



No. 348.858

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN.

RESIDENCIA: 10. rue du Général Foy, PARIS (8e).-

FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE NUEVOS COMPUESTOS ORGANICOS FLUORA
DOS

Prioridad: Patente francesas n.º PV 89.676 del 2-1-67
PV 121.188 15-9-67 y
PV 127.254 7-11-67

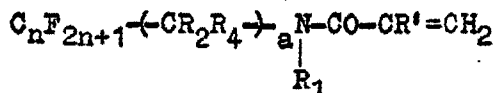
MJ/S.

30 DIC



1

Este invento se refiere a nuevos productos industria-
les que responden a la fórmula general



5

en la que

a es un número par comprendido entre 2 y 4 y de pre-
ferencia es igual a 2,

n es un número entero comprendido entre 4 y 20 y
con frecuencia comprendido entre 6 y 12,

10

R' representa 1 átomo de hidrógeno o el radical meti-
lo,

R₂ y R₄ pueden ser idénticos o diferentes y están
constituidos por 1 átomo de hidrógeno o por un
radical alcoholo inferior de 1 a 3 átomos de carbo-
no,

15

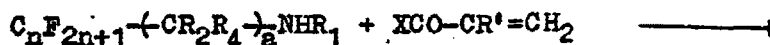
R₁ representa 1 átomo de hidrógeno o un radical alcoholo
de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo,
un radical cicloalcano de 3 a 12 átomos de car-
bono, un radical alquenilo de 3 a 10 átomos de car-
bono, un radical cicloalquenilo de 5 a 12 átomos
de carbono, el radical $(-CHR_3)_bOH$ (b es un número
entero comprendido entre 1 y 10 y R₃ representa
1 átomo de hidrógeno o un radical alcoholo inferior
de 1 a 3 átomos de carbono) o el radical CO-CR'=CH₂

20

25

Para la preparación de estos productos, se hacen reac-
cionar entre 0 y 200°C y en presencia de inhibidores de po-
limerización (como hidroquinona, fenotiazina, terc-butilfe-
nol, etc.) aminas de fórmula $C_nF_{2n+1}-(CR_2R_4)_a-NHR_1$ y produc-
tos acrílicos de fórmula XCO-CR'=CH₂, según el esquema

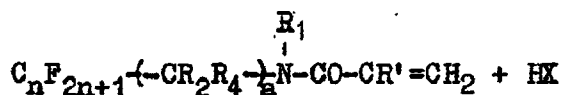
30



30 DIC.



1



X está constituido por 1 átomo de cloro o un grupo OH, un grupo $-O-CO-CR' = CH_2$ o un radical alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono.

5

En el caso de que X es 1 átomo de cloro, se trabaja en presencia de un aceptor de hidrácido tal como las aminas terciarias que contienen de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo la trimetilamina, la trietilamina, la tripropilamina, la tributilamina, la tripentilamina y la piridina.

10

En el caso en que X sea el grupo OH, se opera en presencia de un aceptor de agua, tal como el ácido sulfúrico o un tamiz molecular. Igualmente se puede eliminar el agua por destilación azeotrópica con ayuda de un disolvente inerte frente a los reactivos.

15

En el caso en que X es un grupo alcoxilo, se opera en presencia o no de un catalizador de trans-esterificación, tal como catalizadores ácidos o básicos, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido para-toluensulfónico, una resina ácida o un alcoholato de aluminio. Se puede conservar el alcohol formado en el medio reaccionante o eliminarlo por destilación después de la reacción.

20

Los compuestos fluorados de acuerdo con el invento tienen aplicaciones muy interesantes y variadas. Así, los monómeros obtenidos pueden ser polimerizados o copolimerizados con otras moléculas acrílicas, metacrílicas o vinílicas, siguiendo los procedimientos usuales.

25

Estos polímeros y copolímeros fuertemente fluorados, utilizados en solución o en dispersión, constituyen agentes oleófilos e hidrófilos extraordinariamente potentes. Su estabilidad química y sobre todo su resistencia a la hidrólisis

30



1 les permite asegurar una protección duradera de los texti-
 les y otros substratos tales como papel, cuero, etc. sobre
 los cuales se emplean. Igualmente pueden ser añadidos a
 otros polímeros tales como, principalmente, los elastómeros
 5 naturales o sintéticos, los copolímeros de butadieno-estire-
 no, butadieno-acrilonitrilo, polímeros de cloropreno, elas-
 tómeros acrílicos, etc., con objeto de mejorar las propie-
 dades de su superficie.

Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilustran los
 10 nuevos productos de este invento.

EJEMPLO 1

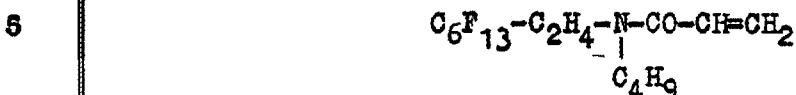
Sobre una solución de $C_6F_{13}-C_2H_4-NH-CH_2-CH_2OH$ (21 g,
 0,052 moles) y trietilamina (5 g, 0,05 moles) en cloruro de
 metileno (60 cm^3), se añade gota a gota y con agitación cons-
 15 tante cloruro de acrililo (5 g, 0,055 moles), enfriando el
 matraz de reacción mediante un baño de agua helada. Después
 de la reacción se filtra el precipitado de clorhidrato de
 trietilamina y se añade al filtrado éter etílico con objeto
 de precipitar el clorhidrato de trietilamina que ha permane-
 20 cido en solución en el cloruro de metileno. Después de fil-
 trar, se eliminan los disolventes por evaporación prolonga-
 da a vacío. El líquido viscoso residual (20 g), difícil de
 purificar, está constituido por $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2OH$
 $CO-CH=CH_2$
 25 que contiene como impureza $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-O-CO-CH=$
 $=CH_2$.

EJEMPLO 2

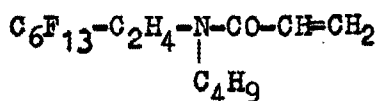
Sobre una solución de $C_6F_{13}-C_2H_4-NH-CH_3$ (26 g, 0,069
 moles), trietilamina (7 g, 0,07 moles) e hidroquinona
 30 (0,05 g) en cloruro de metileno (65 cm^3), se añade gota a



1 hidroquinona (0,1 g) y se destila el líquido residual. De
 esta forma se obtiene un líquido con un punto de ebullición
 próximo a 100°C bajo 5×10^{-1} mm Hg (64,5 g). Este líquido
 está constituido por una acrilamida de fórmula



El rendimiento de la experiencia se eleva a 90 % de



10 EJEMPLO 4

Sobre una solución de $\text{C}_4\text{F}_9-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (16,95 g,
 0,05 moles), trietilamina (5,2 g, 0,052 moles) e hidroqui-
 nona (0,1 g) en cloruro de metileno (40 cm^3), se añade gota
 a gota y con agitación constante cloruro de acrililo (4,73 g,
 0,052 moles), manteniendo la temperatura del medio reaccio-
 nante entre 0 y 5° con un baño de hielo. Después de la reac-
 ción, se filtra el clorhidrato de trietilamina precipitado
 y se añade al filtrado 50 cm^3 de éter etílico con el fin de
 precipitar el clorhidrato de trietilamina que permanece en
 20 solución en el cloruro de metileno. Después de una nueva
 filtración, se evaporan los disolventes a vacío y se añade
 un poco de hidroquinona al líquido residual antes de desti-
 larlo. De esta forma se obtienen 15,4 g de $\text{C}_4\text{F}_9-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ que destila alrededor de 95-100°/0,5 mm Hg.

25 El rendimiento de la experiencia es del 78 % de
 $\text{C}_4\text{F}_9-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

EJEMPLO 5

30 Sobre una solución de $\text{C}_4\text{F}_9-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (8,6 g,
 0,025 moles), trietilamina (2,6 g, 0,026 moles) e hidroqui-
 nona (0,05 g) en cloruro de metileno (20 cm^3), se añade

30 DIC,



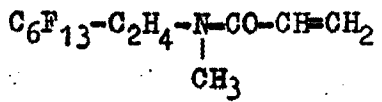
1 gota a gota y con agitación constante cloruro de acrililo
 (2,36 g, 0,026 moles), manteniendo la temperatura del me-
 dio reaccionante entre 0 y 5° con un baño de hielo. Después
 de la reacción, se filtra el clorhidrato de trietilamina
 5 precipitado y se añade al filtrado 30 cm³ de éter etílico
 con el fin de precipitar el clorhidrato de trietilamina que
 permanece en solución en el cloruro de metileno. Después de
 una nueva filtración, se evapora a vacío el cloruro de meti-
 leno y el éter etílico y se añade un poco de hidroquinona
 10 al líquido residual antes de destilarlo en un aparato de
 destilación molecular. De esta forma se obtienen 6,6 g de
 $C_4F_9-C_2H_4-N(c-C_6H_{11})-CO-CH=CH_2$ que destila entre 90-115°C/
 0,1 mm Hg.

15 El rendimiento de la experiencia es de 66 % de
 $C_4F_9-C_2H_4-N(c-C_6H_{11})-CO-CH=CH_2$.

EJEMPLO 6

Se mantiene a 90-95° durante 4 horas una mezcla de
 $C_6F_{13}-C_2H_4-NH-CH_3$ (18,85 g, 0,05 moles), acrilato de metilo
 (21,5 g, 0,25 moles) y p-fenilendiamina (0,1 g). A medida
 20 que llegan a la cabeza de la columna de destilación, son
 eliminados los productos que pasan entre 62 y 80°. Al cabo
 de 4 horas se ha separado el líquido residual en tres frac-
 ciones:

- a) Fracción 80°, 16 g: Constituida por acrilato de metilo,
- 25 b) Fracción < 75°/1 mm Hg, 1,6 g;
- c) Fracción 82-85°/1 mm Hg, 18,1 g: Constituida por



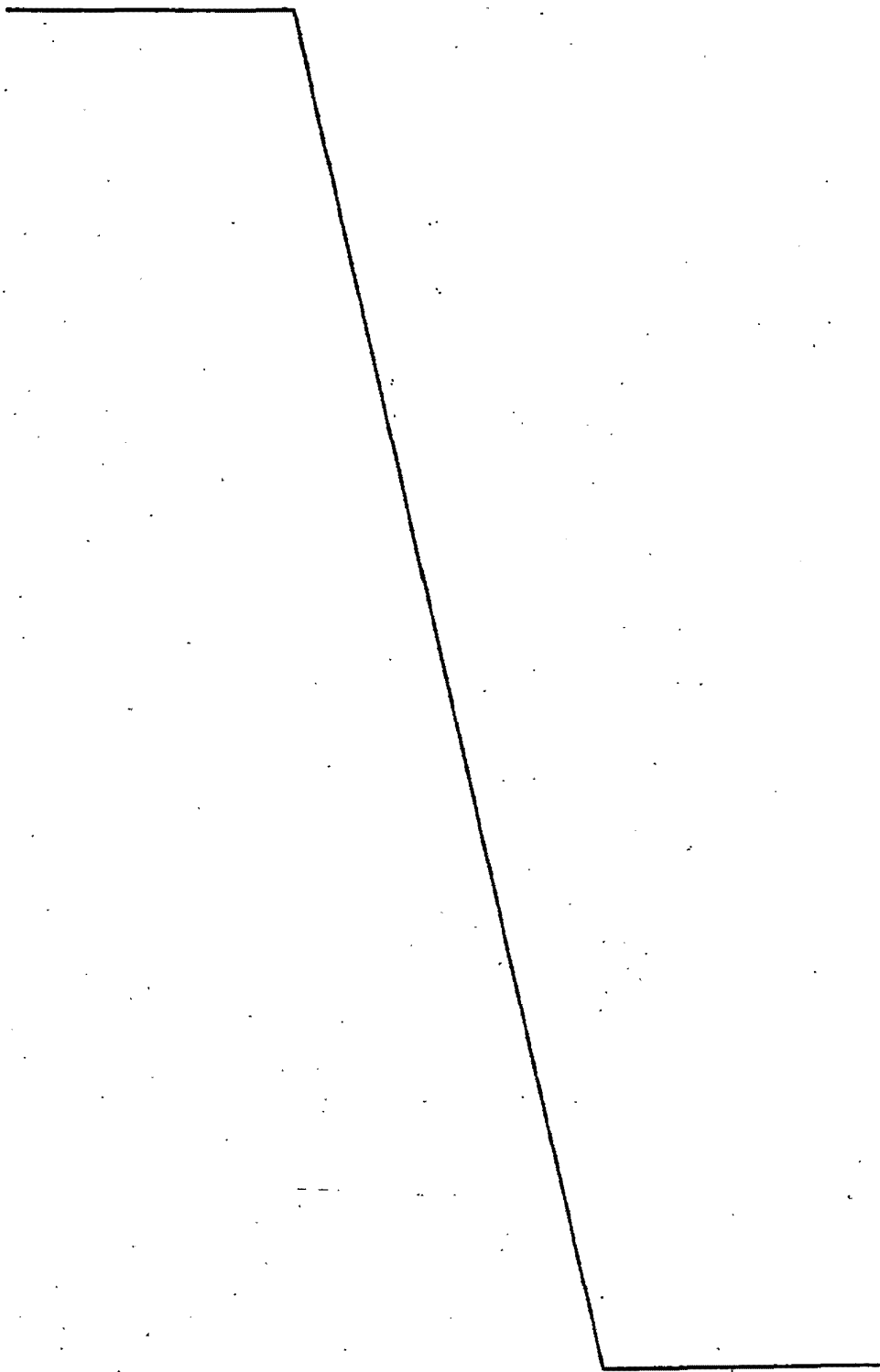
30 El rendimiento de la experiencia asciende a 84 % de
 $C_6F_{13}-C_2H_4-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{N}-CO-CH=CH_2$.

30 00



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

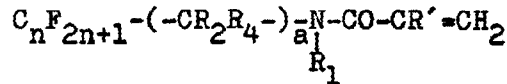
5
10
15
20
25
30





- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos fluorados que responden a la fórmula general:



en la que

$C_n F_{2n+1}$ representa una cadena perfluorada lineal o ramificada,

n es un número entero comprendido entre 4 y 20 y frecuentemente comprendido entre 6 y 12,

a es un número par comprendido entre 2 y 4 y preferiblemente igual a 2,

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo,

R_2 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y están constituidos por un átomo de hidrógeno o por un radical alcohilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono,

R_3 representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo, un radical cicloalcano de 3 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo de 3 a 10 átomos de carbono, un radical cicloalquenilo de 5 a 12 átomos de carbono, el radical $-(-CHR_3 -)_b OH$, en el que b es un número entero comprendido entre 1 y 10 y R_3 representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono, o el radical $CO - CR' - CH_2$;

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar entre O_2 y $100^{\circ}C$ aminas de fórmula $C_n F_{2n+1} - (-CR_2 R_4 -)_a - NHR_1$ con productos

1

5

10

15

20

25

30



1

acrílicos de fórmula $XCO-CR^1=CH_2$, con la condición de que cuando R_1 es diferente de $\left(-CHR_3\right)_bOH$, X representa un átomo de cloro o un grupo OH y de que cuando R_1 es $\left(-CHR_3\right)_bOH$, X representa un átomo de cloro, un grupo OH o un grupo alcóxido de 1 a 8 átomos de carbono.

5

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente aceptor de hidrácido está constituido por aminas terciarias que contienen de 3 a 20 átomos de carbono.

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente aceptor de agua es ácido sulfúrico, de una riqueza de 80 a 100 % o ácido sulfúrico fumante que contiene de 0 a 30 % de SO_3 libre o los tamices moleculares.

15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el catalizador de trans-esterificación es un catalizador alcalino o ácido, tal como el ácido sulfúrico, el ácido para-toluensulfónico, las resinas ácidas y los alcoholatos de aluminio.

20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que los monómeros no saturados de las familias de los citados productos son homopolimerizados o copolimerizados con monómeros acrílicos, metacrílicos o vinílicos siguiendo los procedimientos habituales.

25

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS ORGANICOS FLUORADOS".

30



12

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de once páginas me-
canografiadas.

5 Madrid, 30 de Diciembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungria', written over the typed name and 'P.P.'.

10

15

20

25

30