Los resultados se detallan en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8

c [%]	γ [mN/m]
0,0001	57,9
0,001	52,5
0,01	44,0
0,10	29,2
0,25	25,4
0,53	22,7
1,03	21,7
1,22	21,3
2,46	21,0
4,74	20,8

Tabla 9

5

Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
57	31
53,1	38
47,8	52
44,7	64
42	85
39,8	111
38,7	144
37,4	190
36,5	243
36	324
35,5	423
35,2	512
34,9	706
34,6	938
34,4	1209
34	1773
33,8	2145
33,7	2498
33,6	3277
33,5	4172
33,2	5331
33,1	7431
33,1	9743
33,4	11981
32,7	15946
32,2	20560
32,1	27476
32,1	35812
32	47092
31,9	60416

Ejemplo 7: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-4)

El sulfotricarbalilato de la fórmula (Ia-4) se elabora según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Fórmula molecular: $C_{24}H_{16}F_{27}O_9SNa$, $M=1016,391$ g/mol

1H -RMN (400 MHz; en DMSO- d_6):

4,51-4,25 (m); 4,14 (d); 4,08 (d); 3,70-3,59 (m); 3,55-3,45 (m); 3,37-3,15 (m); 2,97 (dd) ppm.

^{19}F -RMN (376 MHz; en DMSO- d_6):

5 -80,95 - -81,39 (m); -113,39 - -114,00 (m); -124,36 - -124,82 (m); -126,02 - -126,38 (m) ppm.

EM (LC-ESI-EM negativo):

RT: 10,60 (993 [M-H])

10 A continuación, se determina tanto la tensión superficial estática, como se describe en el ejemplo 2, como la tensión superficial dinámica, como se describe en el ejemplo 3. Los resultados se detallan en las Tablas 10 y 11.

Tabla 10

c [%]	γ [mN/m]
0,0001	71,6
0,0003	66,3
0,0006	40,8
0,0010	22,4
0,0018	17,6
0,0020	17,5
0,0024	17,0
0,005	16,8
0,01	16,6
0,10	16,3
0,93	16,2

15 Tabla 11

Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
31	72,3
38	72,2
49	72,1
68	72,1
84	72,2
112	71,8
145	71,9
190	71,6
244	71,3
320	71,3
391	71
521	71
706	70,5
869	70,2
1224	70,4
1613	70
2102	70,3
2572	70,2
3329	69,5
4290	69,2
5506	68,5
6850	67,5
9319	65,7

11716	64,2
15108	60
19279	55,8
24035	50,2
30865	40,8
40016	32,1
55320	24,4

Ejemplo 8: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-5)

El sulfotricarbalilato de la fórmula (Ia-5) se elabora según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Fórmula molecular: $C_{30}H_{16}F_{39}O_9SNa$, $M=1316,436$ g/mol

1H -RMN (300 MHz; en DMSO- d_6):

4,53-4,25 (m); 4,13 (d); 4,06 (d); 3,69-3,60 (m); 3,54-3,46 (m); 3,27 (ddd); 3,04-2,96 (m); 2,61-2,42 (m) ppm.

^{19}F -RMN (282 MHz; en DMSO- d_6):

-81,74 - -82,27 (m); -113,61 - -114,41 (m); -122,50 (s); -123,29 - -124,35 (m);

-126,74 - -127,31 (m) ppm.

EM (LC-ESI-EM negativo):

RT: 11,91 (1293 [M-H]⁻)

A continuación, se determina tanto la tensión superficial estática, como se describe en el ejemplo 2, como la tensión superficial dinámica, como se describe en el ejemplo 3. Los resultados se detallan en las Tablas 12 y 13.

Tabla 12

c [%]	γ [mN/m]
0,0001	71,9
0,001	71,5
0,01	71,4
0,10	52,9
0,98	54,5

Tabla 13

Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
31	72,8
38	72,9
49	72,8
64	72,8
86	72,9
110	72,7
146	72,7
187	72,9
244	72,9
319	73,1
393	73,2
524	73,3
715	73,4
890	73,3
1257	73,1
1614	72,9
2142	73
2536	73
3283	72,8

4222	72,8
5476	72,8
7128	72,9
9188	72,7
11868	72,7
15248	72,5
20919	72,5
26720	72,3
34303	72,3
44207	72,1
60491	72,2

Ejemplo 9: Síntesis del sulfotricarbalilato de fórmula (Ia-6)

El sulfotricarbalilato de la fórmula (Ia-6) se elabora según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Fórmula molecular: $C_{30}H_{22}F_{33}O_{12}SNa$, $M=1256,492$ g/mol

1H -RMN (400 MHz; en DMSO- d_6):

4,28-4,05 (m); 3,91 (d); 3,84 (d); 3,82-3,69 (m); 3,51-3,45 (m); 3,39-3,30 (m); 3,25-3,09 (m); 3,02 (dd); 2,83 (dd) ppm.

^{19}F -RMN (376 MHz; en DMSO- d_6):

-80,94 - -81,23 (m); -119,39 - -119,96 (m); -123,34 - -123,87 (m); -126,30 - -126,76 (m) ppm.

EM (LC-ESI-EM negativo):

RT: 11,38 (1233 [M-H]⁻)

A continuación, se determina tanto la tensión superficial estática, como se describe en el ejemplo 2, como la tensión superficial dinámica, como se describe en el ejemplo 3. Los resultados se detallan en las Tablas 14 y 15.

Tabla 14

c [%]	γ [mN/m]
0,0001	72,2
0,0011	72,1
0,0020	65,0
0,0023	60,6
0,0033	44,0
0,0038	26,8
0,0050	15,8
0,0100	15,7
0,10	15,4
1,00	15,4

Tabla 15

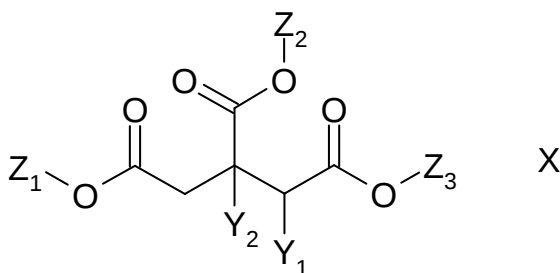
Duración de las burbujas [ms]	γ [mN/m]
31	71,7
40	71,4
51	71,4
64	70,9
84	70,9
111	70,9
144	70,4
186	70,4
244	70,1

ES 2 608 843 T3

322	69,8
398	69,7
525	69,6
715	69,5
934	68,7
1221	67,7
1597	67,2
2099	66
2501	65,3
3243	64,3
4142	62,3
5208	61
7135	58,1
8938	55,7
11481	53,5
15165	50,3
19619	48,2
24941	46,1
33879	44
41071	41,8
54632	40,7

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)



(I)

donde

los grupos Z_i (Z_1 , Z_2 y Z_3), independientemente entre sí, son grupos alquilo de cadena lineal o ramificada o grupos de estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{ci})_{di}$ con los respectivos índices ci y ci' , independientemente entre sí, $=0-10$ y $di=1-5$, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor, R^1 hasta R^4 son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, ci y ci' no son $=0$ simultáneamente y A es $=O$, S y/o N ,

Y_1 es un grupo polar aniónico y Y_2 es un átomo de hidrógeno o al contrario,

X es un catión

y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo de estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{ci})_{di}$.

2. Compuestos según la reivindicación 1, **caracterizados porque** las variables de la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

los grupos Z_i (Z_1 , Z_2 y Z_3) son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados o grupos de estructura $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con los respectivos índices $ci=2-10$ y $di=1-5$, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor,

Y_1 es un grupo polar aniónico y Y_2 es un átomo de hidrógeno o al revés,

X es un catión

y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo de estructura $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$.

3. Compuestos según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** contienen grupos alquilo lineales o ramificados no fluorados de 1 hasta 10, en particular de 3 hasta 8, átomos de carbono.

4. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizados porque** X es un catión monovalente, en particular H^+ o un catión de metal alcalino, en particular Na^+ , o NR_4^+ , donde R es $=H$ o alquilo $C1 - C6$, en particular H^+ , y todos los R pueden ser iguales o distintos

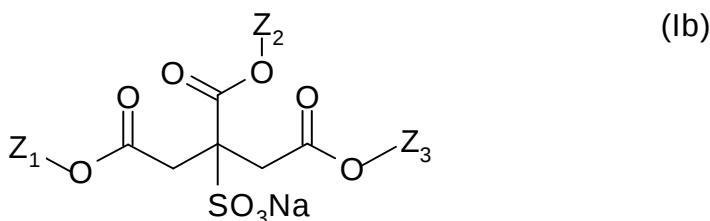
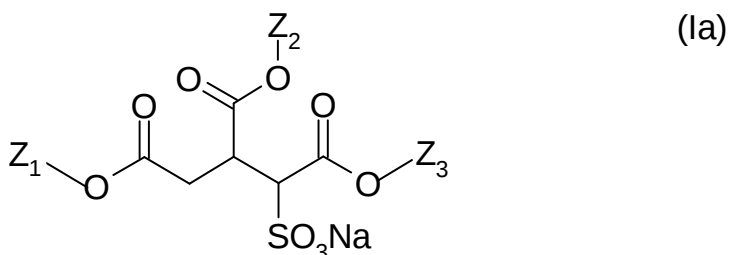
5. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 4, **caracterizados porque** los compuestos contienen dos o tres, en particular tres, grupos fluorados Z_i .

6. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 5, **caracterizados porque** Z_1 , Z_2 y Z_3 , independientemente entre sí, son grupos $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ai=0-2$, en particular $ai=1-2$, $bi=1-6$, en particular $bi=1-2$, $ci=2-10$, en particular $ci=2$, y $di=1-5$, en particular $di=1$, donde en particular $Z_1=Z_2=Z_3$.

7. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 6, **caracterizados porque** Y_1 o Y_2 , en particular Y_1 , es un grupo sulfonato $-SO_3^-$.

8. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 7, **caracterizados porque** $Z_1=Z_2=Z_3=F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$, con $ai=1-2$, $bi=1-2$, $ci=2$ y $di=1$, Y_1 es un grupo sulfonato $-SO_3^-$, Y_2 es un átomo de hidrógeno y $X=Na^+$.

9. Compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 8, **caracterizados porque** se corresponden con las fórmulas (Ia) o (Ib)



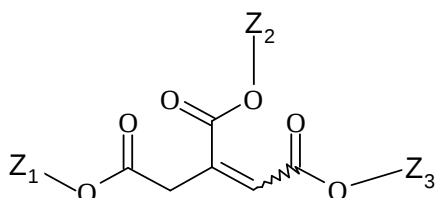
donde $Z_1=Z_2=Z_3$ y todos los Z_i se seleccionan de entre $R_i(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ci=2$, $di=1-3$ y $R_i = CF_3CF_2CH_2-$ o $CF_3CF_2CF_2CH_2-$.

10. Utilización de compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 9 como agente con actividad superficial, en particular como aditivo en preparaciones de barniz y pintura, tintas de impresión y ceras, así como abrillantadores.

11. Medios, en particular preparaciones de pintura y barniz, que contienen por lo menos un compuesto según la reivindicación 1 y un vehículo apropiado para el respectivo fin de utilización, así como sustancias activas específicas en caso necesario.

12. Procedimientos para la elaboración de compuestos según una o varias de las reivindicaciones de la 1 hasta la 9 que incluyen a) la esterificación del ácido aconítico o del ácido cítrico o su anhídrido o cloruro de ácido con uno o varios alcoholes de fórmula Z_iOH (II), preferentemente en presencia de un catalizador, y b) la adición, preferentemente de bisulfito de sodio, en el enlace doble olefínico o la derivatización del grupo OH, donde los alcoholes poseen grupos Z_i según la reivindicación 1.

13. Compuestos de fórmula (III)



(III)

donde

los grupos Z_i (Z_1 , Z_2 y Z_3), independientemente entre sí, son grupos alquilo lineales o ramificados o grupos de estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$ con los respectivos índices ci y $c'i = 0-10$, independientemente entre sí, y $di=1-5$, donde R_i es un resto alquilo lineal o ramificado que contiene flúor, R^1 hasta R^4 , independientemente entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado y A es = O, S y/o N, y por lo menos uno de los grupos Z_i es un grupo de estructura $R_i(A(CR^1R^2)_{ci}(CR^3R^4)_{c'i})_{di}$ y ci y $c'i$ no son = 0 simultáneamente.

14. Compuestos según la reivindicación 13, **caracterizados porque** Z_1 , Z_2 y Z_3 , independientemente entre sí, son grupos $F_3C(CF_2)_{ai}(CH_2)_{bi}(O(CH_2)_{ci})_{di}$ con $ai=0-6$, en particular $ai=1-2$, $bi=1-6$, en particular $bi=1-2$, $ci=2-10$, en particular $ci=2$, y $di=1-5$, en particular $di=1-3$, donde en particular $Z_1=Z_2=Z_3$.

15. Utilización de compuestos según la reivindicación 13 como monómeros o comonómeros en la síntesis de polímeros fluorados.

Figura 1: tensión superficial estática γ del sulfotricarbalilato según el ejemplo 1b)

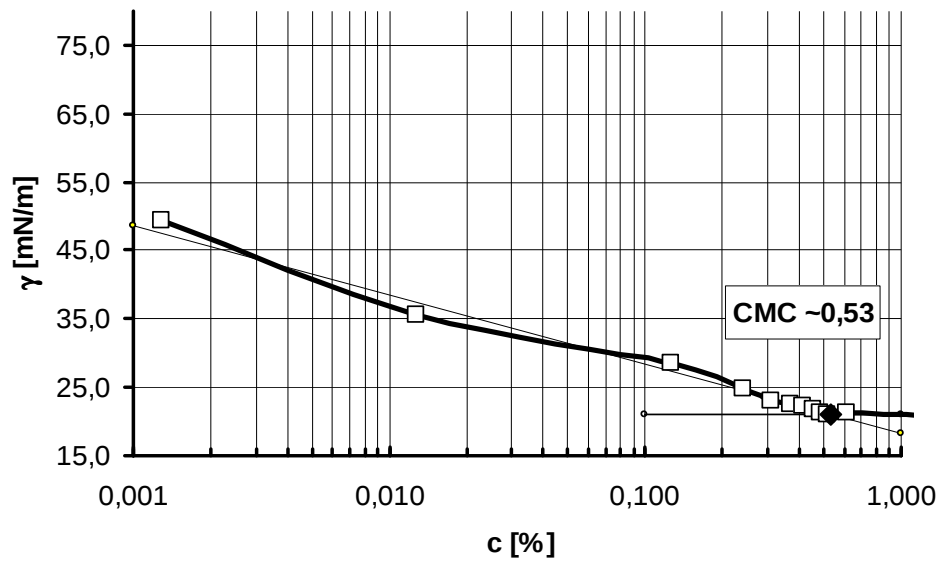


Figura 2: tensiones superficiales dinámicas γ del sulfotricarbalilato según el ejemplo 1b)

