

3 09936



1966

PATENTE DE INVENCION

P.D.File 5300-971.

Your Order No.FA/18437.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN
DERIVADO DE FLUORCICLOHEXENO".

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

=====

Esta invención proporciona un nuevo derivativo de ciclohexeno, 1-cloro 2-metoxi -octafluorciclohex-1-eno, y un proceso para su preparación.

Este compuesto tiene la utilidad como solvente y adyuvante de cierre para films hechos de un

3 09936



copolímero de trifluorocloetileno y fluoruro vinilidénico.

Por ejemplo, cuando una solución saturada del copolímero en el nuevo compuesto es colocada entre las superficies de los films se obtiene mayor fuerza de cierre que

5. cuando el film no es tratado a las mismas temperaturas de cierre. Una temperatura menor de 205°C, puede ser usada para cerrar efectivamente el film tratado, en tanto que temperaturas mayores de 205°C son necesarias para cerrar, efectivamente el film no tratado. El film

10. no tratado generalmente funde antes de una temperatura suficientemente alta para efectuar un cierre de fuerza equivalente a aquella del film tratado. Un proceso de cierre por calor de las películas de tales copolímeros está de acuerdo dentro de los alcances de la invención.

15. De acuerdo con la invención, 1-cloro-2-metoxioctofluorociclohex 1- eno se prepara por medio de la reacción de 1, 2-dicloro- octa fluorociclohexeno con un metoxido de metal alcalino.

20. La reacción puede ser llevada a cabo en un frasco ordinario de vidrio de borosilicato, u otro recipiente de vidrio análogo. Tal recipiente de reacción puede ser equipado opcionalmente con un agitador un termómetro, un embudo de goteo y un medio para calentamiento.

25. El medio de reacción más práctico es el metanol ya que el forma uno de los reactantes, el metoxido de metal alcalino, cuando es mezclado con un hidroxido de



- metal alcalino. Otros solventes polares tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetilformamida, y tetrahidrotiofeno - 1, 1-dióxido, pueden ser usados. Cuando otros solventes que no son el metanol son
5. usados el metóxido de metal alcalino es añadido como tal, a la solución de olefina para efectuar la reacción. El modo preferido de llevar a cabo la reacción es la siguiente, 1, 2-dicloro- octafluorciclohexano es primero disuelto en metanol y la solución metanó-
10. lica de la olefina es introducida en el recipiente de reacción. La solución de un hidróxido de metal alcalino preferiblemente hidróxido potásico, en metanol, es entonces añadida a la solución en el recipiente de reacción. Esta solución metanólica de hidró-
15. xido de potasio, es una solución en la que la relación molar del metanol al hidróxido de potasio es mayor que 1:1, por ejemplo un exceso de metanol se encuentra presente en la solución metanólica de hidróxido de potasio.
20. El preferido hidróxido de potasio será referido en una descripción detallada del proceso, aunque las mismas fases y condiciones pueden ser usadas para otros hidróxidos de metal alcalino, tales como los de sodio y litio.
25. A causa del alto grado de reactividad del 1, 2-diclorooctafluorciclohexano y metóxido de potasio, es preferible añadir la solución de hidróxido

309936



- de potasio en metanol gota a gota, agitando vigorosamente. La cantidad de hidróxido de potasio metanólico añadida a la solución metanólica de 1, 2-dicloro-octafluorciclohexeno se basa en la relación molar de hidróxido de potasio a 1,2-diclorooctafluorciclohexeno.
5. Esta relación puede ser desde 0,1 hasta cerca de 3 - más de hidróxido de potasio por mol de 1,2-diclorooctafluorciclohexeno, y es preferible de 0,5 a cerca de 1 mol de hidróxido de potasio por mol de 1,2-diclorooctafluorciclohexeno. La relación molar óptima es 1:1.
10. Cuando hay un exceso molar de hidróxido de potasio, el exceso de metóxido potásico formado reacciona con el producto 1-cloro-2- - metoxioctafluorciclohex-1-eno y disminuye el rendimiento, y he aquí que es también deseable usar un sistema diluido, para reducir la posibilidad de esta reacción. Si cuando la solución metanólica de hidróxido de potasio es añadida a la olefina, la relación molar en cualquier punto de la mezcla de reacción excede de 1:1 este efecto indeseable, esto es, la reacción de metóxido -eter de potasio, se efectúa, disminuyendo el rendimiento del producto deseado. Cuanto mas diluída la solución metanólica tanto mas remota es la posibilidad de efectuar esta acción deseable. Cuando se emplee metóxido
15. de potasio como tal. son aplicadas las mismas consideraciones que para hidróxido de potasio.
- 20.
- 25.

El único límite sobre un exceso de metanol esto



- es, una cantidad de metanol mayor de un mol de metanol por mol de hidróxido de potasio es el límite de la practicabilidad. Es deseable un gran exceso de metanol y consecuentemente cuando más diluida la solución menor es la
5. oportunidad para la reacción de metóxido de potasio con el producto deseado. Soluciones metanólicas separadas de olefina e hidróxido de potasio pueden ser preparadas antes de su introducción dentro del recipiente de reacción como se ha descrito; el hidróxido de potasio puede ser añadido a una solución metanólica de olefina; o
10. una solución metanólica de hidróxido de potasio puede ser añadida a la olefina. El primer proceder esto es, la preparación de soluciones metanólicas de olefina e hidróxido potásico antes de su introducción dentro del
15. recipiente de reacción, son preferibles y más prácticas. Mientras, para obtener el más alto rendimiento posible debe haber al menos un mol de metanol por cada mol de hidróxido potásico, cualquier cantidad de metanol menor de un mol producirá el producto deseado en inferior rendimiento, esto es, una cantidad de 0,1 mol de metanol
20. por mol de hidróxido de potasio puede ser usada.

Dado que la adición de hidróxido de potasio metanólico a 1, 2-dicloro- octafluorciclohexeno da lugar a una reacción exotérmica, la adición gota gota -

25. evita cualquier elevación brusca de temperatura. La temperatura puede ser mantenida en un orden de 0° a 90°C. Y es preferiblemente mantenida en un orden de

3 09936



25°C a 55°C.

La reacción es completada esencialmente cuando toda la solución metanólica de hidróxido de potasio ha sido añadida; sin embargo, es deseable agitar y calentar por un corto período; seguido a la adición de hidróxido de potasio metanólico para asegurar una reacción lo más completa posible.

El proceso puede ser llevado a cabo bajo presión atmosférica o subatmosférica o super atmosférica; pero la presión atmosférica es la preferible y la más práctica. La atmósfera en la cual se efectúa la reacción es de preferencia el aire, pero puede ser cualquier otro gas que no interfiera con la reacción.

Después que la reacción concluye, los contenidos del recipiente de reacción puede ser adicionados a agua. La parte insoluble en agua, es entonces separada y secada. El producto deseado, 1-cloro-2-metoxioctafluorociclohex-1-eno es recuperado por destilación.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención; partes y porcentajes son por peso

EJEMPLO I

Un recipiente de reacción de vidrio, con un agitador magnético, termómetro, y un tubo goteador, fué cargado con 26 partes de 1,2 -diclorooctafluorociclohexeno disuelto en 39,6 partes de metanol anidro. Una solución de 5,6 partes de hidróxido de potasio en 79,2 partes de metanol fueron añadidas por goteamiento con



- agitación vigorosa. El máximo de temperatura de la mezcla de reacción durante este período de adición fué de 44°C. Cuando el añadimiento fué completado la mezcla de reacción fué calentada hasta 55°C por media hora. La mezcla fué entonces añadida a cerca de 400 partes de agua y la parte insoluble en agua fué separada y secada. Esta parte insoluble en agua fué entonces destilada y 1-cloro-2-metoxioctafluorociclohex-1-eno (punto de ebullición 135-136°C) fué recuperado.
- 5.
- 10.

EJEMPLO II

- El aparato descrito en el ejemplo 1 fué cargado con 51 partes de 1,2-dicloro-octafluorociclohexeno disuelto en 39,6 parte de metanol. Una solución de 11,2 partes de hidróxido de potasio en 79,2 partes de metanol fueron añadidas por goteo con agitación vigorosa. El máximo de temperatura alcanzada durante el período de adición fué 45°C. Al final del período de adición la mezcla fué calentada hasta 55°C. por 1/2 hora. La mezcla fué añadida a 500 partes de agua y la parte insoluble en agua fué separada y secada. Esta parte insoluble en agua fué entonces destilada para dar 27 partes de 1-cloro-2-metoxioctafluorociclohex-1-eno. Análisis:
- 15.
- 20.
- 25.
- calculado: $C_7H_3OClF_8$: %Cl = 12,3%; F = 52,3;
encontrando: % Cl = 12,2; %F = 52,8

EJEMPLO III

La instalación empleada fué un recipiente



- de vidrio para reacción, ajustado con condensador, agitador, termómetro y un tubo de goteo. El recipiente fué cargado con 748 partes de 1,2-dicloro-octafluorciclohexeno, disuelto en 100 partes de metanol.
5. Una solución de 142 partes de hidróxido de potasio en 400 partes de metanol, fué añadida, por medio de goteamiento y con agitación vigorosa, al contenido del recipiente en un período de 4 horas. El máximo de temperatura del contenido del recipiente durante este período fué 55°C. La mezcla de reacción fué diluida con agua y 750 partes de una fase oleosa fueron separadas y secadas siendo obtenidas 406 partes de 1-cloro-2-metoxi-octafluorciclohex-1-eno por destilación de la fase oleosa.
- 10.

15.

EJEMPLO IV

- 1-cloro-2-metoxi-octafluorciclohex-1-eno fué probado como adyuvante de cierre para film termoplástico, compuesto de un copolímero de cerca de 96% de trifluorcloroetileno y cerca de 4% de vinilideno fluorídrico. Una solución saturada de este copolímero fué preparada por reflujo de 1-cloro-2-metoxi-octafluorciclohex-1-eno con el dicho film, refrigerando la mezcla hasta temperatura ambiente y decantando la solución del film indisuelto. La fuerza de cierre preparada por cierre a calor de dos films del copolímero juntos con la solución, fué comparada con la fuerza de cierre preparada por cierre a calor de films juntos,
- 20.
- 25.



sin usar la solución, y los resultados son mostrados en el Cuadro 1. Un cierre a calor por impulso fué usado

	Cuadro 1				
	Temp.	Presión	Tiempo de ma- nejo, seg.	Fuerza para efec- tuar rotura	
5.	Films cerrados a calor sin usar 1-cloro-2-metoxi-octafluorciclohex-1-eno	462°C	2,1 kg/cm ²	3	< 10 gmos.
10.	Films cerrados a calor con la solución en 1-cloro-2-metoxi-octafluorciclohex-1-eno	162	2,1	3	> 1500 gmos

La fuerza del cierre fué determinada por aplicación de la fuerza indicada (fuerza para efectuar rotura) para romper a l sección cuadrada de film cerrado.

- 15. Films cerrados a calor, usando el solvente nuevo, romperán en un punto lejos de la sección unida. La temperatura en °C fué la temperatura de cierre a calor usada. La presión en kg/cm² fué la presión de cierre. Tiempo de manejo, seg. es el espacio de tiempo en segundos, durante el cual el calor y presión fueron aplicados para efectuar el cierre.

N O T A

- 25. 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. Tam-



- bién se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 28 de febrero de 1964, nº 348.277, 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 sobre: "Procedimiento para la obtención de un derivado de fluorociclohexeno"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 1.- Procedimiento para la obtención de un derivado de fluorociclohexeno, caracterizado porque 1,2-dicloro-oct fluorociclohex-1-eno, se hace reaccionar con un metóxido de metal alcalino para producir 1-cloro-cloro-2-metoxioctafluorociclohex-1-eno.
 - 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que los reactentes son mezclados en una relación de 0,1 a 3 preferentemente 0,5 a 1, moles de metóxido de metal alcalino por mol de dicha dicloro-olefina y la reacción es realizada a una temperatura desde 0º a 90ºC.
 - 3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el metóxido de metal alcalino, el cual de preferencia es metóxido de potasio, es usado bajo la forma de una solución de hidróxido de metal alcalino en metanol.

- 113 09936



27 FEB. 1965

4.- Procedimiento para la obtención de un derivado de fluorciclohexeno; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

27 FEB. 1965

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y FODET

