328782

328782

328782

M E M O R I A  D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE U C B (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN), S.A. de NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN 4 CHAUSSÉE DE CHARLEORI, SAINT-GILLEZ-LEZ-BRUXELLES,

s o b r e

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS FLUORADOS"

El presente invento se refiere a nuevos compuestos olefínicos fluorados, así como a sus homopolímeros y copolímeros y a las composiciones que los contienen. Igualmente se refiere a procedimientos para preparar estos nuevos compuestos fluorados, sus polímeros y copolímeros.

Los nuevos compuestos olefínicos fluorados del presente invento responden a la fórmula general:

$$R'CO_2\text{-}Y\text{-}O_2CR''$$

En la cual $R'CO_2$ representa un resto de un ácido perfluoroalcanoico,

$R''CO_2$ un resto de un ácido alquenoico polimerizable,

Y un resto de un compuesto orgánico elegido entre los alcoholes dihidróxilos alifáticos, alifático aromáticos y aromáticos, y sus derivados funcionales.

El resto $R'CO_2$ se deriva de un ácido perfluoroalcanoico contenŧendo de 2 a 18 átomos de carbono. Preferentemente se utilizan los ácidos perfluorobutírico, perfluoropentanoico, perfluorohexanoico, perfluoroheptanoico, perfluorooctanoico, perfluorononanoíco y perfluorodecanoíco.

El resto $R''CO_2$ se deriva de un ácido alquenoico polimerizable. Se utilizan con preferencia los ácidos acrílico y metacrílico.

Para su utilización en los procedimientos de conformidad con el invento, los ácidos alquenoicos y perfluoroalcanoicos, pueden ser utilizados en la forma de ácidos libres, de sus sales alcalinas o alcalino terrosas, de sus ésteres alquilados inferiores, de sus anhídridos y de sus halogenuros, con preferencia de sus cluoruros.

El resto Y se deriva de un alcohol dihidroxilado

alifático, alifáticoaromático o aromático, o de un derivado funcional de estos. Como ejemplos de estos alcoholes, se puede citar especialmente a las siguientes substancias: etileno glicol, propileno glicol, 1,3-propano-diol, 1,4-butanodiol 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, etc. La cadena del alcohol puede ser interrumpida por átomos de oxígeno; se trata entonces de éteres-alcoholes conteniendo dos grupos de hidroxilo, como el dietileno glicol, el trietileno glicol, el tetraetileno-glicol, etc. el dipropileno glicol, el tripropileno glicol, etc.

Como derivados funcionales de los alcoholes antes citados, se citarán por ejemplo los compuestos 1,2-epoxi tales como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, etc.

De otros derivados funcionales de los alcoholes utilizables para sintetizar las substancias del invento, son las haloidrinas tales como clorhidrinas, bromhidrinas, y iodhidrinas de los alcoholes dihidroxilados citados más arriba, especialmente el etileno clorhidrina, la propileno bromhidrina, etc.

Las halohidrinas que no existen en el comercio pueden ser preparadas fácilmente por los métod-os conocidos Así, en el caso de la preparación de las clorhidrinas, se puede hacer reaccionar cloruro de tionilo sobre el alcohol dihidroxilado correspondiente de la piridina o hacer actuar ácido clorhídrico sobre el mencionado alcohol en presencia de un disolvente de extracción de la clorhidrina.

Los nuevos compuestos del invento pueden ser preparados por los procedimiento usuales de esterificación.

El producto de partida es un monoéster glicólico de un ácido alquenoíco, de fórmula $R''CO_2-Y-OH$, que se hace reaccionar con el ácido perfluoroalcanóico, ya sea bajo la fórmula de ácido libre, o bajo la de halogenuro, según la reacción:

$$R''CO_2-Y-OH + R'COX \longrightarrow R''CO_2-Y-O_2CR' + HX$$

En esta ecuación, $R'CO_2$, $R''CO_2eY$ tienen el significado ya dado, mientras que X representa un grupo hidróxilo o un átomo de halógeno, tal como el cloro, bromo o iodo.

El monoéster glióolico del ácido alqunóico utilizado como materia prima se prepara por los métodos corrientes de esterificación de los que se da a continuación algunos ejemplos:

1 - Condensación de un ácido alquenoico con un óxido de alquileno;

2 - Condensación de un halogenuro de un ácido alquenoico con un alcohol dihidroxilado;

3 - Condensación de una sal metálica de un ácido alquenoico con una halohidrina de un alcohol dihidroxilado;

4 - Condensación de un ácido alquenoico con un alcohol dihidroxilado;

5 - Transesterificación de un éster alcoilo de un ácido alquenoico con un alcohol dihidroxilado.

Estas reacciones pueden ser realizadas con un exceso del alcohol dihidroxilado o de su derivado funcional utilizado.

Los compuestos del invento, son por lo tanto, ésteres mixtos fluorados conteniendo la insaturación olefínica; son éstos líquidos densos y viscosos, de punto de ebullición elevado; son prácticamente insolubles en el agua, muy poco solubles en los hidrocarburos alifáticos saturados, solublès en acetona, éter y los hidrocarburos aromáticos.

En razón de su insaturación, estos ésteres mixtos son capaces de formar homopolímeros, así como copolímeros entre sí o con otros monómeros copolimerizables, en particular a) con los derivados acrílicos tales como los ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes alifáticos, de cadena recta o ramificada y las amidas acrílicas o metacrílicas, substituídas o no; b) con los derivados vinílicos como el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el vinilmetil-éter, la vinilmetilcetona, el estireno, el viniltolueno; c) con los derivados alílicos como el ftalato de dialilo, el cianuro de trialilo, etc.

La preparación de los homo- y copolímeros puede efectuarse según los métodos corrientes en solución orgánica o en emulsión acuosa en presencia de catalizadores de polimerización clásicos tales como los peróxidos minerales u orgánicos, los hidroperóxidos, los perácidos, los persales, los diazos c mpuestos, los sistemas redox, etc. La polimerización en emulsión acuosa de realiza en presencia de agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y o iónicos, de estabilizantes de emulsión, etc.

La solución orgánica o la emulsión acuosa de los homopolímeros y copolímeros del presente invento contiene en general del 1 al 30 por ciento por peso de polímero.

Los compuestos de conformidad con el invento tienen propiedades eleófobas interesantes. Pueden ser utilizados para el tratamiento de todo material poroso o no poroso que se desee proteger de enlodaduras y hacerle resistente al empapamiento por aceites o grasas vegetales, animales o minerales, hidrocarburos, disolventes orgánicos, Como ejemplos representativos de estos materiales, se mencionarán las fibras

textiles naturales y sintéticas, el papel, la madera, el ladrillo, el amianto, el amianto cemento, el hormigón, el cuero, las pieles, etc.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento sin limitarlo. Las partes y porcentajes se expresan en peso, salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1. Preparación de monómeros.

En un matraz de 250 ml. provisto de un agitador de una ampolla de adición y de un refrigerante de reflujo empalmado a un tubo de cloruro de calcio, se ponen 11,6 gs de monoacrilato de etileno glicol, (0,1 mol), 7,9 gs (0,1 mol) de piridina, 0,5 gs de hidroquinona y 175 ml de éter anhidro. Se añade gota a gota, en 30 minutos, 43,25 gs (0,1 mol) de cloruro de perfluorooctanoilo, comprobando que la temperatura no pasa de 25ºC. Después de la introducción del cloruro de ácido, se agita todavía la mezcla durante 20 minutos a temperatura ambiente. Se filtra el precipitado de clorhidrato de piridina formado y se lava con éter. Se reunen las soluciones eterificadas de lavado y se lavan con 4 porciones de 50 ml. de agua. Después se seca la solución eterificada sobre sulfato de magnesio, se filtra y se evapora el éter en vacío. se obtienen 46,7 gs de acrilato perfluoroctanoato de etileno glicol, lo que corresponde a un rendimiento teórico del 91 por ciento con relación al cloruro de perfluorooctanoilo.

Punto de ebullición: 242ºC/746 mm Hg; $n_D^{24,5}$=1,34718

Análisis: Calculado: C 30,48% H 1,38% F 55,64%

Hallado : C 30,80% H 1,48% F 55,82%

Análisis infrarrojo: C = C: 1620 y 1635 $cm^{-1}$; c = O éster insaturado: 1730 $cm^{-1}$; C = O éster fluorado; 1780 $cm^{-1}$.

De manera análoga se prepararon los compuestos

siguientes:

-Metacrilato perfluorooctanoato de dietileno glicol:

Rendimiento 76%

Punto de ebullición. 295ºC /750 mm HG; $n_D^{24,5}$=1,36194

Análisis: Calculado C 33,70% H 2,30% F 49,98%

Hallado C 33,53% H 2,24% F 49,80%

Análisis infrarrojo: C=C: 1635 $cm^{-1}$; C= O éster insaturado: 1717 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorobutirato de 2,2-dimetilpropano diol-1,3:

Rendimiento: 93,5%

Punto de ebullición 234ºC/755 mm Hg; $n_D^{24,5}$ = 1,37705

Análisis: Calculado : C42,40% H 4,11% F 36,12%

Hallado : C 41,95% H 4,35% F 37,97%

Análisis infrarrojo: C = C: 1635 $cm^{-1}$; C = O éster insaturado: 1717 $cm^{-1}$; C = O éster fluorado: 1775 $cm^{-1}$.

Para la preparación de este compuesto, se utilizó un éster nuevo, el monometacrilato de 2,2-dimetilpropano diol-1,3. Este se prepara de manera corriente a partir del cloruro del ácido metacrílico y del neopentilglicol en presencia de piridina y de hidroquinona en solución clorofórmica.

Punto de ebullición: 235,5º/757 mm Hg; $n_D^{25}$= 1,44667

Análisis: Calculado: C 62,76% H 9,36%

Hallado : C 61,88% H 9,18%

Análisis infrarrojo: C = C: 1.635 $cm^{-1}$; C = O éster insaturado : 1715 $cm^{-1}$.

- Metacrilato perfluorooctanoato de 2-metil-2-propil--propano diol -1,3:

Rendimiento: 98%

Punto de ebullición: 296ºC/755 mm Hg; $n_D^{24,5}$=1,36795

Analísis: Calculado: C 38,26% H 3,21% F 47,79%

Hallado : C 38,38% H 3,23% F 48,60%

Análisis infrarrojo: C = C: 1635 $cm^{-1}$; C = O éster insaturado: 1720 $cm^{-1}$ ; C = O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

Para la preparación de este compuesto se ha utilizado un éster nuevo, el monometacrilato de 2-metil-2-propil-propano diol-1,3. Este se prepara de la maenra corriente a partir del clorurò del ácido metacrílico y del 2-metil-2- propilpropano diol-1,3 en presencia de piridina e hidroquinona en solución clorofórmica.

Punto de ebullición: 267,5ºC/753 mm Hg.

Análisis infrarrojo : C = C: 1635 $cm^{-1}$; C= O éster insaturado: 1715 $cm^{-1}$; OH alcohol: 3420 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de pentametileno glicol:

Rendimiento: 95,7%.

Punto de ebullición: 296ºC/750 mm Hg; $n_D^{27}$= 1,36402.

Analísis: Calculado C 35,93% H 2,66% F 50,15%

Hallado C 36,20% H 2,66% F 50,48%

Análisis infrarrojo: C = C: 1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado; 1818 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dietil-propano diol-1,3:

Rendimiento: 87,1%

Punto de ebullición: 298,5ºC/750 mm Hg; $n_D^{26}$= 1,37026.

Análisis: Calculado: C 38,26% H 3,21% F 47,79%

Hallado : C 38,16% H 3,18% F 48,47%

Análisis infrarrojo: C=C:1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1720 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

Para la preparación de este compuesto se ha utilizado un éster nuevo, el monometacrilato de 2,2-dietilpropano diol-1,3. Este se prepara de manera corriente a partir del cloruro de ácido metacrílico y de 2,2-dietilpropano diol-1,3 en presencia de tricloruro de aluminio y de hidroquinona en solución en un cloruro de metileno.

Punto de ebullición 264,5ºC/753 mm. Hg.

Análisis infrarrojo: C=C:1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1715 $cm^{-1}$; OH alcohol: 3400 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanato de etileno glicol:

Rendimiento: 93%

Punto de ebullición: 253ºC/746 mm Hg; $n_D^{24,5}$=1,34821

Analisis : Calculado: C 31,95% H 1,72%

Hallado : C 31,68% H 1,78%

Análisis infrarrojo: C=C:1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1723 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1783 $cm^{-1}$.

-Acrilato perfluorooctanoato de propileno glicol-1,2:

Rendimiento: 95%

Punto de ebullición: 241ºC/750 mm. Hg; $n_D^{24,5}$= 1,34716.

Análisis: Calculado: C 31,95% H 1,72% F 54,16%

Hallado : C 33,16% H 1,84% F 52,84%

Análisis infrarrojo: C=C:1615 y 1633 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1730 $cm^{-1}$ C=O éster fluorado: 1777 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de propileno glicol 1,2:

Rendimiento: 97%

Punto de ebullición: 255ºC/755 mm.Hg.

Análisis: Calculado: C 33,35% H 2,05%

Hallado : C 34,20% H 2,24%

Análisis infrarrojo: C=C:1635 $cm^{-1}$: C=O éster

insaturado: 1720 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetilpropanodiol-1,3:

Rendimiento: 83,5%

Punto de ebullición: 277ºC/750 mm Hg; $n_D^{24,5}$=1,36138

Análisis calculado: C 35,93% H 2,66% F 50,15%

Hallado : C 35,99% H 2,74% F 49,50%

Análisis infrarrojo: C=C: 1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1720 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Acrilato perfluorooctanoato de 2,2-dietil propano diol-1,3:

Rendimiento 92%

Punto de ebullición: descompuesto y polimerizado.

Análisis: Calculado: C 37,12% H 2,94% F 48,94%

Hallado : C 35,68% H 2,62% F 49,09%

Análisis infrarrojo: C=C: 1617 y 1633 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1730 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de propano diol-1,3:

Rendimiento 87%.

Puntode ebullición: 271-273ºC/763 mm Hg.

Analísis : Calculado: C 33,35% H 2,05% F 52,75%

Hallado : C 33,40% H 1,99% F 52,97%

Análisis infrarrojo: C=C: 1635 $cm^{-1}$ ; C=O éster insaturado: 1720 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Acrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetilpropanodiol-1,3:

Rendimiento: 9 0%

Punto de ebullición: descompuesto y polimerizado.

Análisis: Calculado: C 34,67% H 2,36% F 51,42%

Hallado : C 35,63% H 2,42% F 49,50%

Análisis infrarrojo: C=C: 1617 y 1633 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1730 $cm^{-1}$ ; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

-Metacrilato perfluorooctanoato de butanodiol-1,4:

Rendimiento: 84%

Punto de ebullición: 302ºC/763 mm Hg.

Análisis: Calculado: C 34,67% H 2,36% F 51,42%

Hallado : C 35,74% H 2,54% F 49,72%

Análisis infrarrojo: C=C: 1635 $cm^{-1}$; C=O éster insaturado: 1720 $cm^{-1}$; C=O éster fluorado: 1780 $cm^{-1}$.

Ejemplo 2. Polimerización del acrilato perfluorooctanoato de etileno glicol.

En un matraz de 250 ml. provisto de un agitador, de una ampolla de adición, de un refrigerador ascendente y de un tubo de introducción de nitrógeno, se colocan 132 gs. de agua destilada, 13 gs. de acetona, 4,4 gs de cloruro de trimetiloctadecilamonio en solución (al 50 por ciento de sal de amonio, 13 por ciento de agua y 37 por ciento de isopropanol), 0,88 gs de diclorhidrato de alfa, alfa'-azo-bis-isobutiramidina. Se calienta esta mezcla a 65ºC bajo agitación y se la hace pasar una corriente de nitrógeno mientras que se añade gota a gota durante 210 minutos una mezcla de 19 grs. de acrilato perfluorooctanoato de etileno glicol preparada según el ejemplo 1, y 9 gs. de acetona. Se obtiene una emulsión que contiene 10,6% de homopolímero de acrilato perfluorooctanoato de etileno glicol.

Ejemplo 3. Polimerización del metacrilato perfluorooctanoato de etileno glicol.

En los instrumentos del ejemplo 2 se colocan 66 gs. de agua destilada, 6 gs. de acetona, 2,2 gs de cloruro de trimetiloctadecil amónio en solución acuosa al 50 por ciento (véase el ejemplo 2) y 0,44 gs de diclorhidrato de alfa, alfa'-

azo-bis-isobutiramidina. Se pone esta mezcla a 65ºC, se agita, se le hace pasar una ligera corriente de nitrógeno y se añaden gota a gota 14 gs de metacrilato perfluorooctanoato de etileno glicol (preparado según el ejemplo 1) en mezcla con 5 gs. de acetona. La duración de la adición es de 3 horas. Se deja enfriar. Se obtiene una emulsión que contiene el 15 por ciento de homopolímero de metacrilato perfluorooctanoato de etilenoglicol.

Ejemplo 4. Copolimerización del metacrilato perfluorocotanoato de 2,2-dimetil-propano diol-1,3 con N-metilolacrilamida.

En los mismos aparatos que en el ejemplo 2, se introducen 60 gs de agua destilada, 7,4 gs de acetona, 0,3 gs de N-metilolacrilamida, 1 g. de cloruro de trimetiloctadecilamonio en solución acuosa al 50% (véase ejemplo 2), 0,8 gs de diclorhidrato de alfa, alfa'-azo-bis-isobutiramidina. Se hace pasar una corriente de nitrógeno mezclando y calentando a 65ºC; después se añade gota a gota, durante una hora una mezcla de 2,32 gs de metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetil-propano diol-1,3 (preparado según el ejemplo 1) y 4 gs de acetona. Después del enfriamiento se obtiene una emulsión que contiene el 3,4 por ciento de copolímero de metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetil-propano diol-1,3 y de N-metilolacrilamida, de los que el 3 por ciento es comonómero fluorado.

Ejemplo 5. Polímero en bloques de metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetilpropano diol-1,3 de acrilato de 2-etilhexilo y de N-metilolacrilamida.

En un matrás de 250 ml. provisto de un agitador, de una ampolla de adición y de un refrigerante, se introducen

73,5 ml, de agua, 2,5 gs de cloruro de trimetiloctadecil amonio en solución (al 50 por ciento de sal de amonio, 13 por ciento de agua y 37 por ciento de isopropanol), 0,5 g de diclorhidrato de alfa, alfa'-azo-bis-isobutiramidina y 7,5 gs de acetona. Se hace circular una pequeña corriente de nitrógeno por debajo de la mezcla reaccional, se calienta y se mantiene la mezcla a 65ºC. Se añade gota a gota, en una media hora, una mezcla de 2 gs de metacrilato perfluoro-octanoato de 2,2 dimetil-propano diol-1,3 y de 2 gs de acetona. Se añade enseguida 0,066 gs de N-metilolacrilamida y a continuación, en una hora, una mezcla de 6,6 gs de acrilato de 2-etil-hexil y 3 gs de acetona. Se sigue la reacción durante 10 minutos, y después se deja enfriar la emulsión obtenida.

Se obtiene así una emulsión de copolímero al 2 por ciento metacrilato perfluorooctanoato de 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 al 6,6 por ciento de acrilato de 2-etilexil y al 0,066 por ciento de N-metilolacrilamida. Estos tres constituyentes del copolímeto en bloques tienen entre sí la razón ponderal: 30/100/1.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre los siguientes reivindicaciones.

1ª.- Un método para la preparación de compuestos fluorados, que responden a la fórmula general:

$R'CO_2-Y-O_2CR''$

en la que $R'CO_2$ representa un resto de un ácido perfluoroalcanoico,

$R''CO_2$ un resto de un ácido alquenoico polimerizable,

Y un resto de un compuesto orgánico elegido entre

328782

los alcoholes dihidroxilados alifáticos, alifático aromáticos y aromáticos y sus derivados funcionales, caracterizado porque se esterifica un monoéster glicólico de un ácido alquenoico de fórmula $R''CO_2-Y-OH$ con un compuesto perfluoroalcanoico de fórmula $R'COX:R''CO_2$ e Y, teniendo el significado expresado y representando X un grupo hidróxilo o un átomo de halógeno.

2ª.- Un método para la preparación de compuestos fluorados, los homopolímeros, según la reivindicación primera, caracterizado porque se polimeriza, de manera convencional, los compuestos olefínicos fluorados en solución orgánica o en emulsión acuosa y en presencia de catalizadores de polimerización conocidos.

3ª.- Un método para la preparación de compuestos fluorados, los copolímeros, según la reivindicación primera, caracterizado porque se copolimeriza, de manera convencional, los compuestos olefínicos fluorados con monómeros copolimerizables en solución organica o en emulsión acuosa y en presencia de catalizadores de polimerización conocidos.

4ª.- UN METODO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS FLUORADOS.

Según se describe en la presente memoria que consta de catorce folios mecanografiados por una sola cara y

Madrid, 6 JUL. 1966