

3 09935



27
PATENTE DE INVENCION

P.D.File 5300-966

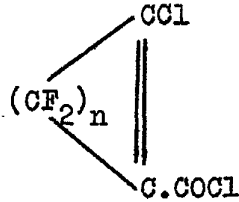
Your Order No.FA/18427
=====

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de obtención de derivados de perfluorcloro-
rocicloalqueno".

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

Esta invención proporciona los nue-
vos compuestos 1-cloro-2-cloro-formilexafluorocyclopent-
1-eno y 1-cloro-2-cloro-formiloctafluorociclohex-1-eno,
los cuales pueden ser representados colectivamente por
5. la fórmula

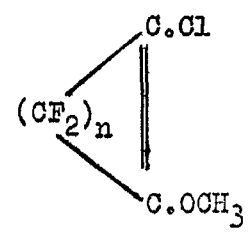


donde n es 3 ó 4

- Estos nuevos compuestos tienen utilidad como solventes y auxiliares de cierre para películas de copolímeros de trifluorcloroetileno y fluoruro de vinilideno. Por ejemplo, cuando una solución saturada de dicho polímero en uno de los compuestos nuevos, es puesta entre las superficies de las películas para ser cerradas, se alcanza una fuerza de cierre sustancialmente mayor de aquella lograda para la película no tratada, a las mismas temperaturas de cierre. Una temperatura menor de 204°C, puede ser usada para cierre efectivo de la película tratada, en tanto, que temperaturas mayores que 204°C, son necesarias para cerrar efectivamente la película no tratada. La película no tratada generalmente se funde antes de alcanzar una temperatura suficientemente alta para producir una fuerza de cierre equivalente a la alcanzada por la película tratada.
- 5.
 - 10.
 - 15.

De acuerdo con la infención, los nuevos compuestos mencionados anteriormente son preparados por cloración, mediante radiación actínica a una temperatura de por lo menos cerca de 70°C, de un compuesto de fórmula

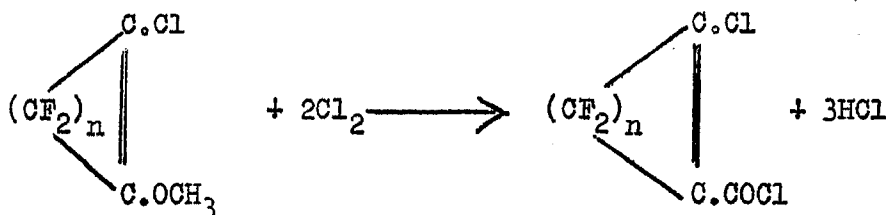
- 20.





en la cual n es 3 ó 4. Es sorprendente y contrario a lo que podía esperarse que los compuestos de cloroformil lleguen a formarse a causa de la estabilidad inherentes a los éteres fluorados, los cuales son -

5. generalmente compuestos estables no reactivos. Sería de esperar que en los radicales libres de éteres fluorados estables, el reagrupamiento y cloración de un grupo metoxi por un ácido de cloro no se efectuaría sin la pérdida de átomos de carbono.
10. La naturaleza precisa de la reacción, esto es, el mecanismo de reagrupación del radical libre, no se conoce. La estequiometría puede ser representada por las ecuaciones siguientes:



15. La reacción puede llevarse a cabo en un recipiente de vidrio ordinario, de borosilicato; con todo, una eficiencia fotónica más alta, puede ser obtenida usando un recipiente hecho de cuarzo o vidrio de sílice-alta. El recipiente de reacción puede ser equipado opcionalmente con un tubo de inmersión de admisión de gas, un condensador, un agitador, un termómetro y medios de calentamiento.
- 20.

25. Los materiales iniciales, 1-cloro-2-metoxi-hexafluor-ciclopent-1-eno y 1-cloro-2-metoxi octafluor-ciclohex-1-eno, son líquidos a temperaturas ambientes. El 1-cloro-2-metoxioctafluor-ciclohex-1-



eno es un compuesto nuevo preparado por el procedimiento descrito en una patente de los mismos solicitantes, presentada con la misma fecha de ésta.

- Uno de los materiales iniciales -
5. mencionado más adelante como "eteres" es introducido en el recipiente de reacción. El gas de cloro, se hace pasar a través del eter en una cantidad suficiente para proporcionar un ligero exceso de cloro durante todo este tiempo. Este ligero exceso, no es un requisito indispensable de la reacción, pero es deseable porque, un deficit en el gas de cloro aumenta el tiempo necesario para completar la reacción. La vela de gas de cloro eter, puede ser de 0,5 a 5 moles de gas-cloro por mol de eter, y es de preferencia de 2,5 a 3,5 moles de gas-cloro por mol de eter. La presencia de un exceso mayor de gas-cloro que el indicado en dicha -
10. amplia variación, no tiene efecto contrario sobre la reacción, pero no aumenta el rendimiento. El gas de cloro es generalmente pasado a través del eter en una cantidad, en la cual hay una utilización eficiente de cloro, esto es, una cantidad en que una porción insignificante de gas-cloro que no ha reaccionado es eliminada del recipiente de reacción.
- 15.
- 20.

- Simultaneamente al pasar de gas de
25. cloro a través del eter, la mezcla de reacción debe ser expuesta a radiación actínica. La radiación actínica es definida como radiación electromagnética o radiación de partículas que afecta a cambios químicos, estos es, cualquier forma de luz que efectue reacción química, tal como, Luz del Sol ordinaria, luz ultra-
- 30.



violeta, luz incandescente comercial, y luz fluorescente. La forma preferida de la radiación actínica es la luz ultravioleta. Cualquier lámpara de arco de mercurio comercial o lámpara de Sol es satisfactoria

5. para proporcionar luz ultravioleta. La intensidad de la luz usada no es crítica en este proceso; sin embargo cuanto mayor sea la intensidad, tanto más rápidamente procederá la reacción.

10. La temperatura de la reacción debe ser por lo menos de 70°C ., y es ordinariamente del orden de 70°C ., a 400°C ., de preferencia 130°C . a 180°C . El límite superior de temperatura queda determinado en la práctica por los puntos de ebullición de la mezcla líquida. Sin embargo, la reacción puede efectuarse a temperaturas más altas, por encima de 400°C ., en fase de vapor.

20. El tiempo de reacción puede determinarse midiendo la cantidad de gas clorhídrico eliminado. Usando esta determinación, la reacción continúa hasta que 1,5 a 3 mols de ácido clorhídrico hayan sido eliminados por cada mol de éter, y de preferencia, continúa hasta que de 2,5 a tres moles de ácido clorhídrico, por mols de éter, hayan sido eliminados. Cuanto mayor sea la proporción de ácido clorhídrico para éter, tanto mayor será el rendimiento del producto deseado. El tiempo de reacción dependiente de los factores varios ya expuestos.

30. El proceso puede ser llevado a cabo tanto bajo presión atmosférica, sub-atmosférica o super-atmosférica, pero la presión atmosférica es pre



ferible y más práctica. Es preferible que la atmósfera se encuentre exenta de aire o oxígeno, los cuales pueden ser expulsados por el gas de cloro, o pueden ser eliminados inicialmente del recipiente de reacción expulsándolos por medio de un gas inerte, tal, como el nitrógeno.

El producto, que es un líquido, es típicamente retirado de la mezcla de reacción después de haber acabado ésta, por destilación.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

Un frasco de vidrio de borosilicato de 3 cuellos y capacidad de 1 litro, equipado con un tubo de inmersión de admisión de gas, un agitador, un termómetro, y un condensador, fué cargado con 245,5 partes de 1-cloro-2-metoxihexafluor-ciclopent-1-eno. El aparato fué construido de tal manera que, los gases que abandonan el condensador pasaron primeramente a través de un purificador de agua, después a través de un purificador conteniendo 10% de hidróxido de sodio diluido. 200 partes de gas de cloro pasaron, dentro del frasco, a través del tubo de admisión de gas durante 27 horas, y en todo este tiempo el frasco fué irradiado por una lámpara de Sol artificial (R.S.) (250 W) de la General Electric. La lámpara de Sol fué colocada a 25,4 mm del frasco. La temperatura del frasco se mantuvo entre 130°C y 150°C. Fueron eliminadas 101 partes de ácido clorhídrico y se obtuvieron 127 partes de 1-cloro-2-cloroformilhexafluor-



ciclopent-1-eno (punto de ebullición 126-129°C) por destilación. El porcentaje de gas de cloro calculado por $C_6Cl_2F_6$ fué 26,0%. El porcentaje de cloro encontrado por el análisis del producto fué 25.9% -

5.

EJEMPLO II

- Un frasco de 3 cuellos de 1 litro de capacidad, equipado con un tubo de inmersión para admisión de gas, un agitador un termómetro, y condensador fué cargado con 240,5 partes de 1-cloro-2-metoxihexafluorciclopent-1-eno. El aparato fué construido de tal manera que los gases dejando el condensador, pasaron primero por un purificador de agua y después a través de un purificador conteniendo 10% de hidróxido de sodio diluido. 200 partes de ácido clorhídrico fueron introducidos dentro del frasco a través del tubo de inmersión en 8 horas, durante las cuales el frasco fué irradiado con lámpara de Sol (R.S.) - (250 W.) de la General Electric. La lámpara fué puesta a 2,5 cm. del frasco. La temperatura de la mezcla de reacción fué mantenida dentro de 130 a 140°C. Fueron eliminadas 98 partes de ácido clorhídrico. La destilación de la mezcla de reacción, dió 96 partes - de 1-cloro-2-cloroformilhexafluorciclopent-1-eno.

10.

15.

20.

EJEMPLO III

25.

- Un frasco de 3 cuellos de 500 ml. de capacidad, equipado con un tubo de inmersión de admisión de gas, un termómetro y un condensador de reflujo fué cargado con 13 partes de 1-cloro-2-metoxioctafluorociclohex-1-eno. El aparato fué construido de tal manera que los gases al abandonar el condensador,

30.



- sador pesaron primero por un purificador de agua y después a través de un purificador conteniendo 10% de hidroxido de sodio diluido. 113 partes de gas de cloro fueron introducidas en el frasco a través del tubo de inmersión, y mientras el contenido fué irradiado, durante 7 horas y media con una lámpara de Sol (R.S.) (250 W) de General Electric, situado a 2,5 cm del frasco. La temperatura de reacción varió de 154 a 171°C. durante este periodo. Fueron eliminadas 47 partes de ácido clorhídrico. La destilación dió 53 partes de 1-cloro-2-cloroformil octafluorociclohex-1-eno, (punto de ebullición 135°C) El porcentaje de elementos calculados por $C_7Cl_2F_8O$ fué 26, 1% C, 21, 8% Cl, y 47,0% F. Por análisis se encontró que el producto contenía 26, 3% C, 22, 4% Cl, y 48, 0% F.

EJEMPLO IV

- 1-cloro-2-clorformilhexafluorociclopent-1-eno y 1-cloro-2-cloroformil octafluorociclohex-1-eno fueron probados como auxiliares de cierre para película termoplástica compuesta de un copolímero de cerca de 96% de trifluorocloro etileno y cerca de 4% de fluoruro de vinilideno. Soluciones saturadas de este copolímero fueron preparadas por reflujo separado de 1-cloro-2-cloroformilhexafluorociclopent-1-eno y 1-cloro-2-clorformil octafluorociclohex-1-eno con dicho film o película, enfriando las mezclas a temperatura ambiente y decantando las soluciones del film no disuelto. La fuerza de los cierres preparados por medio de estos, cerrando 2 de estos



films juntos, empleando la solución en comparación con la fuerza de los cierres preparados, cerrando dos de estos films juntos sin usar la solución - aparece en el cuadro I. Se utilizó una iniciación de cierre por calor.

CUADRO I

	<u>Temp ° C.</u>	<u>Presión Kg./cm²</u>	<u>Temperatura de manejo - segundos.</u>	<u>Peso para - efectuar ro- tura.</u>
films cerrados por calor sin el uso de la solución.	191	2,1	3	< 10
films cerrados por calor con una solución de 1-cloro-2-cloroformilhexafluorciclohex-1-eno.	191	2,1	3	> 1355
films cerrados por calor con una solución de 1-cloro-2-cloroformilheptafluorciclohex-1-eno.	191	2,1	3	< 1810

- La fuerza de cierre fué determinada aplicando el peso indicado (peso para efectos de rotura) para romper a 6,5 cm². superficie de films cerrado. Films cerrados por calor, usando los nuevos solventes, rompieron lejos del punto del area sellada. La temperatura en °C fué la temperatura de cierre usada. La presión en kg./cm² fué la presión de cierre. El tiempo de manejo, en segundos es definida como el tiempo en segundos durante el cual el calor y la presión fueron aplicados para producir el cierre.

3 09935

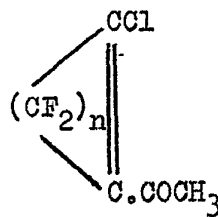


N O T A

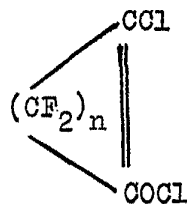
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 28 de febrero de 1.964 -

- 5. 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 Norteamérica con fecha 28 de febrero de 1.964 -
- 10. bajo el número 348.274, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DERIVADOS DE PERFLUORCLOROCICLOALQUENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

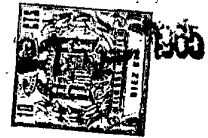
1ª.- Procedimiento de obtención de derivados de perfluorclorocicloalqueno, caracterizado porque el compuesto de fórmula:



- 20. donde n es 3 ó 4, es clorado en presencia de radiación actínica a una temperatura de por lo menos 70°C. para producir un compuesto de fórmula:



3 09935



2ª.- Procedimiento de acuerdo con -
la reivindicación 1, caracterizado porque la cloración
se efectua en presencia de luz ultravioleta a una tem-
peratura de 130° a 180°C.

5.

3ª.- Procedimiento de obtención de
derivados de perfluoroclorocicloalqueno, tal y como que
da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas -
escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 27 FEB. 1965

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

A. GOMEZ ACEBO Y MOYET