

405526



CASE U. 1577

405526

Int. Cl. ^a C 08 F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIETERES PERFLUORADOS POLIETERICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A. MILAN (Italia)

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos productos poli-
méricos cuyas macromoléculas están constituidas fundamental-
mente por átomos de carbono, de flúor y de oxígeno y que
tienen estructura polietérea, gran viscosidad y peso mole-
5. cular elevado. Dichos polímeros se componen de unidades
monoméricas $-CF_2-CF_2-O-$ y $-CF_2-O-$ en relación comprendida
entre 0,2 y 25, ligadas entre sí directamente o por medio
de un átomo de oxígeno (en este último caso se forma un gru-
10. po peroxídico a lo largo de la cadena) y el valor medio de
la suma de todas las unidades reiterativas es superior a
200. La relación de los puentes peroxídicos y la suma de

405526



las unidades oxiperfluoroalquilónicas está comprendida entre 0 y 0,5.

5. Otro objeto de este invento es el procedimiento para preparar dichos productos poliméricos, basado en condiciones particulares de fotooxidación del tetrafluoroetileno con oxígeno molecular.

10. En la patente británica nº 1 217 871, concedida el 4 de Mayo de 1971, el solicitante describía productos copolietéreos perfluorados, cuyas macromoléculas se componen de las mismas unidades monoméricas, o sea $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ y $-\text{CF}_2-\text{O}-$, unidades monoméricas que están ligadas entre sí directamente o bien por medio de un átomo de oxígeno. Dichos productos copolietéreos se obtenían también de la combinación fotoquímica del tetrafluoroetileno con oxígeno molecular y su grado de polimerización podía alcanzar a
15. lo sumo 200 unidades. Estos productos se preparaban por reacción fotoquímica con oxígeno molecular de una fase líquida constituida por una solución de tetrafluoroetileno en un disolvente inerte. La reacción se llevaba a cabo en
20. presencia de radiación ultravioleta de longitud de onda inferior a 3300 \AA .

25. Hasta ahora no había sido posible obtener productos del mismo tipo, es decir, que tuviesen las mismas unidades reiterativas pero presentasen un número total medio de unidades superior a 200.

3. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que, actuando en condiciones de reacción apropiadas, es posible obtener productos poliméricos con peso molecular considerablemente más alto.

405526



- Los productos poliméricos conformes a este invento se preparan utilizando un procedimiento fotoquímico, que aunque se vale de algunos de los parámetros descritos en la patente británica nº 1 217 871, establece condiciones
5. de alimentación del tetrafluoroetileno y valores del volumen del reactor y de la cantidad de energía radiante talos, que la relación del caudal (F) del C_2F_4 respecto al volumen (V) del reactor y la cantidad de radiación (E) sea superior a un valor mínimo dado.
10. En efecto, se ha comprobado que para obtener los productos polietéreos de peso molecular alto conformes a este invento es necesario que dicha relación $\frac{F}{V \cdot E}$ sea superior a $3 \cdot 10^{-4}$ y esté comprendida generalmente entre 3 y $50 \cdot 10^{-4}$. De preferencia, tal relación está comprendida entre 3,1 y 10. En dicha relación, F son los moles/hora de tetrafluoroetileno alimentado, E es la cantidad en vatios de radiación ultravioleta con longitud de onda inferior a 3300 \AA que penetra en un sistema de reacción V, y V es el volumen del reactor expresado en cc.
15. El procedimiento según este invento consiste pues en hacer reaccionar oxígeno molecular con tetrafluoroetileno disuelto en un disolvente fluorado o clorofluorado que exhibe un fenómeno de transferencia de cadena desdeñable, esto es tomado del grupo constituido por el diclorodifluorometano, el perfluorociclobutano, el perfluorodimetilciclobutano,
20. el 1,2-dicloro-tetrafluoroetano y el 1,2-dicloro-tetrafluoroetano y el 1,2-dicloro-hexafluoropropano, en las condiciones siguientes:
25. - relación de tetrafluoroetileno/oxígeno en las corrien-

40552.6



tes de alimentación de los reactivos (la alimentación se efectúa generalmente haciendo burbujear una mezcla gaseosa) entre 0,1 y 2 (de preferencia, alrededor de 0,5);

- 5. - temperatura de reacción comprendida entre -80°C y -35°C ;
- presión total (medida en el punto de ingreso de los reactivos gaseosos en la zona de reacción) comprendida preferentemente entre 1 y 2 atmósferas;
- 10. - alimentación de tal cantidad de tetrafluoroetileno a la zona de reacción que la relación

$$\frac{F}{V \cdot E}$$

(donde F son los moles/hora de tetrafluoroetileno alimentado

- 15. E es la cantidad en vatios de radiación ultravioleta con longitud de onda inferior a 3300 \AA que penetra en el sistema de reacción y V es el volumen del reactor en cc) sea superior a $3 \cdot 10^{-4}$ y de preferencia superior a $3 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$
- $\frac{\text{moles}}{\text{cc.hora.vatios}}$

- 20. El hecho de que, dentro del ámbito de las condiciones de temperatura y presión y de la relación indicada antes entre tetrafluoroetileno y oxígeno, la obtención de pesos moleculares elevados dependa en definitiva de valores particulares de

- 25.
$$\frac{F}{V \cdot E}$$

no puede considerarse obvio y fácil de prever a base de las nociones normales de la química macromolecular; en efecto,

405526

E4



la reacción es aquí una reacción fotoquímica en la cual, dependiendo también de la geometría del reactor, la absorción de luz y la intensidad de radiación en puntos diferentes de la mezcla reaccional están gobernadas por leyes complicadas; en particular, a lo largo de un rayo luminoso perpendicular al eje de la lámpara existe una sobreposición de una dilución de luz ultravioleta por motivos puramente geométricos (divergencia de los rayos luminosos), con una disminución exponencial de intensidad debida a la absorción de los fotones por el sistema reactivo (véase, por ejemplo, S.M. Jakob y J.S. Dranov, American Institute of Chemical Engineers Journal -1970- 16, 3 páginas 359-363, con el título "Light intensity profiles in a perfectly mixed photo-reactor").

5. Dado además que el peso molecular de los productos que se forman en un proceso de este tipo depende a su vez de la intensidad de la luz, en razón de leyes complicadas que tienen en cuenta la generalidad de las reacciones conducentes a la formación de la molécula polimérica (y, en particular, puesto que éstas son reacciones en cadena, las relaciones entre las velocidades de propagación de la cadena y las de las terminaciones), es difícil prever teóricamente como deben ajustarse los diversos parámetros para obtener pesos moleculares más altos que los reivindicados en la patente británica anterior nº 1 217 871.

10. Las ventajas de los productos conformes a este invento sobre los productos de peso molecular más bajo preparados según la patente británica nº 1 217 871 están relacionadas con los campos particulares de aplicación de dichos



productos.

405526

4

5. Uno de estos campos es, por ejemplo, el uso de los perfluoropoliéteres-poliperóxidos brutos conformes a este invento como intermediarios, después de tratamientos oportunos, para la preparación de telómeros bifuncionales perfluorados. Estos últimos se obtienen reduciendo, por vía fotoquímica o mediante tratamiento térmico, la relación entre los puentes peroxídicos y los puentes etéreos hasta un valor oportunamente elegido y escindiendo luego la cadena, con ayuda de agentes reductores apropiados, en cada uno de los puentes peroxídicos residuales.

10. Los agentes reductores aptos para escindir dichas cadenas polietéreas son los descritos en la patente italiana nº 317 809, concedida el 1 de Julio de 1968, y son en particular el hidrógeno molecular, el hidrógeno nascente, los alcoholes primarios y secundarios, ya sea solos, ya sea en presencia de un alcoholato de aluminio, los hidruros, los hidruros complejos de boro y aluminio, el anhídrido sulfuroso, el hidrógeno sulfurado y sus sales alcalinas
15. (como los sulfuros y sulfohidratos de sodio o potasio), la hidracina, la hidroxilamina, el ácido fosforoso, el ácido hipofosforoso y sus sales alcalinas, el cloruro de estaño y el ácido yodhídrico.

20. Dado que las cadenas polietéreo-poliperoxídicas obtenidas de la fotooxidación del tetrafluoroetileno muestran generalmente terminaciones ácidas y neutras, el procedimiento indicado antes proporcionará mezclas de productos bifuncionales y monofuncionales y, a igualdad de contenido de oxígeno peroxídico, estos últimos se hallarán pre-
- 25.

405526



5. sentes en cantidad tanto menor cuando mayor sea el peso molecular del producto de partida. Dado que los telómeros bifuncionales pueden emplearse en el campo de la química macromolecular como productos de partida para la síntesis de polímeros altos por policondensación, resulta importante para ellos (como bien saben los expertos de química macromolecular) poder reducir al mínimo la presencia de moléculas que tengan terminaciones no funcionales. En la práctica, los productos funcionales obtenidos de los productos poliméricos de peso molecular alto preparados según este invento tienen un grado de funcionalidad muy próximo a 2.

10. Otro campo de aplicación de los productos conformes a este invento está representado por el uso, como lubricantes o grasas, de los flúidos neutros inertes obtenidos de la fotooxidación del tetrafluoroetileno, de acuerdo con el invento, después de la eliminación total de los puentes peroxídicos y la conversión de las terminaciones ácidas, cuando existan, en terminaciones perfluoroalcoxílicas neutras, según las enseñanzas de la patente italiana nº
15. 793.154, concedida el 15 de Noviembre de 1967. Las propiedades tecnológicas de dichos flúidos dependen del peso molecular: sometiendo a un proceso de fluoración productos brutos en los que la suma de las unidades oxiperfluoroalquilénicas $-CF_2-O-$ y $-CF_2.CF_2-O-$ presentes en la molécula sea superior a 200, se obtienen flúidos inertes de viscosidad notablemente elevada y que tienden a asumir la consistencia de una grasa y que por consiguiente resultan particularmente útiles en el campo de la lubricación. Para muchos usos en este campo se pueden emplear directamente los
- 20.
- 25.

405526



5. productos poliméricos neutros obtenidos en vía directa por fluoración tal como se ha indicado antes o, en el caso de que sea necesario, es posible emplear fracciones de destilación de dichos polímeros neutros que tengan las características medias requeridas. Estos nuevos productos poliméricos neutros tienen volatilidad extremadamente baja, de modo que son particularmente aptos, no sólo como lubricantes sino también como agentes para cambio térmico.

10. El peso molecular de los nuevos productos poliméricos poliotéreos no puede determinarse exactamente con las mediciones tradicionales del peso molecular medio numeral. En efecto, la determinación del contenido de grupos terminales por el método NMR no es aplicable porque la sensibilidad de dicho método permite determinar pesos moleculares hasta un límite máximo de 15000 aproximadamente, después del cual la concentración de los grupos terminales de la cadena es demasiado baja para poderla apreciar. El otro método, o sea la utilización de la técnica VPO (Osmometría de Presión de Vapor), no da resultados
15. prácticos satisfactorios, por cuanto el instrumento empleado (Perkin-Elmer, mod.115) sólo permite efectuar mediciones con exactitud razonable hasta el límite máximo de
20. 15000-20000.

25. Una indicación de carácter comparativo respecto al peso molecular de los poliéteres peróxidos que tienen por lo demás constitución química esencialmente igual, puede obtenerse de la medición de las viscosidades absolutas respectivas. Por otra parte, es posible obtener mediciones del peso molecular suficientemente aproximadas, aun para

405526

= 4 AGO 1972



productos que tengan pesos moleculares relativamente altos, utilizando mediciones de la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

5. Los valores K y a que aparecen en la relación de Mark-Houwink ($[\eta] = KM^a$), que establece relación entre el valor de la viscosidad intrínseca y el peso medio molecular viscosimétrico. Por consiguiente, es posible calcular las constantes K y a midiendo valores de $[\eta]$ en muestras de peso molecular bajo cuyos pesos moleculares medios numerales se conocían por análisis VPO y NMR.

10. Por extrapolación utilizando los valores de K y a a sido posible calcular luego también el peso molecular viscosimétrico medio para los productos de pesos moleculares altos.

15. Las mediciones de la viscosidad intrínseca se efectuaron a 30°C , en solución de FC-75 (marca de fábrica de la 3M). Este último producto es un disolvente fluorado constituido por una mezcla de productos que contienen 8 átomos de carbono, como, por ejemplo, perfluoropropilpirano y perfluorobutilfurano.

20. Ejemplo 1

25. En un reactor de vidrio de forma cilíndrica (diámetro = 80 mm; volumen = alrededor de 600 cc), provisto de camisa interna coaxil de cuarzo de 20 mm de diámetro, de un tubo de sumersión para la alimentación de los gases y de un condensador de reflujo mantenido a la temperatura de -80°C , se introdujeron 600 cc de CF_2Cl_2 .

Por el baño de sumersión se hizo burbujear dentro del reactor una mezcla gaseosa constituida por 74 litros/hora de oxígeno y 37 litros/hora de tetrafluoroetile-

405526



no. El tetrafluroetileno se eligió poniendo particular cuidado en la pureza y, sometido al análisis por cromatografía gaseosa, demostró no contener más de 20 ppm de sustancias extrañas.

5. La temperatura de la fase líquida reaccional se mantuvo a -50°C durante toda la prueba por medio de un baño refrigerante dispuesto fuera del reactor.

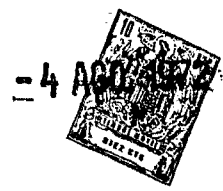
10. Después de haber introducido en la camisa de cuarzo una lámpara ultravioleta del tipo Hanau Q 81 (que emite 6,12 vatios de radiación ultravioleta de longitud de onda comprendida entre 2000 y 3300 Å), se dió la corriente y se prosiguió la irradiación y la alimentación de los dos gases de reacción durante 2 horas.

15. Los gases emanantes del reactor se eliminaron después de haberlos lavado con una solución al 30% en peso de KOH. Al cabo de 2 horas de irradiación, se apagó la lámpara y se eliminó del reactor el disolvente, por evaporación a la temperatura del ambiente. Se obtuvieron así 119 g de un residuo polimérico oleoso, muy viscoso y de aspecto vítreo.

20. Sometido al análisis yodimétrico, dicho residuo mostró un contenido de oxígeno activo de 4,15 g %. Sometido al análisis N.M.R., resultó estar constituido por cadenas polietéreo-poliperoxídicas cuya relación de unidades componentes $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ a unidades componentes $-\text{CF}_2\text{O}-$ era de 4,51.

25. La viscosidad del producto era tan elevada que no resultó posible determinar su valor con el empleo de un viscosímetro Ostwald-Fenske normal. El peso molecular no pudo determinarse por el método N.M.R., porque los espectrogramas no mostraron las señales correspondientes a los gru-

405526



5. pos terminales de la cadena. Tampoco las tentativas para determinar el peso molecular por VPO dieron ningún resultado, dado que las diferencias de tensión de vapor entre la solución diluída del producto polimérico y el disolvente fueron prácticamente nulas.

10. Las determinaciones de la viscosidad intrínseca en una solución de FC-75 a +30°C dieron un valor de 0,347 dl/g. Dicho valor corresponde a un peso molecular de 70000, y para las constantes de la fórmula de Mark-Houwink se determinaron valores numéricos de:

$$K=0.806.10^{-4} \text{ y } a = 0.75.$$

15. El valor medio de la suma de todas las unidades oxiporfluoroalquilénicas resultó ser pues de 630 aproximadamente. Este ejemplo demuestra que, empleando condiciones operativas en las que la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

es de $4.49.10^{-4}$, se obtienen productos de peso molecular alto.

20. Ejemplos 2-3 y contraejemplo 1, no comprendido en el invento

25. En esta serie de pruebas se repitió la preparación que se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior, con la única diferencia de que las cantidades de tetrafluoroetileno alimentadas al reactor se cambiaron de una prueba a otra (la relación de tetrafluoroetileno a oxígeno se mantuvo invariable).

La tabla adjunta muestra las condiciones de trabajo efectivas y las cantidades y características de los



405526

productos macromoleculares obtenidos en cada prueba.

Como se desprende de los datos contenidos en la tabla, las pruebas en las que la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

5.

V.E

se mantuvo por encima de $3,10^{-4}$ proporcionaron productos de peso molecular alto (Ejemplos 2 y 3). Por el contrario, en el contraejemplo 1, el valor de dicha relación se mantuvo por debajo de 3 y, a consecuencia de ello, el valor medio de la suma de las unidades componentes resultó inferior a 200.

10.

300 g del producto del Ejemplo 3 anterior, obtenido en una serie de cuatro pruebas repetidas en las mismas condiciones, se introdujeron en un matraz de vidrio provisto de agitador mecánico y condensador de reflujo y se calentaron gradualmente en un baño de aceite hasta llegar a una temperatura final de 250°C , en un período de tiempo de 8 horas. Alrededor de 150°C empezaron a desprenderse productos gaseosos constituidos predominantemente por COF_2 . El aumento de temperatura tuvo que ser muy lento al principio, para evitar que se disparase alguna reacción violenta. Al final de la fase de calentamiento se obtuvieron 175 g de un producto que, después del análisis yodimétrico, resultó no contener oxígeno peroxídico.

15.

20.

25.

Este productos se sometió a fluoración en un matraz de vidrio provisto de agitador, condensador de reflujo y tubo sumergido para la alimentación de flúor. Esta fluoración se efectuó calentando a 200°C durante 15 horas mientras se aportaban 20 litros/hora de flúor puro.

405526



Al final, se obtuvieron 160 g de un flúido muy viscoso, estable y neutro, que, después de análisis NMR, no mostró ninguna cantidad importante de signos correspondientes a grupos terminales.

5. La relación entre las unidades constitutivas de $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ y $-\text{CF}_2\text{O}-$, determinada por el mismo método, fue de 1,5.

10. Las mediciones del peso molecular, hechas mediante determinación de la viscosidad intrínseca, mostraron un peso molecular de 22000. En consecuencia, la suma media de las unidades constitutivas presentes en la molécula corresponde a 230 aproximadamente.

Ejemplos 4-5 y contraejemplo 2, no comprendido en el invento

15. Este grupo de pruebas se efectuó igual que en el Ejemplo 1, pero empleando una serie de tres reactores de vidrio, cilíndricos, que tenían un volumen de 300, 330 y 900 cc respectivamente y estaban contruídos de modo que contuvieran una camisa coaxial de cuarzo de 25 mm de diámetro. Cada reactor llevaba además un tubo sumergido para la alimentación de gases y un condensador de reflujo, mantenido a temperatura de -80°C .

20. Las diversas pruebas se efectuaron llenando el reactor elegido con CF_2Cl_2 y haciendo burbujear en él una mezcla gaseosa de C_2F_4 y O_2 en la relación de 1:2.

25. La lámpara ultravioleta empleada era del tipo Hanau TO 150, que emite radiaciones de 13,2 vatios con una longitud de onda comprendida entre 2000 y 3300 Å. El tiempo de irradiación fue de dos horas para todas las pruebas.

4055264



Las demás condiciones operativas están expuestas en la tabla que se acompaña, junto con las características de los productos macromoleculares obtenidos.

En estas pruebas puede verse también que el uso

5. de relaciones

$$\frac{F}{V.E}$$

superiores a 3.10^{-4} (Ejemplos 4 y 5) conduce a pesos moleculares altos, mientras que, por el contrario, los valores de dicha relación inferiores a 3.10^{-4} , empleados en el contraejemplo 2, dan por resultado pesos moleculares bajos (suma de las unidades constitutivas inferiores a 200).

10.

Cuando se compara el Ejemplo 5 con el Ejemplo 3

que antecede, puede advertirse además que valores muy cercanos de la relación

15.

$$\frac{F}{V.E}$$

pero obtenidos con una combinación diferente de las condiciones operativas, no conducen necesariamente a valores iguales del peso molecular.

20.

Contraejemplo 3, no comprendido en el invento.

Se repitió la preparación que se ha descrito en el Ejemplo 4 anterior, con la única diferencia de que el disolvente empleado fue el cloruro de metileno en vez de CF_2Cl_2 .

25.

Todas las demás condiciones operativas fueron completamente idénticas, y la tabla adjunta muestra las características del producto obtenido.

Este contraejemplo demuestra que el uso de un disol-



405526

vento no incluido en el grupo de los disolventes reivindicados conduce a la obtención de productos macromoleculares de peso molecular bajo, aunque la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

5.

sea superior a 3.10^{-4} .

Ejemplo 6 y contraejemplo 4, no comprendido en el invento

10. Estas dos preparaciones se efectuaron utilizando el mismo reactor de 300 cc que se ha descrito en el Ejemplo 4 anterior, pero equipado de un generador de luz ultravioleta del tipo Hanau Q 81 para efectuar el Ejemplo 6 y de un generador del tipo Hanau TQ 150 para efectuar el contraejemplo 4. El disolvente empleado fue 1,2-diclorohexafluoropropano, en el cual se hicieron burbujear C_2F_4 y oxígeno en relación de 1:2 mientras se irradiaba durante 1 hora 30 minutos.

15.

20. Las demás condiciones operativas, lo mismo que las cantidades y características de los productos obtenidos, se exponen en la tabla adjunta. El examen de los resultados demuestra que también empleando 1,2-diclorohexafluoropropano es posible obtener copoliéters perfluorados de peso molecular alto, si se actúa de modo que la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

25.

sea superior a 3.10^{-4} .

El contraejemplo 4 demuestra que los valores de la relación



$\frac{F}{V.E}$ 405526

inferiores a 3.10^{-4} conducen a productos de peso molecular bajo.

5. Ejemplo 7

Esta preparación se realizó utilizando un reactor de formar cilíndrica, semejante al de los Ejemplos anteriores pero de 190 cc de volumen, equipado con generador de los ultravioleta del tipo Hanau TQ 150. El disolvente empleado fue el perfluorodimetilciclobutano, en el que se hicieron burbujear C_2F_4 y oxígeno en la relación de 1:2 mientras se irradiaba durante una hora.

Las demás condiciones operativas, lo mismo que la cantidad y las características del producto obtenido, se indican en la tabla adjunta. Cabe señalar también que durante esta prueba se produjo homopolimerización parcial del tetrafluoroetileno alimentado, por lo que fue necesario separar, por extracción con un disolvente, el copoliéter perfluorado de peso molecular alto del politetrafluoroetileno (este último era insoluble en los disolventes fluorados normales, por ejemplo en el propio perfluorodimetilciclobutano). El examen de los resultados demuestra que también cuando se emplea perfluorodimetilciclobutano como disolvente, se obtienen copoliéteres perfluorados de peso molecular alto si las condiciones de reacción se eligen de modo que la relación

$\frac{F}{V.E}$

sea superior a 3.10^{-4} .

405526



Ejemplos 8-9

Estas preparaciones se realizaron utilizando reactores de forma cilíndrica semejantes a la de los Ejemplos anteriores, pero que tenían un volumen de 230 y 300 cc, respectivamente.

5.

Dichos reactores estaban equipados con generadores de luz ultravioleta del tipo Hanau Q 81 en ambos casos. El disolvente empleado fue CF_2Cl_2 , en el que se hicieron burbujear C_2F_4 y oxígeno en la relación de 1:2, mientras se irradiaba durante 2 horas. Las demás condiciones operati-

10.

vas, lo mismo que las cantidades y las características de los productos obtenidos se exponen en la tabla adjunta. También en estas dos pruebas se formaron, junto con el copolié-ter perfluorado de peso molecular alto, oleoso, diferen-

15.

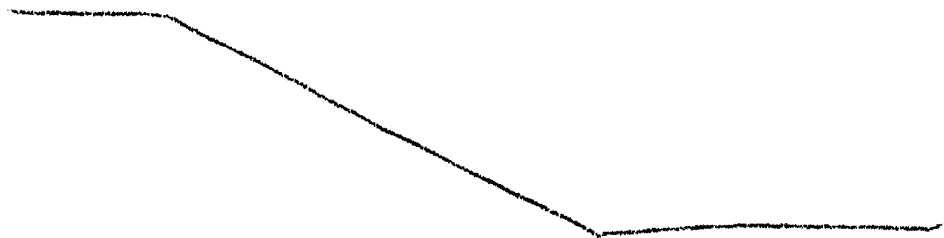
tes cantidades de politetrafluoroetileno, a causa de la homopolimerización parcial del tetrafluoroetileno, por lo que fue necesario efectuar una separación por extracción con disolventes. Estos ejemplos muestran con más detalle que

20.

cuando se modifican las condiciones operativas se obtienen todavía productos de peso molecular alto, con tal de que la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

se mantenga por encima de 3.10^{-4} .



405526



TABLA (Continuación)

EJEMPLO Nº	Contraejemplo			
	4	7	8	9
<u>CONDICIONES DE REACCION</u>				
Temperatura °C	-60° + -51°	-35°	-40°	-65° + -50°
Alimentación de C ₂ F ₄ , en moles/hora	1,07	0,90	0,90	1,35
Disolvente	CF ₃ -CFCl-CF ₂ Cl	P.F.D.B. ⁺	CF ₂ Cl ₂	CF ₂ Cl ₂
Volumen del reactor, en cc	300	190	230	300
Vatios de radiación ultravioleta	13,2	13,2	6,12	6,12
<u>F</u>	2,70 · 10 ⁻⁴	3,58 · 10 ⁻⁴	6,30 · 10 ⁻⁴	7,35 · 10 ⁻⁴
V.E				
<u>PRODUCTO OBTENIDO, EN GRAMOS</u>	47,5	17,0 ++	38,0 ++	50,2 ++
<u>CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO</u>				
% en peso de oxígeno activo	2,30	0,74	3,93	5,51
-CF ₂ CF ₂ O-/-CF ₂ O-	2,17	1,50	4,00	18,80
Peso molecular medio	10.000	42.000	55.800	75.000
Suma de las unidades oxiperfluoroalquilenicas	98	432	506	624

⁺P.F.D.B. = Perfluorodimetilciclobutano

⁺⁺El peso se refiere únicamente al producto oleoso después de la separación del politetrafluoroetileno.



405526

405526

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana

5. nº 27198-A/71 del 5 de Agosto de 1971.

1. Procedimiento para preparar copoliéteres perfluorados poliméricos caracterizado por hacerse reaccionar oxígeno molecular con tetrafluoroetileno disuelto en un disolvente fluorado o clorofluorado elegido entre el difluorodiodiclorometano, el perfluorociclobutano, el perfluorodimetilciclobutano, el 1,2-diclorohexafluoropropano y el 1,2-diclorotetrafluoroetano en forma que:

- 15. - la relación de tetrafluoroetileno a oxígeno en la corriente de alimentación de reactivos es inferior a 0,5;
- la temperatura de reacción está comprendida entre -80°C y -35°C;
- 20. - la presión total, medida en el punto en que los reactivos gaseosos se aportan a la zona de reacción, está comprendida entre 1 y 2 atmósferas y
- el tetrafluoroetileno aportado a la zona de reacción es tal que la relación

$$\frac{F}{V.E}$$

25. donde F son los moles/hora de tetrafluoroetileno aportados; E es la cantidad en vatios de radiación ultravioleta con longitud de onda inferior a 3300 μ que penetra en el sistema de reacción V; y V es

mce



405526

405526

el volumen del reactor en cc, sea superior a $3.0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{cc.horas.vatios}}$ y preferentemente superior a $3.1 \cdot 10^{-4}$.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el producto de la reacción se calienta luego hasta temperatura de unos 250°C y a continuación se somete a un tratamiento de fluoración con flúor puro o diluído con un gas inerte elegido en el grupo que incluye el nitrógeno, el helio y el argón a temperaturas comprendidas entre unos 100°C y 350°C y con presiones comprendidas entre 0,2 y 10 atmósferas.

- 3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado en que el copoliéter polimérico obtenido presenta peso molecular alto es amorfo y muy viscoso, y sus macromoléculas están formadas por unidades monoméricas $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ y $-\text{CF}_2-\text{O}-$, que están ligadas entre sí, ya sea directamente, ya sea por medio de un átomo de oxígeno, en este último caso se forma un grupo peroxídico a lo largo de la cadena, y cuya relación molar está comprendida entre 0,2 y 25 mientras que el contenido de oxígeno peroxídico, cuando está presente, alcanza hasta 10 partes en peso por 100 partes del copoliéter, en tanto que el valor medio de la suma de todas las unidades reiterativas es superior a 200 y puede llegar a 1000 aproximadamente.

- 4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado en que el copoliéter presenta una relación de las unidades reiterativas $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ y $-\text{CF}_2-\text{O}-$ comprendida entre 1 y 20, el contenido de oxígeno peroxídico es inferior a 6 partes en peso por 100 partes del copo-

MGE

405526



405526

liéter y la viscosidad intrínseca, a 30°C, es superior a 0,14 dl/g.

5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado en que el contenido de oxígeno peroxídico en el copoliéter es nulo.

6. Procedimiento para preparar copoliéteres perfluorados poliméricos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de Agosto de 1972.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.


Firmado: JOSE F. NIETO

mc