



Case 2240/GC 179 comb.

330194

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

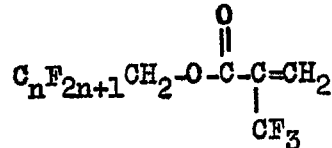
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a copolímeros que contienen flúor, dotados de útiles propiedades repelentes del aceite. Más particularmente, se refiere a copolímeros de alfa-trifluorometacrilatos de 1,1-dihidroperfluoroalquilo. Los nuevos copolímeros tienen propiedades repelentes del aceite y del agua y son útiles como acabados para materiales tales como géneros textiles, papel, cuero, superficies de madera y de metal pintadas, etc.

Los nuevos compuestos abarcados por este invento son, en esencia, copolímeros de los compuestos de la fórmula

12 AGO. 1960



5. en la que n es un número entero por valor de 3 a 17,
- y comonomeros que contienen un enlace etilénico. El radical  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  puede ser de cadena recta o ramificada.
10. Ejemplos de dichos comonomeros que contienen un enlace etilénico son el etileno, el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno, el cloroacetato de vinilo, el acrilonitrilo, el cianuro de vinilideno, el estireno, los
15. estirenos alquilados, los estirenos sulfonados, los estirenos halogenados, el ácido acrílico y sus ésteres alquílicos, el ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos, el ácido alfa-cloroacrílico y sus ésteres alquílicos, el metacrilonitrilo, la acrilamida, la metacrilamida, el vinil-carbazol, la vinil-
20. -pirrolidona, la vinil-piridina, los éteres alquílicos de vinilo, las vinil-alquiloetonas, el butadieno, los butadienos fluorados, el cloropreno, el fluoropreno, el isopreno y análogos.
25. Una modalidad de este invento especialmente útil para formar acabados repelentes del aceite es un copolímero de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo y metacrilato de n-octilo.

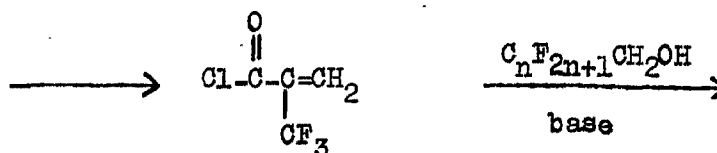


Los compuestos perfluorados útiles para preparar los nuevos copolímeros se sintetizan a partir de materiales de fácil asequibilidad, según la reacción reseñada en la secuencia siguiente:

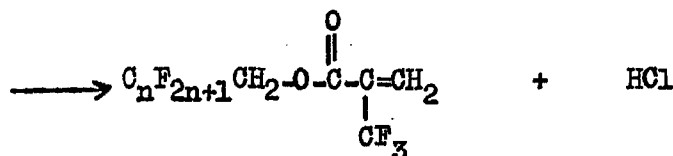
5.



10.



15.



20.

donde n tiene el significado que se le ha dado antes.

La expresión "base" se refiere a un reactivo que facilita la condensación por combinación de los elementos de cloruro de hidrógeno eliminados como producto secundario. La quinolina es una base especialmente útil. Los materiales de partida para formar los monómeros son de fácil asequibilidad o pueden prepararse por técnicas que se hallan dentro de la capacidad

25.



de los expertos en la materia. Puede prepararse, por ejemplo, un ácido alfa-trifluorometilacrílico por el procedimiento de Buxton, Stacey y Tatlow, J. Chem. Soc., 1954, 366. Los 1,1-dihidroperfluoroalcoholes de la fórmula

5.



10. pueden obtenerse, por ejemplo, por los procedimientos descritos por Husted y colaboradores, patente norteamericana 2.666.797. Como se demostrará más plenamente en lo que sigue, los alfa-trifluorometacrilatos de 1,1-dihidroperfluoroalquilo se preparan convenientemente tratando ácido alfa-trifluorometacrílico con un ligero exceso molar de pentacloruro de fósforo.
15. La mezcla reaccional, una vez ha remitido un ligero aumento de temperatura, se deja en reposo por unas 16 horas. El residuo se purifica por destilación y se obtiene cloruro de alfa-trifluorometacrilo. Este se convierte en los monómeros esterificados de 1,1-dihidroperfluoroalquilo añadiéndolo a
20. una mezcla agitada de cantidades equimolares del 1,1-dihidroperfluoroalcanol apropiado y quinolina, en una cuarta parte en volumen, aproximadamente, de acetonitrilo, respecto al volumen de la reacción. La temperatura de la reacción se mantiene de preferencia por debajo de unos 60°, y el clorhidrato de
25. quinolina de ordinario se precipita. El producto puede recuperarse, por ejemplo, añadiendo varios volúmenes de agua,



- extrayendo con éter y separando el éter; el producto queda como residuo después de la evaporación del éter. El producto puede purificarse, por ejemplo, mediante destilación, de preferencia en vacío. La polimerización durante la destilación puede
5. inhibirse añadiendo una pequeña cantidad de hidroquinona.
- Estos copolímeros se forman por procedimientos corrientes, bien conocidos por los expertos en la materia. La copolimerización se produce fácilmente por las técnicas en masa, en solución o en emulsión, empleando catalizadores
10. formadores de radicales libres. La proporción en porcentajes en peso de los respectivos monómeros utilizados no es particularmente crítica para la formación de copolímeros útiles. Por ejemplo, las proporciones de carga de los monómeros de
15. alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluoroalquilo pueden variar de 1 a 99% en peso del total de la mezcla monomérica. Sin embargo, para el mejor balance de economía y propiedades definitivas, se prefiere usar algo menos del 50% en peso de los monómeros de alfa-trifluorometacrilato perfluorado, en relación
20. al total de la mezcla monomérica. Cabe señalar en este punto que el nivel óptimo de repelencia se alcanza de ordinario con menos del 25% en peso de flúor presente en el sistema polimérico.
- Los copolímeros aquí abarcados en términos generales pueden tener por lo menos tres variaciones estructurales: pueden
25. ser copolímeros homogéneos; pueden existir en forma de copolímeros segmentados (o heterogéneos); o pueden comprender combi-



- naciones físicas de homopolímeros o copolímeros de trifluorometacrilato con un homopolímero o copolímero que no contenga flúor. La expresión "copolímero" que aquí se usa en términos generales abarca las variaciones que aquí se han mencionado, así como todos los copolímeros de alfa-trifluorometacrilato
5. de 1,1-dihidroperfluoroalquilo obvios para los expertos en la materia. La demostración de como se preparan copolímeros homogéneos se expone más adelante. Las técnicas apropiadas aplicables a la preparación de copolímeros segmentados o heterogéneos dentro del ámbito de este invento están ejemplificadas
10. en la patente norteamericana 3.068.187. La preparación de combinaciones copoliméricas dentro del ámbito de este invento puede lograrse empleando monómeros apropiados y las descripciones detalladas en las patentes belgas N° 635.437 y N° 645.697.
15. En algunos casos se obtienen copolímeros con repelencias superiores como resultado de la aplicación de estas dos últimas técnicas.

- En general, todas las técnicas y procedimientos de polimerización, clase y cantidad del catalizador, emulgentes,
20. reguladores de la cadena, disolventes, etc., se hallan plenamente dentro de la capacidad de los expertos en la materia a que pertenece este invento.

- Pueden prepararse películas de los copolímeros colándolas a partir de soluciones disolventes. Especialmente útiles como disolventes son los líquidos fluorados, y merece especial
25. mención el alfa, alfa, alfa-trifluorotolueno, conocido también



como trifluoruro de benceno.

5. Como demostración de las importantes propiedades hidrófobas y oleófobas de los nuevos copolímeros, cabe señalar el hallazgo de que una película lisa del copolímero en masa de 36,5% en peso de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo y 63,5% en peso de metacrilato de n-octilo tiene una energía superficial de 15 dinas por centímetro.

10. Este copolímero particular, cuando se disuelve en trifluoruro de benceno y se aplica a algodón y lana en un nivel de 2% en peso de polímero respecto a la tela, tiene en la prueba de aceite 3M un coeficiente de repelencia de 90, lo que es muy alto. Sobre algodón y en el mismo nivel, el copolímero tiene, en la prueba AATCC-H<sub>2</sub>O, un coeficiente de 70.

15. Del mismo modo, otros copolímeros dentro del ámbito de este invento proporcionan también películas de propiedades intensamente hidrófobas y oleófobas.

20. Los ejemplos que siguen constituyen ilustraciones del invento. Se los expone con fines de ejemplificación y no deben entenderse en absoluto como limitación del alcance de las reivindicaciones.

#### PREPARACION DE LOS MONOMEROS PERFLUORADOS.

##### EJEMPLO A

25. Alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo

En un matraz de tres tubuladuras y 500 cc, que con-



5. tiene 98,1 partes (0,70 moles) de ácido alfa-trifluorometacrilico (Buxton, Stacey y Tatlow, J. Chem. Soc., 1954, 366), se introducen, en pequeñas porciones y agitando, 156 partes (0,75 moles) de pentacloruro fosforoso. La reacción es exotérmica hasta 45°C. Después de dejar reposar durante una noche bajo débil corriente de nitrógeno, se filtra la mezcla reaccional y luego se la destila a la presión atmosférica. La fracción que hierve a 90-103°C se redestila a través de una columna de banda giratoria y se obtienen 53,5 partes de cloruro de
10. alfa-trifluorometacrililo, de punto de ebullición 91°C.
15. A una solución agitada de 126,2 partes (0,315 moles) de 1,1-dihidroperfluorooctanol y 40,7 partes (0,315 moles) de quinolina en 50 volúmenes de acetonitrilo, se añaden a gotas, en unos 5 minutos, 50,0 partes de cloruro de alfa-trifluorometacrililo. No se deja que la temperatura exceda de 60°C y se prosigue la agitación, sin refrigerar, hasta que se produce precipitación, después de lo cual se deja la mezcla reaccional en reposo durante la noche. A continuación se vierte la mezcla en agua, se extrae el producto con éter, se seca el éter y
20. luego se evapora. El residuo se inhibe con una pequeña cantidad de hidroquinona y se destila a 20 micras de presión y 55-57°C. El rendimiento es de 81,2 partes.

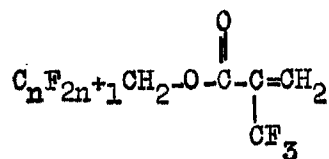
#### E J E M P L O B

25. Por el procedimiento del Ejemplo A, pero reemplazando el 1,1-dihidroperfluorooctanol por cantidades estequiométrica-



mente equivalentes de 1,1-dihidroperfluoroalcanoles apropiados, se obtienen los nuevos alfa-trifluorometacrilatos de 1,1-dihidroperfluoroalquilo siguientes:

5.



10.	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2$	$n$
	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	3
	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}\cdot\text{CH}_2$	3
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{CH}_2$	17
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2$	11
15.	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$	5

EJEMPLO 1

Copolímeros de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluoroctilo y metacrilato de n-octilo

20.

10 g de una mezcla monomérica de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluoroctilo y metacrilato de n-octilo (en las proporciones que se indican en la tabla que sigue) y 0,2 g de azo-bis-isobutironitrilo se encierran en una ampolla bajo alto vacío. Después de polimerizar a 80° durante 18 horas, se abre la ampolla, se disuelve el copolímero en

25.



40 g de trifluoruro de benceno y se le precipita en 1000 cc de metanol, con agitación vigorosa. Se seca el copolímero precipitado y se determina por análisis elemental la composición del copolímero. Se aplica una solución al 2% en peso de los copolímeros en trifluoruro de benceno y se la aplica a algodón y a lana. La repelencia al aceite y al agua se evalúa por medio de los ensayos de rociado de aceite 3M y de rociado de agua AATCC.

10.

Composición de la mezcla monomérica		Composición del copolímero		
Copolímero	% en peso de monómero F	% en peso de metacrilato de octilo	% en peso de unidades de monómero F	% en peso de unidades de metacrilato de octilo
A	25	75	20.8	79.2
B	50	50	36.5	63.5
C	75	25	51.1	48.9
D	90	10	60.2	39.8

20.



RESULTADOS

Coeficiente de repelencia  
(2% de copolímero sobre la tela)

	Copolímero	Valores Tg determinados por DTA	Tela	Prueba de aceite 3M	Prueba de aspersión de agua AATCC
5.					
10.	A	-6°C	algodón	50	70
			lana	60	70
	B	0°C	algodón	80	70
			lana	80	70
15.	C	+3°C	algodón	90	80
			lana	90	80
20.	D	+6°C	algodón	90	80
			lana	90	80

EJEMPLO II

Combinaciones de un copolímero de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo con metacrilato de n-octilo y polimetacrilato de n-octilo

Una solución al 2% en peso de un copolímero de



50,7% de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo y 49,3% de metacrilato de n-octilo entrifluoruro de benceno se combina con una solución al 2% en peso de polimetacrilato de n-octilo entrifluoruro de benceno, en diversas proporciones.

5. Estas soluciones poliméricas combinadas se aplican a algodón y a lana, y 2% en peso de la combinación copolimérica sobre la tela da los siguientes coeficientes de repelencia al aceite y al agua:

10.

	% en peso de copolímero F en combinación	% en peso de polimetacrilato de n-octilo en combinación	Coeficientes de repelencia		
			Tela	Prueba de aceite 3M	Prueba de aspersion de agua AATCC

15.

100	0	algodón	90	80
		lana	90	80
80	20	algodón	90	80
		lana	90	80

20.

60	40	algodón	90	80
		lana	90	80
40	60	algodón	90	80
		lana	90	80

25.

20	80	algodón	80	80
		lana	90	70
10	90	algodón	50	70
		lana	50	60



Estos resultados de repelencia indican como, mediante combinación, el caro copolímero fluorado puede ser extendido sin que pierda el nivel de repelencia.

5. EJEMPLO III

Copolímero de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo y metacrilato de n-butilo

10. 6 g de alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo, 4 g de metacrilato de n-butilo y 0,05 g de azo-bis-isobutironitrilo se cierran bajo nitrógeno en una ampolla y se polimerizan a 80° durante 15 horas. Luego se abre la ampolla, se disuelve el copolímero en 40 g de trifluoruro de benceno y se le precipita por agitación enérgica en
15. 1000 cc de metanol. El copolímero precipitado tiene una composición de 44,8% de monómero fluorado y 55,2% de metacrilato de n-butilo, además de un valor Tg de +43°C, determinado por análisis térmico diferencial. 2% de este copolímero, aplicado a algodón, y a lana a partir de una solución al 2% de trifluoruro de benceno, da los siguientes coeficientes de repelencia:
- 20.

	Tela	Prueba de aceite 3M	Prueba de aspersion de agua AATCC
25.	Algodón	60	80
	Lana	70	80



EJEMPLO IV

- Se obtienen copolímeros con propiedades repelentes del aceite si se copolimerizan los monómeros perfluorados del Ejemplo B con metacrilato de n-octilo, en las condiciones del
5. Ejemplo I.

EJEMPLO V

- Se obtienen copolímeros con propiedades repelentes del aceite si se polimeriza en emulsión un catalizador de persulfato de amonio, alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidro-
10. perfluorooctilo y partes iguales en peso, respecto al citado metacrilato, de los comonómeros:

15. etileno  
acetato de vinilo  
cloruro de vinilo  
fluoruro de vinilo  
cloruro de vinilideno  
fluoruro de vinilideno
20. cloroacetato de vinilo  
acrilonitrilo  
cianuro de vinilideno  
estireno  
vinil-tolueno
25. ácido vinil-bencensulfónico  
p-cloroestireno



- acrilato de metilo
- metacrilato de metilo
- ácido alfa-clorocrílico
- metaacrilonitrilo
- 5. acrilamida
- metaacrilamida
- vinil-carbazol
- vinil-pirrolidona
- vinil-piridina
- 10. éter metil-vinílico
- metilvinilcetona
- butadieno
- cloropreno
- flúoropreno e
- 15. isopreno.

-----

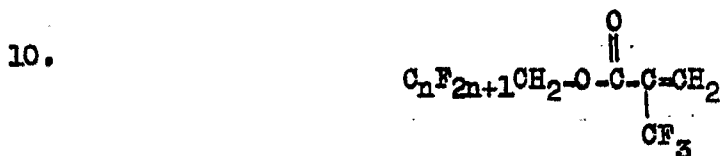


N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes estadounidenses núms. 479.644 y 479.659 del 13 de Agosto de 1.965, existiendo

5. en ambas unidad de invención.

1.- Procedimiento para la producción de copolímeros, caracterizado por copolimerizarse compuestos de la fórmula



en la que n es un número entero por valor de 3 a 17,

15.

con monómeros que contienen un enlace etilénico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por copolimerizarse alfa-trifluorometacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo con metacrilato de n-octilo.

20.

3.- Procedimiento para la producción de copolímeros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 12 de Agosto de 1.966

p. a. JAIME ISEKIN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ