



PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5300-882/884.

Your Order No. FA/17104

30 5302

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de compuestos
acrílicos fluorados"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, New York 6, New York, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con nuevos compuestos acrílicos fluorados, con un procedimiento para su preparación y con polímeros obtenidos de aquellos.

5. Los polímeros de los ésteres de ácido

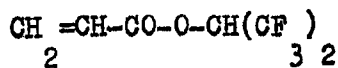
9 OCT 1963

30 53 02



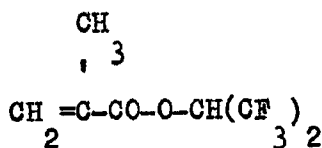
cloro o fluor.

Los 4 compuestos de particular interés -
 son el acrilato de S-tetrafluorodicloroisopropilo; -
 metacrilato de S-tetrafluorodicloroisopropilo; acrilato
 5. to de exafluoroisopropilo y metacrilato de exafluoro-
 isopropilo. El nombre "Acrilato de exafluoroisopropilo"
 se refiere al compuesto de fórmula



10.

y "metacrilato de exafluoroisopropilo" se refiere al
 compuesto de fórmula



15.

Los polímeros acrílicos fluorados de esta
 invención, cuando se emplean como impregnadores de
 fibras, muestran notables e inesperadas propiedades
 20. oleofóbicas e hidrofóbicas, como se describe en nues-
 tra solicitud estadounidense copendiente número -
 305.301 , depositada el 28 de octubre de 1.963. Ade-
 más, los polímeros tienen una notable capacidad de pe-
 netración y humedecimiento y las fibras tratadas con
 25. ellos presentan unas cualidades "táctiles" excelen-
 tes.

Los monómeros acrílicos fluorados de la -
 presente invención pueden prepararse reaccionando un
 alcohol fluorado de fórmula HO-CH(CF₂)₂ con ácido -
 30. acrílico o metacrílico o su cloruro ácido, anhídrido



30 53 02

o ester metílico, a una temperatura comprendida entre el valor ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, y recuperando al resultante compuesto fluorado. Como reactivo acrílico se emplea preferi-

5. blemente el cloruro acrílico o cloruro metacrílico.

La relación molar entre los reactivos no es crítica, pudiendo ser por ejemplo de 0,1 a 10 moles aproximadamente del citado alcohol por mol de reactivo acrílico. Sin embargo, es preferible, a fin de asegurar unas buenas producciones, emplear una relación molar sustancialmente estequiométrica de 1:1 aproximadamente.

10.

Si se desea, puede emplearse un adecuado disolvente como diluyente de los reactivos y para facilitar la reacción a elevadas temperaturas. En términos generales, puede emplearse cualquier disolvente con tal de que sea inerte bajo las condiciones de reacción y constituya un disolvente de los reactivos. Ejemplos de tal disolvente son la piridina, quinolina, anilina dimetílica, ácido trifluoroacético, decalina y 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano.

15.

20.

A fin de reducir al mínimo el tiempo de reacción, puede emplearse un adecuado catalizador de esterificación, por ejemplo como piridina, quinolina, ácido trifluoroacético, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico. La cantidad de catalizador no es crítica, pudiendo ser del 1,0 al 200% aproximadamente, y preferiblemente entre el 5 y el 5% en peso, basado en la cantidad de alcohol fluorado cargado.

25.

30.

30 5302



- En una operación preferida, especialmente cuando se emplea cloruro acrílico o metacrílico, se usa piridina, puesto que actúa tanto de disolvente - como de catalizador. Generalmente, la cantidad de pi
5. ridina es de 0,10 a 2,0 partes aproximadamente, y - preferiblemente de 0,5 a 1,5 partes, por parte de al
10. cohol fluorado cargado. La temperatura de reacción - puede variar dentro de una amplia gama, es decir entre el valor ambiente aproximadamente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción. En una operación preferida, se emplea una temperatura del orden comprendido entre el valor ambiente y 100°C, con una - suave agitación de la mezcla de reacción. Cuando el reactivo acrílico presenta la forma de ácido o anhídrido, se emplea preferiblemente un catalizador des-
15. hidratante y de esterificación, tal como ácido tri - fluoroacético, ácido sulfúrico o ácido p-tolueno-sulfónico.

- La recuperación y purificación del resul-
20. tante compuesto acrílico fluorado puede efectuarse - por procedimientos convencionales. Por ejemplo, puede añadirse toda la mezcla de reacción a un no disolvente, tal como agua, seguido de extracción con un di
25. solvente tal como éter, seguido de evaporación del di solvente. Asimismo, puede emplearse la destilación - del exceso de reactivos y disolvente. El procedimiento de purificación puede comprender la neutralización del subproducto ácido con una solución alcalina acuosa diluida, lavado con agua y ulterior secado en hor-
30. no.



36 53

- Los compuestos acrílicos fluorados de la invención pueden polimerizarse fácilmente, incluso en ausencia de un catalizador de polimerización, a temperaturas moderadas, por ejemplo entre el valor ambiente y 125°C. aproximadamente. Como la polimerización puede tener lugar tan fácilmente, se usará preferiblemente un inhibidor de polimerización, tal como catecol t-butílico o hidroquinona para evitar finalmente una homopolimerización.
- 5.
10. Si se desea, la polimerización de los monómeros acrílicos fluorados puede efectuarse mediante simple calentamiento del monómero, mediante el uso de un catalizador de polimerización, por radiación actínica o una combinación de ellos. Adecuados catalizadores de polimerización son, por ejemplo, los generadores de radicales libres orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, peróxido de acetilo, peróxido de succinilo, azobutilonitrilo o persulfato potásico. La polimerización por radiación actínica comprende normalmente la colocación del acrilato fluorado líquido en un tubo sellado y evacuado y la ulterior exposición del mismo a la luz ultravioleta a una temperatura comprendida entre el valor ambiente y 125°C. aproximadamente. El tiempo de reacción para la polimerización varía dentro de una amplia gama, dependiendo en su mayor parte de la temperatura empleada y de la intensidad de la radiación. Normalmente, la polimerización se efectúa entre 10 y 72 horas aproximadamente.
- 15.
- 20.
- 25.
30. La invención se ilustra mediante los siguientes

30 5302



tes ejemplos, en los que las partes son en peso.

EJEMPLO 1.

En un recipiente enfriado que contenía 18,5 partes de alcohol exafluoroisopropílico, se añadieron a gotas 10,5 partes de cloruro metacrílico. La resultante mezcla de reacción se agitó ligeramente a temperatura ambiente durante media hora, seguido de reflujo durante un periodo de 12 horas. Se agregaron 50 partes de piridina como catalizador y disolvente a la mezcla de reacción, seguido de calentamiento durante un periodo de 5 horas a un adecuado nivel de temperatura de 70 a 100°C.

La resultante mezcla de reacción, que contenía metacrilato de exafluoroisopropilo, exceso de reactivo y piridina, se vertió en 200 partes de agua enfriada a una temperatura de 5°C. aproximadamente, - seguido de extracción con éter. Los extractos etéreos fueron lavados con una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico y luego con agua. Se añadió una solución acuosa diluida de carbonato sódico para neutralizar todo vestigio de ácido clorhídrico, seguido de adicionales lavados con agua. La separación de agua de la solución etérea que contenía metacrilato exafluoroisopropílico se efectuó mediante la adición de sulfato sódico anhidro seguido de separación del éter por destilación. El resultante metacrilato isopropílico exafluorado crudo era un líquido pardo al que se añadió catecol p-terciario-butílico como inhibidor de polimerización, seguido de redestilación. Se obtuvieron así 6,5 partes de metacrilato de exafluoroisopro-



30 5302

- pilo como líquido claro e incoloro que tenía un punto de ebullición de 26 a 28°C/53 mm. El análisis elemental mostró un 48,1% de fluor y un 2,55% de hidrógeno, que coincide de modo excelente con los valores teóricos de 48,2 % de fluor y 2,48 % de hidrógeno.
- 5.

- El alcohol exafluoroisopropílico es un líquido incoloro que tiene un punto de ebullición de 58°C. Puede obtenerse a partir de exafluoroacetona por hidrogenación, como se describe en la solicitud estadounidense de Hollander y colaboradores, número 207.382, depositada el 3 de Julio de 1.962.
- 10.

EJEMPLO 2.

- Se colocaron en un tubo de combustión 6,5 partes de metacrilato de exafluoroisopropilo preparado según el ejemplo 1, y 0,07 parte de peróxido de benzoilo, se desgasificó 4 veces y luego se selló. El tubo sellado que contenía esta mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura constante de 50°C. durante un periodo de 6 días. Al cabo de este periodo, se separó el polímero duro blanco acuoso de metacrilato de exafluoroisopropilo y se purificó disolviendolo primeramente en acetona, seguido de precipitación del polímero mediante adición de metanol a la solución acetónica. La filtración a partir de metanol produjo 2,4 partes de polímero de metacrilato de exafluoroisopropilo como polvo blanco que tenía un punto de reblandecimiento de 210°C.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3.

- A un recipiente enfriado provisto de termómetro y agitador, se añadieron 231 partes
- 30.



30 5302

26 OCT 1964

- de anhídrido trifluoroacético, 76 partes de ácido acrílico y 0,5 parte de hidroquinona como estabilizador y se mezclaron a una temperatura de 0°C. La temperatura aumentó a 10°C. y se formó el anhídrido acrílico intermedio. Luego se agregaron 168 partes de exafluoroisopropanol a 10°C. bajo constante agitación y se dejó subir la temperatura de reacción a 25°C, manteniéndose a un nivel de 25 a 30°C. durante hora y media y luego a una temperatura de 40°C. durante otro periodo de 2 horas.

- El acrilato exafluoroisopropílico crudo así obtenido se enfrió a 0°C. y luego se añadieron gradualmente 250 partes de agua durante un periodo de 20 minutos mientras se mantenía la temperatura de la reacción a 10°C. por enfriamiento externo. Se dejó reposar la mezcla de reacción y se separó el acrilato exafluoroisopropílico crudo y se lavó con agua 5 veces. Se agregó 0,3 parte de hidroquinona como estabilizador y se secó el acrilato exafluoroisopropílico sobre sulfato sódico anhidro. Se aislaron por destilación al vacío 96 partes de acrilato exafluoroisopropílico, que tenía un punto de ebullición de 40 a 40,5°C a 140 mm. de mercurio. El análisis por espectro de absorción infrarrojo mostró un grupo carbonilo a 5,7 micras, un enlace de carbono-hidrógeno a 3,3 micras y un doble enlace de carbono-carbono a 6,1 micras. El análisis de fluor elemental mostró un 52% en peso de fluor, que coincide excelentemente con el valor teórico del 51,2 %.

30. EJEMPLO 4.

30 5302



Se añadieron 15 partes de acrilato de exafluoroisopropilo según el ejemplo 3 a 27,6 partes de una solución acuosa que contenía 1,65 partes de laurilsulfato sódico y 0,5 parte de persulfato potásico a 20°C. El recipiente de reacción se regó continuamente con nitrógeno y luego se calentó durante un periodo de 4 horas a una temperatura que se incrementó progresivamente desde 20 a 46°C. bajo constante agitación. Se agregó media parte adicional de persulfato potásico y se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 55°C. durante una hora mas. La solución de acrilato poliexafluoroisopropílico así obtenida se añadió a 180 partes de metanol, tras lo cual precipitó el polímero de acrilato exafluoroisopropílico de la solución en forma de sólido blanco que se aisló por filtración.

EJEMPLO 5.

A un recipiente enfriado que contenía 28,0 partes de alcohol α -tetrafluorodichloroisopropílico se añadieron 11,8 partes de cloruro acrílico a gotas con agitación constante. La resultante mezcla de reacción se agitó durante media hora a temperatura ambiente y luego durante 5 horas a temperatura de reflujo (140°C). La mezcla de reacción que contenía al resultante acrilato de α -tetrafluorodichloroisopropilo fué vertida en agua fría, seguido de extracción con éter. Los extractos etéreos se lavaron con una solución acuosa diluída de carbonato sódico para neutralizar todo vestigio de cloruro de hidrógeno subproducto. El éter se separó por destilación, quedando

26 OCT



- acrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo como líquido amarillo. La purificación se efectuó por destilación para obtener 24,3 partes de acrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo en forma de líquido claro e incoloro que tenía un punto de ebullición de 26 a 28°C. a 55 mm. de mercurio. El análisis elemental -
5. mostró 48,2 % de fluor y 2,48 % de hidrógeno, que coincide excelentemente con los valores teóricos del 48,1 % de fluor y 2,55 % de hidrógeno.
10. EJEMPLO 6.
- Se colocaron en un tubo sellado y evacuado 6,4 partes de acrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo preparado como se describe en el ejemplo 5, irradiándose con luz ultravioleta durante
15. 19 horas. El resultante acrilato de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo era un sólido blanco acuoso claro insoluble en tetracloruro de carbono, cloroformo y disulfuro de carbono, pero soluble en éter y acetona. -
20. La estabilidad térmica del acrilato de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo quedó demostrada mediante un ensayo en el que se calentó a 200°C. durante un periodo de 24 horas, al cabo del cual se observó que mostraba sólo una ligera decoloración amarina.
25. El alcohol s-tetrafluorodichloroisopropílico es un líquido incoloro que tiene un punto de ebullición de 110°C. Puede prepararse a partir de acetona s-tetrafluorodichloroisopropílica mediante hidrogenación como se describe en la solicitud estadounidense número 142.784 de Woolf y colaboradores, depositada el 4 de octubre de 1.961.
- 30.



EJEMPLO 7.

30 53 02

- A un recipiente enfriado que contenía 150,8 partes de alcohol s-tetrafluorodichloroisopropílico se añadieron 70,9 partes de cloruro metacrílico a gotas con constante agitación. Se calentó la resultante mezcla de reacción a temperatura de reflujo durante un periodo de 10 horas. La mezcla de reacción, que contenía metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo se vertió en agua fría, seguido de extracción con éter. Los extractos etéreos fueron segregados de la fase acuosa y se añadió una solución acuosa diluida de carbonato sódico para neutralizar toda cantidad residual de subproducto de cloruro de hidrógeno. Luego se separó todo vestigio de agua mediante la adición de sulfato sódico anhidro. El éter se separó por destilación y se aisló metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo crudo en forma de líquido amarillo. La purificación por destilación produjo 103 partes de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropílico en forma de líquido claro incoloro. El análisis elemental mostró un 28,3 % de fluor, de acuerdo con el valor teórico del 27,5 %.

EJEMPLO 8.

- Se cargaron en un tubo de vidrio evacuado y sellado 17,5 partes de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo preparado como se describe en el ejemplo 7, y 0,02 parte de peróxido de benzoilo. El tubo evacuado, que contenía a la mezcla de reacción, se mantuvo a 50°C. durante un periodo de 5 días. Se obtuvieron así 16,6 partes de metacrilato



30 53 02

- de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo en forma de sólido blando y elastico que se disolvió en acetona, recuperándose el metacrilato de poli-sitetrafluorodichloroisopropilo mediante la adición de metanol, un material no disolvente, a la solución acetónica,
5. - tras lo cual el polímero precipitó en forma de polvo blanco finamente dividido. Luego se secó el polímero en un horno a 100°C. bajo una presión de 25 libras - por pulgada cuadrada durante un periodo de 24 horas,
10. produciendo 8,1 partes de metacrilato de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo en forma de polvo blanco.

EJEMPLO 9.

- Se colocaron en un tubo evacuado y sellado 11,03 partes de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo preparado mediante el procedimiento expuesto en el ejemplo 7, irradiándose con luz ultravioleta durante 19 horas. El resultante metacrilato de poli-sitetrafluorodichloroisopropilo se obtuvo en forma de sólido claro blanco acuoso y muy duro.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 10.

- Se colocaron en un tubo evacuado y sellado, 17,5 partes de metacrilato de s-tetrafluorodichloroisopropilo preparado según el procedimiento expuesto en el ejemplo 7, y 0,02 parte de peróxido de benzoilo, cuyo tubo se colocó en un baño de agua helada a 0°C. y se irradió con luz ultravioleta durante un periodo de 25 horas. Luego se continuó la irradiación a temperatura ambiente durante un periodo de 25 horas. Luego se continuó la irradiación a
- 25.
- 30.



30 53 32

2000

- temperatura ambiente durante un periodo adicional de 17 horas. El resultante metacrilato de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo se recuperó en forma de sólido claro blanco acuoso y duro. Este polímero sólido
5. se disolvió luego en acetona y se recuperó mediante la adición de la solución acetónica a metanol, un material no disolvente. Se recuperaron 8,7 partes de metacrilato de poli-s-tetrafluorodichloroisopropilo - en forma de polvo blanco finamente dividido, seguido
10. de secado bajo vacío durante 24 horas.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza - del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
15. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de América con fecha 28 de Octubre de
20. 1.963 bajo los números 319.546 y 319.590 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, "Procedimiento de preparación de compuestos -
25. acrílicos fluorados", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento de preparación de compuestos acrílicos fluorados" de fórmula

30.



30 53 02

calentamiento.

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado, porque se emplea un catalizador de polimerización peróxido orgánico.

5. 7ª.- Procedimiento de preparación de un polímero acrílico fluorado, caracterizado, porque comprende la homopolimerización de un compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, por radiación actínica.

10. 8ª.- "Procedimiento de preparación de compuestos acrílicos fluorados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEDO Y MODER

26 OCT. 1964