

Int. Cl.<sup>3</sup> C08F 14/26

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N<sup>o</sup> MD. 18248.

325244

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para elaborar oligómeros de tetrafluoretileno"

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad británica, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para elaborar perfluorolefinas empleando tetrafluoretileno como punto de partida, en particular perfluorolefinas no saturadas internamente y de cadena ramificada que son oligómeros de tetrafluoretileno.

Los compuestos orgánicos polifluorados cuyas moléculas se componen de cadenas de grupos

$\text{>CF}_2$  que terminan en otros grupos halogenados o halógenos, como por ejemplo  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{SF}_5$  y

5.  $-\text{Cl}$ , tienen diversas utilidades como, por ejemplo, su empleo como disolventes térmicamente estables, fluidos dieléctricos y refrigerantes evaporables.

Los compuestos relacionados con éstos, en los que las cadenas terminan en grupos funcionales, por ejem-

10. plo carboxilos, así como sus derivados, tienen una gran utilidad por sus propiedades para producir variaciones en la tensión interfacial o tensión superficial de dos cuerpos.

Si fuera posible partiendo del tetra-

15. fluoretileno preparar olefinas con cadenas de carbono de cuatro o más átomos se dispondría de compuestos útiles en potencia como líquidos térmicamente estables, fluidos dieléctricos y refrigerantes evaporables y como materiales de partida para la preparación

20. de perfluorácidos y otros compuestos semejantes con propiedades muy valiosas. El objeto del invento presente es elaborar las citadas olefinas partiendo del tetrafluoretileno.

Así, según nuestro invento, proporcionamos

25. un procedimiento para la elaboración de perfluorolefinas no saturadas internamente y ramificadas que son oligómeros de tetrafluoretileno, cuyo procedimiento comprende las operaciones de poner en contacto tetrafluoretileno con uno o más fluoruros de potasio, rubidio, cesio o de un radical de amonio cuaternario en

30.

condiciones anhidras y recuperar dichas perfluoroolefinas no saturadas internamente y ramificadas.

5. El invento proporciona también perfluoroolefinas no saturadas internamente y ramificadas, de novedad, que son oligómeros de tetrafluoretileno con la fórmula general  $(C_2 F_4)_n$  en la que n es un número entero igual o superior a 4.

10. La reacción se lleva a cabo de una forma conveniente a temperaturas de 20°C a 170°C en presencia de un disolvente inerte y, preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 50°C y 150°C, dependiendo del flúor y el disolvente empleados. También se puede realizar la reacción en ausencia de un disolvente, aunque resulta menos conveniente, por ejemplo a temperaturas de hasta 700°C con fluoruro de potasio o fluoruro de cesio o a temperaturas de aproximadamente 150°C a unos 200°C con fluoruro de tetraetilamonio. Supone una ventaja incluir una pequeña proporción de un inhibidor de radical libre en el dispositivo de la reacción, como por ejemplo del 0,1 al 0,50% en peso del tetrafluoretileno de  $\alpha$ -pineno, para inhibir la polimerización de radical libre del tetrafluoretileno.
- 15.
- 20.

25. En esta Memoria, con el término fluoruro de potasio, rubidio o cesio se quiere abarcar no solamente los fluoruros normales KF, RbF y CsF sino también los fluoruros de ácido de potasio, rubidio y cesio, como por ejemplos KF.HF, CsF.HF, y las sales de fluor que sean fuentes de iones de fluoruro, como por ejemplos fluorsulfatos  $KSO_2F$  y  $CSO_2F$ . Se dan como ejemplo de fluoruros de amonio cuaternario el fluoruro
- 30.

de tetraetilamonio y fluoruro de tetrametilamonio. También se pueden usar los fluoruros de tetraalquilamonio que contengan diferentes grupos alquílicos en la misma molécula, como asimismo los fluoruros de amonio cuaternario que contengan ambos grupos alquil y aril. La proporción de fluoruro empleada generalmente en la reacción es del 0,10 al 15% en peso del tetrafluoretileno.

- 5.
- Los disolventes apropiados comprenden
10. dimetilformamida, N-metil pirrolidona, hexametilfosforamida, dimetil sulfóxido, los ésteres dimetílicos de etilen glicol y de dietilen glicol. La cantidad a emplear de disolvente no es crítica pero es preferible que sea suficiente para que mantenga el fluoruro en una suspensión bien agitada. El fluoruro deberá ser árido siendo preferible que los fluoruros insolubles se encuentren finamente divididos como por ejemplo por molturación a bolas.
- 15.

- La reacción puede llevarse a cabo a cualquier presión conveniente, preferiblemente a una presión por encima de la atmosférica aunque no es del todo necesario. La reacción se completa normalmente en un período de 1 a 12 horas en el punto más elevado de los límites de temperatura, pero en el otro extremo deberá prolongarse durante más de 12 horas. Son preferibles períodos más cortos de reacción.
- 20.
- 25.

- Las perfluorolefinas de novedad del invento, que denominamos oligómeros de tetrafluoretileno, no son compuestos de cadena recta y no poseen una insaturación terminal. Por el contrario, son ramifica-
- 30.

- dos e internamente insaturados. Tienen la fórmula empírica  $(C_2F_4)_n$ , en la que n es un número entero igual ó superior a 4. En el máximo rendimiento del procedimiento del invento se forman aquellos en los que n es de 4 a 7, es decir tetrámeros, pentámeros, hexámeros y heptámeros, pero los productos en los que n es superior a 7 se forman en el rendimiento más bajo. La evidencia disponible por los experimentos realizados no permite presentar una fórmula estructural precisa para cada uno de los oligómeros, pero esa evidencia ha demostrado que dichos oligómeros no se hallan saturados internamente y contienen una alta proporción de grupos  $CF_3$  de los que se evidencia que las moléculas son ramificadas. Los principales componentes de la fracción tetrámera, pentámera, hexámera y heptámera de los productos de la reacción se han separado de la misma por cromatografía en fase de vapor y se han sometido a investigación. El análisis elemental ha demostrado que cada uno de ellos tiene la fórmula empírica  $(C_2F_4)_n$  y las determinaciones de la densidad del vapor han demostrado que n es 4, 5, 6 y 7 respectivamente. Los análisis espectrográficos de la masa de cada oligómero han mostrado la presencia de una alta proporción de grupos  $CF_3$  y solo se han observado picos de masa débiles del ión precursor. Las observaciones realizadas del espectro por resonancia magnética nuclear han confirmado que las moléculas son ramificadas. Los oligómeros resisten la oxidación mediante potasio acuoso o permanganatos de sodio pero se oxidan mediante permanganato potásico en acetona
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- descendido de 24,6 kg/cm<sup>2</sup> a 1,75 kg/cm<sup>2</sup>. Entonces el contenido del recipiente se separó en una capa inferior de color amarillo pálido y otra superior oscura. La capa inferior (13 gms.) se lavó con agua, se desecó y destiló para obtener una fracción de perfluorolefina mezclada cuya temperatura de ebullición era en términos generales de 110°C a 130°C y que exhibió una insaturación en la región infrarroja a 6,1 micras (1640 cm.<sup>-1</sup>).
- 5.
10. Ejemplo 2 -
- Se somete a presión, a temperatura ambiente, en un autoclave que contenía dimetilformamida anhidra (200 ml.) y KF anhidro (6 gms), con tetrafluoretileno, a 14,61 kg/cm<sup>2</sup>. Entonces se calentó la mezcla a 130°C sometiéndola a agitación. Al cabo de 2½ horas la presión había descendido en el autoclave de 24,6 kg/cm<sup>2</sup> a 5,62 kg/cm<sup>2</sup>. En esta etapa se sometió a presión el autoclave con tetrafluoretileno a 24,6 kg/cm<sup>2</sup> y se continuó con la reacción. Después de transcurridas otras 3 horas se volvió a presionar el autoclave a 24,6 kg/cm<sup>2</sup> y al cabo de otras 3 horas se dió por terminada la reacción. Entonces se separó la capa inferior de la capa de dimetilformamida. Después de lavado con agua y desecado se obtuvieron 60 gms de perfluorolefinas, cuyo punto de ebullición se encontraba entre 110°C-130°C.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 3 -

- Se molieron en un molino de bolas durante 12 horas flúoruro de cesio árido (5 gms), dimetilformamida árida (150 mls) y  $\alpha$ -pineno (0,10 gms). Entonces
- 30.

- se trasladó la mezcla a un autoclave seco de acero inoxidable de 500 ml con agitador que se barrió con nitrógeno seco. La mezcla de la reacción se agitó y calentó a 60°C y se sometió a presión el autoclave con tetrafluoretileno a 3,51 kg/cm<sup>2</sup>. Ocurrió una reacción exotérmica y la temperatura se elevó a 70°C por lo que la presión descendió hasta alcanzar la atmosférica aproximadamente. Se volvió a presionar el autoclave repetidas veces con tetrafluoretileno cada vez que descendía la reacción exotérmica hasta que se hubo cargado el autoclave con un equivalente de 24,6 kg/cm<sup>2</sup> en cada nueva compresión.

- Al cabo de 4 horas de seguir este procedimiento, en cuyo momento la caída de presión acumulada había alcanzado los 84,36 kg/cm<sup>2</sup>, se enfrió el autoclave y se descargaron los productos. Se separó la capa de oligómero del disolvente, se lavó con un poco de dimetilformamida, después con agua y finalmente se desecó mediante sulfato sódico anhidro.

Se destiló la mezcla de oligómero (250 gms) y se recogieron las siguientes fracciones:

	(i)	b.pt.	< 90°C	2.3 g.
	(ii)		90 - 92°C	27.0
25.	(iii)		92 - 130°C	22.0
	(iv)		130 - 132°C	115.0
	(v)		> 132°C	80.0

- La fracción (ii) era principalmente el tetrámero (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>4</sub>; la fracción (iv) principalmente el pentámero (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>5</sub>; mientras que la fracción (iii) era

una mezcla de tetrámero y pentámero. La fracción (v) era principalmente el hexámero  $(C_2F_4)_6$ , heptámero  $(C_2F_4)_7$  y oligómeros más altos.

Ejemplos 4 - 16 -

5. En la Tabla se resumen los resultados de los experimentos en los que están basados estos ejemplos. Los reactivos se cargaron en un autoclave de acero inoxidable de 500 ml y la reacción se llevó a cabo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3. En todos los experimentos el peso del fluoruro fué de 5 gms. y el volumen del disolvente de 150 ml. excepción hecha del experimento 16 en el que no había presente fluoruro y en los experimentos 10 y 14 en los que el volumen del disolvente fué de 100 ml. Diglima, 10. el disolvente usado en el experimento 14 es el dinitiléter de dietilen glicol. En los experimentos 14 y 15, respectivamente, tuvieron lugar extensas reacciones secundarias o parásitas entre el tetrafluoretileno y la diglima y el dimetoxietano. 15. 20.

T a b l a

Expt.	Disolvente	Fluoruro	Temperatura °C	Tiempo en horas	Caida total de presión kgs/cm <sup>2</sup>	Gramos de oligómeros formados
4	DMF	CsF	80	6	105'5	265
5	"	KF	125	6	56'25	140
6	"	Et <sub>4</sub> NF	110	6	35'15	100
7	"	KF.HF	135	6	35'15	115
8	"	KSO <sub>2</sub> F	140	4	28'12	85
9	"	CsSO <sub>2</sub> F	110	4	21'09	70
10	"	CsF	60	1	77'34	220
11	NMP	"	100	4	56'25	135
12	DMSO	"	100	4	42'15	110
13	HMP	"	100	4	84'37	230
14	DG	"	120	6	56'25	80
15	DME	"	120	6	42'15	60
16	DMF		150	4		

En la tabla:

- DMF representa dimetilformamida  
 NMP " N-metil pirrolidona  
 DMSO " dimetil sulfóxido  
 5. HMP " hexametilfosforamida  
 DG " diglima  
 DME " 1,2-dimetoxietano

Ejemplo 17 -

- Este ejemplo ilustra una reacción a presión atmosférica. Se burbujó tetrafluoretileno a presión atmosférica por una lechada vigorosamente agitada de fluoruro de cesio (10 gms) en dimetilformamida (100 ml) a 120°C. Se recogió una pequeña cantidad de un líquido incoloro como capa inferior y se identificó mediante cromatografía en fase de vapor y análisis del espectro por absorción de infrarrojo como una mezcla de oligómeros  $(C_2F_4)_n$  en la que n era de 4 a 6.
- 5.
- 10.

Ejemplo 18 -

- Se pasó tetrafluoretileno por un lecho estático de fluoruro de cesio contenido en un tubo de acero inoxidable a 700°C. Entre los productos de reacción se mezclaron perfluorbutenos formados por pirólisis de tetrafluoretileno y una pequeña cantidad de un líquido cuyo componente principal identificó como el tetramero  $(C_2F_4)_4$  mediante medidas de espectrografía de la masa.
- 15.
- 20.

Ejemplo 19 -

- Este ejemplo ilustra una reacción bajo presión en ausencia de disolvente. Se destiló tetrafluoretileno (20 gms) sobre fluoruro de tetraetilamonio árido (2,5 gms) contenidos en un autoclave seco de 50 ml. a -80°C. Entonces se calentó lentamente el autoclave a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Después de dejarlo enfriar a la temperatura ambiente, se dejó escapar a la atmósfera el tetrafluoretileno sin reaccionar. En el
- 25.
- 30.

autoclave quedaron unos 2,0 gms de productos líquidos que resultaron ser una mezcla de oligómeros de tetrafluoretileno consistentes principalmente en el tetrámero y pentámero.

5.

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 modifica-

10.

ciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 14992/65 de 8 de abril de 1965 acogién-

15.

do, por lo 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: "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR OLIGÓMEROS DE TETRAFLUORETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª - Procedimiento para elaborar oligómeros de tetrafluoretileno de fórmula general  $(C_2F_4)_n$ , en la que n es un número entero comprendido entre 4 y 7, que están formados por perfluoroolefinas no saturadas interiormente y ramificadas caracterizado porque comprende las operaciones de poner en contacto tetrafluor-

25.

etileno en condiciones anhidras con una fuente por lo menos de fluoruro elegida de fluoruros de potasio, rubidio y cesio y radicales de amonio cuaternario, fluoruros de ácido de potasio, rubidio y cesio, y sales de flúor que sean fuentes de iones de fluoruro; y recu-

30.

de flúor que sean fuentes de iones de fluoruro; y recu-

perar dichas perfluoroolefinas ramificadas no saturadas internamente.

5. 2<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se desarrolla a una temperatura de aproximadamente 20° a 170°C en presencia de un disolvente inerte.

10. 3<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente inerte se elige de: dimetilformamida, dimetil sulfóxido, N-metil pirrolidona, hexametilfosforamida, dimetiléteres de etilén glicol y de dietilén glicol.

15. 4<sup>a</sup> - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción de fuente de fluoruro en el sistema de la reacción es del 0,10% al 15% en peso del tetrafluoretileno.

20. 5<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se pone en contacto tetrafluoretileno a una temperatura de 50°C a 150°C con una cantidad comprendida entre el 0,10 al 15% en peso de fluoruro de cesio en presencia de dimetilformamida.

25. 6<sup>a</sup> - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presión superior a la atmosférica.

7<sup>a</sup> - Procedimiento para elaborar oligómeros de tetrafluoretileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

-14-

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

Madrid **6 ABR. 1966**

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Dr. GARCÍA DE LA CRUZ Y GODET  
Dr. p. Fermín A. GARCÍA BLANCO

