

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 070**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2013** **E 13184444 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017** **EP 2722371**

54 Título: **Composición de fosfonato de fluoroalquilo**

30 Prioridad:

16.10.2012 US 201261714480 P

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

15.06.2017

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HEJL, ANDREW;
KRASOVSKIY, ARKADY;
MAJUMDAR, PARTHA y
WINKLE, MARK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

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

ES 2 617 070 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de fosfonato de fluoroalquilo

Antecedentes de la invención.

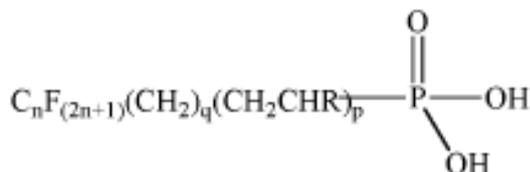
La presente invención se refiere a una composición que comprende un fosfonato de fluoroalquilo y un aglutinante.

- 5 La patente WO 03/102003 describe compuestos de ácido fosfónico fluorinado que forma monocapas sobre la superficie de materiales dando como resultado una disminución de la energía superficial. Sin embargo, este documento no describe ninguna combinación de tales ácido perfluoroalquil fosfónico y sus sales con un aglutinante.

La resistencia de bloque es la capacidad de una pintura de no pegarse. Por ejemplo, una buena resistencia de bloque ayuda a que una puerta no se pegue a la jamba de la puerta o ayuda a que una ventana no se pegue a su marco. La resistencia de bloque se logra en formulaciones de pintura al agua a través de aditivos de bloque tal como surfactante alquil fluorado que contiene una concentración alta de flúor. Esto compuestos muy fluorados típicamente tienen mejor comportamiento en composiciones de recubrimiento arquitectónico que los que contienen niveles de flúor más bajos. Desafortunadamente, los tensioactivos con mejor comportamiento son los más costosos de producir y tienden a ser no respetuosos con el medioambiente. Un tipo de tales tensioactivos populares es fluoroalquil fosfato, que tiene un número de inconvenientes. Fluoroalquil fosfatos son difícil de preparar como compuestos puros – su preparación es inherentemente no selectiva dando como resultado cantidades significativas de dialquil fosfatos indeseables; segundo, en general los fosfatos son susceptibles de degradación a través de hidrólisis; tercero, las presiones regulatorias han resultado en la eliminación gradual de hidratos de carbono perfluorados C₈ y superiores y compuestos que contienen este sustituyente, tal como CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂OPO₃⁻², que está encaminado a prohibirse como un aditivo en sistemas aglutinantes en 2015. La patente de EEUU 2008/0113085 describe composiciones que comprenden uno o más fosfatos con base polifluoréter ampliamente definidos que pueden impartir resistencia de bloque a composiciones de recubrimiento. Sin embargo, este documento no describe ninguna composición que comprende una sal de compuesto ácido fluoroalquil fosfónico usado en la presente invención. Por consiguiente, debería ser deseable encontrar tensioactivos fluorados eficaces que resuelvan las objeciones de fluoroalquil fosfatos mientras que mantienen o mejoran el comportamiento de bloque de aglutinantes.

Compendio de la invención.

La presente invención aborda una necesidad en la técnica de proporcionar una composición de pintura que comprende un aglutinante y una sal del siguiente ácido fluoroalquil fosfónico:

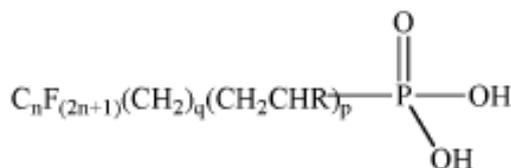


- 30 donde R es H o alquil C₁-C₆; n es de 2 a 6; q es 0 o 1; y p es de 0 a 10, con la condición de que al menos uno de p y q no es 0; y donde la concentración de sal de ácido fluoroalquil fosfónico es de 0,01 a 3 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes.

La composición de pintura de la presente invención aborda una necesidad que comprende un tensioactivo que se prepara fácilmente con alta pureza, que es estable a hidrólisis, y que es más respetuoso con el medioambiente que su fosfato equivalente.

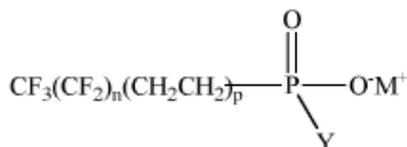
Descripción detallada de la invención.

La presente invención es una composición de pintura que comprende un aglutinante y una sal del siguiente ácido fluoroalquil fosfónico:



donde R es H o alquil C₁-C₆; n es de 2 a 6; q es 0 o 1; y p es de 0 a 10, con la condición de que al menos uno de p y q no es 0; y donde la concentración de sal de ácido fluoroalquil fosfónico es de 0,01 a 3 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes. R es preferentemente H, q es preferentemente 0, y p es preferentemente de 1 a 10.

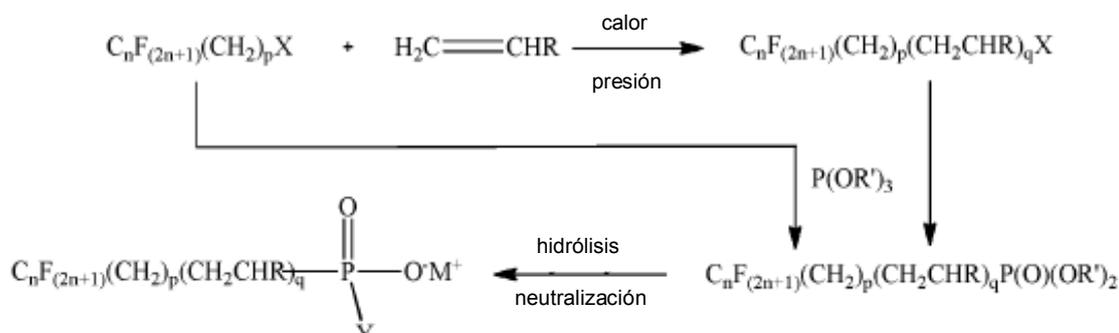
Preferentemente, la sal del ácido fluoroalquil fosfónico se caracteriza por la siguiente fórmula:



5 donde Y es OH o O⁻M⁺, preferentemente O⁻M⁺; n es preferentemente de 3 a 5, más preferentemente 3 o 5; p es más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 3, y lo más preferente 1; donde cada M⁺ es preferentemente un catión de metal alcalino tal como Na⁺ o K⁺, o un catión amonio tal como NH₄⁺, N-(2-hidroxiethyl) amonio, N, N-di(2-hidroxiethyl) amonio, N, N, N-tri(2-hidroxiethyl) amonio, trimetilamonio, y trietilamonio.

10 La sal del ácido fluoroalquil fosfónico se puede preparar según el siguiente esquema:

Esquema 1.



15 donde X es un grupo saliente tal como sulfonato, fosforano, bromo o iodo; R' es un grupo alquil; preferentemente un grupo alquil C₁-C₄, más preferentemente etil; p es 0 o 1; y q es de 0 a 10; cuando q es 0 (es decir, cuando C_nF_(2n-1)(CH₂)_p reacciona directamente con P(OR')₃ en la primera etapa), p es 1. La preparación de C_nF_(2n-1)(CH₂)_p(CH₂CHR)_qX se puede llevar a cabo a alta temperatura y presión según se describe en la patente de EEUU 7.815.816. El penúltimo producto es un ácido fosfónico que se puede neutralizar de modo conveniente al fosfonato correspondiente con una base adecuada, que puede ser inorgánica u orgánica. Preferentemente la base es una amina o un aminoalcohol.

20 El aglutinante es una dispersión acuosa estable de partículas de polímero que tienen una T_g en el intervalo de -60°C a 60°C, y puede ser cualquier aglutinante adecuado para composiciones de recubrimiento, que incluye dispersiones acuosas de acrílico, estireno acrílico, vinil éster acrílico, vinil éster etileno, silicona, uretano, haluro de vinilideno, y partículas de polímero de haluro vinil. La concentración del fosfonato de fluoroalquilo es preferentemente de 0,01, más preferentemente de 0,02 por cien en peso, a preferentemente 0,5, más preferentemente a 0,2, y lo más preferente a 0,1 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes.

25 La composición es una composición de pintura. Como tal, la composición puede incluir un número de materiales adicionales que incluyen disolventes; pigmentos tales como TiO₂ sin encapsular o parcial o completamente encapsulado; rellenos; desespumantes; tensioactivos; dispersantes; espesantes; coalescentes; colorantes; conservantes; agentes fluidizantes; y neutralizantes. Se ha descubierto que composiciones de pintura que contienen fosfonato de fluoroalquilo descritos en la presente memoria muestran resistencia de bloque excelente sin los inconvenientes de fluoroalquil fosfatos.

Ejemplos.

Los siguientes ejemplos son solo con propósitos ilustrativos y no están dirigidos a limitar el ámbito de la invención.

La tabla 1 es una lista de materiales y sus abreviaturas.

Polvo de Ti puro R-706 TiO ₂	TiO ₂ R-706
Desespumante Foamstar A34	Defoamer

ES 2 617 070 T3

Aglutinante acrílico RHOPLEX [™] AC-26ILF	AC-26ILF
Coalescente Optifilm Enhancer 400	Optifilm
Tensioactivo no iónico TERGITOL [™] TMN 100X	Nonionic Surfactant
Dispersante TAMOL [™] 1124	Dispersant
Espesante ACRY SOL [™] RM-5000	RM-5000
Espesante ACRY SOL [™] RM-5000	RM-895

RHOPLEX, TERGITOL, TAMOL, y ACRY SOL son nombres comerciales de The Dow Chemical Company o sus afiliados.

Intermediario 1 – Preparación de disolución de sal perfluorohexiletil fosfonato.

Se añadió agua desionizada (8,81 g) a ácido perfluorohexiletil fosfónico (2,00 g).

- 5 Después se añadió etalonamida (1,00 g) y la mezcla se agitó suavemente para producir una disolución transparente.

Formulaciones de recubrimiento.

- 10 Ejemplo comparativo 1 – la composición para el ejemplo comparativo 1 se describe en la tabla 2. La composición se preparó sin ningún aditivo de bloque. El recubrimiento se preparó en dos etapas, una etapa de molido y una etapa de reposo. El molido se llevó a cabo usando un dispersador tipo Cowls. En un recipiente de acero inoxidable de 1 litro, se mezcló agua (110,00 g), desespumante (1,00 g), tensioactivo no iónico (2,23 g), y dispersante (6,08 g), durante 1-2 minutos. A continuación, bajo agitación de alta velocidad (1.000 rpm) se añadió TiO₂ R-706 (322,07) lentamente durante 5 minutos. La dispersión continuó durante 10-15 minutos adicionales a 1.200 rpm. Se confirmó dispersión uniforme de TiO₂ usando un calibre Hegman. Después de la molienda, se dejó en reposo usando un agitador superior.
- 15 En la etapa de reposo, se añadió una parte del molido (441,38 g) a AC-261LF (468,80 g) en un recipiente de plástico de 1 litro bajo agitación suave. Se añadieron Defoamer (2,01 g) y Optifilm (11,75 g) a la mezcla y se continuó mezclando durante 2-3 minutos adicionales. A continuación, se añadió una parte de RM-5000 (20,00 g) y agua (50,00 g) con agitación a alta velocidad. El resto de RM-5000 (21,09 g) y agua (50,00 g) se añadió a la mezcla con agitación continuo a alta velocidad. A continuación, se añadió RM-895 (6,01 g) a la mezcla seguido de adición
- 20 de amoníaco (0,30 g, 28% acuoso) y agua (37,06 g) para ajustar el pH y viscosidad final.

Tabla 2. Composición de ejemplo comparativo 1.

Etapa	Materiales	Peso (g)
Molido	TiO ₂ R-706	322,07
	Agua	110,00
	Desespumante	1,00
	Tensioactivo no iónico	2,23
	Dispersante	6,08
	Molido subtotal	441,38
	Reposo	AC-26ILF
Desespumante		2,01

	Amoniaco (28%)	0,30
	Optifilm	11,75
	RM-5000	41,09
	RM-895	6,01
	Agua	137,06
	Total	1.108,39

Ejemplo 1 – Preparación de composición de pintura que contiene aditivo de bloque.

En un recipiente de plástico de 120 ml, se mezcló intermediario 1 (0,0626 g) con la composición del ejemplo comparativo 1 (100 g) usando un mezclador Miller GyroMixer durante 9 minutos.

5 Ejemplo 2 - Preparación de composición de pintura que contiene aditivo de bloque.

El procedimiento para preparar la composición de pintura del ejemplo 2 es esencialmente como el descrito para la preparación de la composición de pintura del ejemplo 1 excepto que se usó 0,1251 g del intermediario 1.

Los valores de pH final de los recubrimientos control y experimental eran ~8,9. Los recubrimientos se almacenaron a temperatura ambiente durante 48-72 h antes de la aplicación.

10 Aplicaciones de recubrimiento.

Se prepararon reducciones de los recubrimientos a 25°C y 50% de humedad relativa (HR) usando un aplicador tipo Bird de 3 mil sobre una tabla Leneta blanca. Los recubrimientos se secaron durante 24 horas a 25°C y 50% HR antes de llevar a cabo las mediciones de resistencia de bloque.

Métodos de prueba.

15 Los siguientes métodos de prueba se usaron para caracterizar los recubrimientos.

Se hizo seguimiento de ASTM D4946-89 para llevar a cabo resistencia de bloque al desprendimiento. Para cada recubrimiento, se cortaron doce secciones de 3,81 cm x 3,81 cm (1,5" x 1,5") de las tablas para realizar triplicados a temperatura ambiente y bloque caliente. Cada dos de los cuadrados cortados se colocaron frente a frente, con la superficie de pintura en contacto entre ellas. Para la prueba de bloque a temperatura ambiente, para cada par de cuadrados sobre una superficie plana, se colocó un tapón de goma (nº 8) con la parte estrecha en contacto con las muestras. Se colocó un peso de 1.000 g en lo alto del tapón. Después de 30 minutos, se quitaron los pesos y tapones de las muestras, que después se probaron para resistencia de bloque a temperatura ambiente. Para bloque caliente, se colocaron muestras en un horno a 50°C sobre una placa plana de metal. Los tapones (nº 8) y pesos se equilibraron en el horno. Se colocó un tapón con la parte estrecha hacia abajo en lo alto de cada muestra en el horno. Después, se colocó un peso de 1.000 g sobre cada tapón. Después de 30 minutos, se quitaron los tapones y pesos y las muestras se sacaron del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de hacer la prueba de resistencia de bloque caliente. Los resultados de bloque a temperatura ambiente y bloque caliente se reportaron sobre una escala de 0 a 10 desprendiendo las muestras con una fuerza lenta y regular. La tabla tres describe el sistema de clasificación para reportar la resistencia de bloque al desprendimiento.

30 Tabla 3. Descripción de imprimación y sellado para clasificar resistencia de bloque.

Clasificación	Descripción de imprimación y sellado
10	Sin imprimación, perfecto
9	Traza de imprimación, excelente
8	Imprimación ligera, muy bueno
7	Imprimación ligera, bueno
6	Imprimación moderada, bueno
5	Imprimación moderada, bastante bueno

4	Imprimación severa, sin sellado, bastante bueno
3	5-25% sellado, pobre
2	25-50% sellado, pobre
1	50-75% sellado, pobre
0	Sellado completo, muy pobre

La tabla 4 resume resistencia de bloque para recubrimientos a partir de formulaciones del ejemplo comparativo 1 y ejemplos 1 y 2.

Tabla 4. Propiedades de bloque para recubrimientos que usan aglutinante AC-26ILF

ID recubrimiento	Aditivo de bloque	Resistencia de bloque (después de 24 h de secado a 25°C y 50% HR)	
		Temperatura ambiente	Bloque caliente
Ej. comp. 1	Ninguno	1	0
Ej. 1	Intermediario 1	8	7
Ej. 2	Intermediario 1	8	7

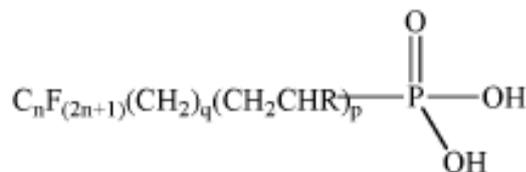
5 Los resultados muestran que los recubrimientos a partir de formulaciones con perfluorohexiletil fosfonato mostraron una mejora significativa de resistencia de bloque comparados con la formulación que no contiene aditivo de bloque, tanto a temperatura ambiente como bloque caliente.

Se ha demostrado que se puede usar perfluorohexiletil fosfonato para proporcionar formulaciones de recubrimiento con resistencia de bloque excelente. Además, este aditivo se puede preparar instantáneamente con rendimiento y pureza alto y es estable a hidrólisis. Como tal, ofrece una alternativa viable a fluoroalquil fosfatos.

10

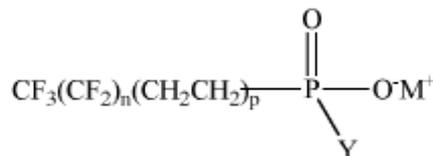
REIVINDICACIONES

1. Una composición de pintura que comprende un aglutinante que es una dispersión acuosa estable de partículas de polímero que tienen una T_g en el intervalo de -60°C a 60°C , caracterizada porque la composición también comprende una sal del siguiente ácido fluoroalquil fosfónico:



5 donde R es H o alquil $\text{C}_1\text{-C}_6$; n es de 2 a 6; q es 0 o 1; y p es de 0 a 10, con la condición de que al menos uno de p y q no es 0; y donde la concentración de sal de ácido fluoroalquil fosfónico es de 0,01 a 3 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes.

- 10 2. La composición de pintura de la reivindicación 1 en la que la sal del ácido fluoroalquil fosfónico se caracteriza por la siguiente fórmula:



donde Y es OH o O^-M^+ ; donde p es de 1 a 5; cada M^+ es un metal alcalino o catión amonio; y la concentración de la sal del ácido fluoroalquil fosfónico es de 0,01 a 0,5 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes.

- 15 3. La composición de pintura de la reivindicación 2 en la que Y es O^-M^+ ; cada M^+ es catión amonio; y la concentración de la sal del ácido fluoroalquil fosfónico es de 0,02 a 0,2 por cien en peso en base al peso de los sólidos aglutinantes.
- 20 4. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3 en la que p es 1; n es de 3 a 5; cada M^+ se selecciona del grupo que consiste NH_4^+ , N-(2-hidroxi-etil) amonio, N, N-di(2-hidroxi-etil) amonio, N, N, N-tri(2-hidroxi-etil) amonio, trimetilamonio, y trietilamonio; y el aglutinante es un aglutinante acrílico o un estireno acrílico polimérico.
5. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que n es de 3 a 5.
- 25 6. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que además incluye uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, rellenos, desespumantes, tensioactivos, dispersantes, espesantes, coalescentes, colorantes, conservantes, agentes fluidizantes, y neutralizantes.
7. La composición de pintura de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que además comprende TiO_2 , un coalescente, un tensioactivo, un dispersante, un espesante, un desespumante, y un neutralizante.