

2 - FIE 1975



Int. Cl.: C07F 9/52 // B01F7/10

433400
MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix,

PARIS 16ème, FRANCIA.

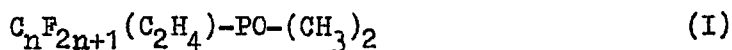
ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUE
VOS PRODUCTOS CONSTITUIDOS POR LO ME
NOS POR UN ISOMERO DE FOSFINOXIDOS DE
CADENA POLIFLUORADA.

Prioridad: Patente francesa n° 74 00.08 del 3-1-74

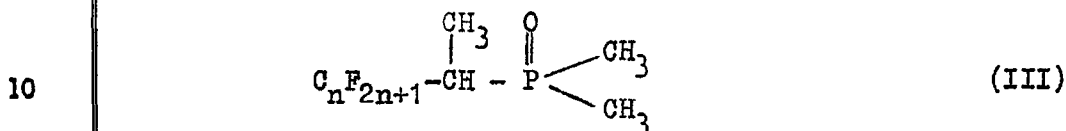
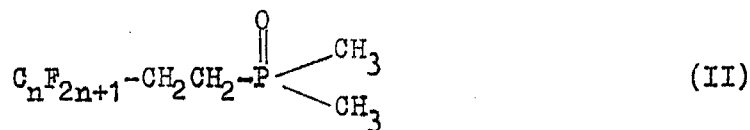
TR



1 Esta invención se refiere a nuevos productos consti-
tuidos por lo menos por un isómero de fosfinóxido de cadena
polifluorada de fórmula general (I):



5 y que responde a una de las fórmulas desarrolladas II o III:

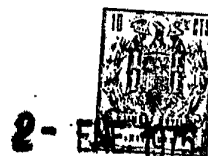


en las que $C_n F_{2n+1}$ representa una cadena alifática perfluo-
rada, estando comprendido n entre 2 y 18.

15 La invención se refiere además a varios procedimientos
de obtención de los fosfinóxidos de fórmula I.

Se conoce un gran número de compuestos que poseen en
su molécula una cadena alifática polifluorada y un grupo
terminal polar. Estos compuestos son frecuentemente agentes
tensoactivos muy eficaces a dosis mínimas y, a pesar de su
precio relativamente elevado, encuentran un gran número de
20 aplicaciones, por ejemplo en la industria textil, el trata-
miento de los metales, los productos para extintores, la in-
dustria del cuero, la polimerización de las resinas fluora-
das, los encáusticos, los lubricantes, papelería, etc.

25 Existe un cierto número de estos compuestos en los que
el grupo polar terminal es un resto fosforado, por ejemplo
un grupo fosfónico - PO_3H_2 (patentes francesa 1.454.535 y
estadounidense 2.559.754), un grupo fosfórico - $O-PO_3H_2$ (pa-
tente estadounidense 3.083.224 y patente francesa 2.120.251),
30 un grupo éster fosfónico - $PO(OR)_2$ (patente estadounidense



1 2.899.454; N.O. Brace, Journal of Organic Chemistry 1961,
26, pág. 3197) o un grupo éster fosfórico - O-PO(OR)₂ (pa-
tente francesa 1.454.535).

5 El resto fosforado también puede representar sólo una
parte del grupo polar terminal como, por ejemplo, en los com-
puestos R_F-CON(CH₃)-C₂H₄-O-PO₃H₂ (patente estadounidense
3.188.340) o R_F-CHOH-CH₂O-PO₃H₂ (solicitud de patente fran-
cesa presentada por la firma solicitante de ésta bajo el
número 73/14313) donde R_F representa un radical alifático
10 perfluorado.

Sin embargo, todavía no ha sido descrito ningún com-
puesto de este tipo que tenga como grupo polar terminal un
resto dimetilfosfinóxido - PO(CH₃)₂.

15 Hemos encontrado que estos compuestos son agentes ten-
soactivos sorprendentemente eficaces, de los cuales algunos
permiten, por ejemplo, reducir la tensión superficial del
agua a valores inferiores a 15 dinas/cm a una concentración
tan baja como 250 ppm, resultados que solo son conseguidos
20 por un número muy pequeño de otros agentes tensoactivos fluo-
rados y por ninguno de los agentes tensoactivos no fluorados
conocidos.

25 Los fosfinóxidos fluorados que constituyen el objeto
de la invención poseen además todas las propiedades de los
agentes tensoactivos no iónicos habituales, es decir, que su
eficacia depende muy poco del pH del medio o de la presencia
de sales en solución. Son notables también por su resisten-
cia térmica en estado anhidro (que les permite, por ejemplo,
poder ser destilados a vacío) o en solución.

30 Los fosfinóxidos (I) pueden ser sintetizados por mé-
todos clásicos de preparación de fosfinóxidos, conocidos por

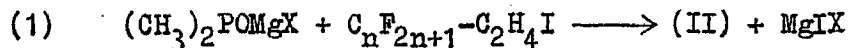


1 los expertos, tal como los descritos, por ejemplo, en la
obra de G.M. Kosolapoff y L. Maier, Organic Phosphorus
Compounds, vol. 3, pág. 343 a 383.

5 Por ejemplo, se puede oxidar una fosfina terciaria
 $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-P(CH_3)_2$, hidrolizar un diclorofosforano
 $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-P(CH_3)_2Cl_2$, hacer experimentar la transposi-
ción de Michaelis-Arbuzov a un éster fosfinoso
 $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-P(CH_3)(OCH_3)$ o $C_nF_{2n+1}-C_2H_4O-P(CH_3)_2$, descom-
poner en medio alcalino un haluro de fosonio tal como
10 $[C_nF_{2n+1}-C_2H_4-P^{\oplus}(CH_3)_2(CH_2-C_6H_5).Hal^{\ominus}]$ o también hacer
reaccionar un reactivo de Grignard CH_3MgX con un cloruro de
fosfonilo $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-POCl_2$ o con un éster $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-$
 $PO(OCH_3)_2$ o un reactivo de Grignard $C_nF_{2n+1}-C_2H_4MgX$ con clo-
ruro de dimetilfosfinilo $(CH_3)_2P(O)Cl$ o con el dimetilfosfi-
nato de metilo $(CH_3)_2P(O)OCH_3$, donde X representa cloro, bro-
mo o yodo.

15 Pero los dos métodos preferidos por la firma solici-
tante consisten en:

20 A) uno de ellos, condensar un derivado fosfomagnesiano
 $(CH_3)_2P-OMgX$ con un yoduro $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2I$ según el
esquema:



donde X tiene el significado antes indicado.

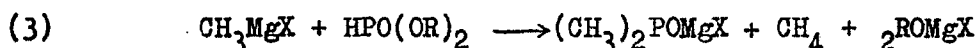
25 B) el otro, adicionar el óxido de dimetilfosfina
 $(CH_3)_2P(O)H$ (todavía llamado ácido dimetilfosfinoso) a una
olefina $C_nF_{2n+1}-CH=CH_2$, en presencia de radicales libres,
de acuerdo con el esquema:



30 El derivado fosfomagnesiano empleado en el método A
se obtiene, de manera clásica, por reacción de un haluro de



1 metilmagnesio con un fosfito de dialquilo $\text{HPO}(\text{OR})_2$ (todavía
llamado en la nomenclatura anglosajona fosfonato de dialqui-
lo), siendo R preferiblemente un radical alifático corto tal
como metilo o etilo; sobre este tema se podrá consultar la
5 obra de Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol.
XII/1, pág. 197, o la de Kosolapoff y Maier, Organic
Phosphorus Compounds, vol. 4, pág. 467.



La reacción del magnesiano fosforado con el yoduro
10 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ debe tener lugar en un disolvente o mezcla de
disolventes inertes, constituida preferentemente, por lo me-
nos en parte, por un éter-óxido tal como óxido de etilo, óxi-
do de isopropilo, óxido de butilo, dioxano, tetrahidrofurano,
tetrahidropirano, éter dimetílico de glicol (glima), éter di-
15 metílico de dietilenglicol (diglima). La reacción (1) puede
tener lugar a una temperatura comprendida entre -20 y $+100^\circ\text{C}$,
pero preferiblemente entre $+20$ y $+60^\circ\text{C}$. Puede utilizarse sin
inconveniente un exceso de yoduro $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$, que puede
llegar a ser del 100 % con respecto a la cantidad estequio-
20 métrica, siendo recuperable este exceso en su mayor parte.

Para aislar el fosfinóxido (II) formado por la reac-
ción (1), se puede añadir, por ejemplo, a la mezcla de reac-
ción ácido clorhídrico acuoso, eliminar el disolvente orgá-
nico, extraer el fosfinóxido con un disolvente conveniente
25 no hidrosoluble, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo,
dicloroetano o triclorotrifluoretano, purificar la solución
orgánica por lavado con una solución acuosa de un agente al-
calino como sosa, carbonato sódico, fosfato disódico o bórax,
después eliminar el disolvente y recuperar el fosfinóxido
30 crudo que eventualmente se puede purificar por destilación



1 a vacío o por recristalización en un disolvente.

La síntesis de los fosfinóxidos objeto de la invención por el método (B) puede tener lugar a una temperatura comprendida entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 50 y
5 150°C y en presencia de un generador de radicales libres, como peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de lauroilo, azo-bis(isobutironitrilo) o también bajo la acción de la luz ultravioleta.

10 Se puede utilizar sin inconveniente un exceso que puede llegar a ser del 200 % con respecto a la cantidad estequiométrica de uno u otro de los reactivos.

La reacción puede tener lugar en un disolvente inerte, pero generalmente esto no es necesario.

15 La mezcla de fosfinóxidos formada por la reacción (2) puede ser recuperada de la forma más cómoda posible por destilación fraccionada a vacío. Como las tensiones de vapor de los constituyentes (2) y (3) de esta mezcla son muy próximas, su separación por destilación es muy difícil; por otra
20 parte, en general no es necesaria para las aplicaciones a las cuales se las destina porque sus propiedades físico-químicas son muy similares.

Los productos de acuerdo con la invención son susceptibles de encontrar numerosas aplicaciones, por ejemplo como
25 agentes humectantes para soluciones acuosas u oleosas; agentes nivelantes o anti-manchas en los encaústicos o pinturas en emulsión; retardantes de la evaporación de los disolventes; aditivos en los extintores; agentes de desmoldeo, etc.

30 La invención será descrita ahora con más detalle en los ejemplos no limitativos siguientes:



1

EJEMPLO 1

5

En un reactor de vidrio Pyrex agitado, se prepara bromuro de metilmagnesio en 250 ml de éter etílico a partir de 24 g de torneaduras de magnesio (1 átomo-gramo). Se diluye la solución obtenida con 210 ml de tetrahidrofurano (THF) y después se vierte a lo largo de 1 hora sobre 34,5 g de fosfito dietílico (0,25 moles), manteniendo la temperatura a 15-24°C mediante un baño de salmuera. Cuando cesa el desprendimiento de metano, se separa el éter por destilación a través de una columna de Vigreux sin destilar el THF.

10

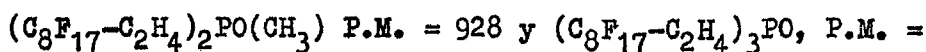
15

Entonces se añaden de una sola vez y agitando bien 143 g de $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4\text{I}$ (0,25 moles) disueltos en 300 ml de THF. Se manifiesta un débil efecto exotérmico. Después de una noche de reposo a la temperatura ambiente, seguida de 2 horas de ebullición a reflujo, se hidroliza la solución enfriada agregándole 600 g de hielo machacado y 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y después se separa la mayor parte del tetrahidrofurano por destilación. El residuo vaselinoso se extrae sucesivamente con 500, 300, 100, 100, 100 y 100 ml de cloroformo poco caliente. Las soluciones clorofórmicas reunidas y enfriadas se filtran y después se lavan con 400 ml de una solución acuosa al 7 % de K_2CO_3 . Después de evaporar el disolvente de la fase orgánica, se obtiene un residuo de fosfinóxido crudo que pesa 83 g. Se destila a vacío para obtener 75 g de fosfinóxido $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PO}(\text{CH}_3)_2$ que destila a 124-125°C bajo 1,05 torrs. Se trata de un sólido incoloro que funde a 99-100°C. La espectrometría de masas confirma el peso molecular teórico de 524 (también presencia de trazas de fosfinóxidos más pesados:

20

25

30





1 1332). La solución acuosa con 250 ppm del fosfinóxido obteni-
do presenta una tensión superficial igual a 14,3 dinas/cm a
25°C.

EJEMPLO 2

5 Se repite el método operatorio del Ejemplo 1 utilizando
do el yoduro $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{I}$. Se obtiene el fosfinóxido
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PO}(\text{CH}_3)_2$, sólido higroscópico que funde a 76-
79°C y destila a 99-101°C bajo 0,25 torr.

10 La solución acuosa con 250 ppm presenta una tensión
superficial igual a 14,7 dinas/cm a 26°C.

EJEMPLO 3

15 Se repite el método operatorio del Ejemplo 1, utili-
zando el yoduro $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{-C}_2\text{H}_4\text{I}$ y sustituyendo mol por mol el
fosfito de dietilo por fosfito de dimetilo. Se obtiene el
fosfinóxido $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PO}(\text{CH}_3)_2$, sólido muy higroscópico,
que funde a 41°C aproximadamente y destila a 106-112°C bajo
1 torr.

Su solución acuosa con 250 ppm presenta una tensión
superficial igual a 28,7 dinas/cm a 25°C.

20

EJEMPLO 4

25 Se repite el método operatorio del Ejemplo 1, utili-
zando el yoduro $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{-C}_2\text{H}_4\text{I}$ y purificando el fosfinóxido
no por destilación sino por recristalización en benceno. Se
obtiene el fosfinóxido $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-PO}(\text{CH}_3)_2$, sólido que
funde a 118°C y cuya pureza es controlada por cromatografía
en fase gaseosa, por espectrometría de masas y por valoración
del fósforo (encontrado: P % = 4,78; calculado = 4,97).

30 Su solución acuosa con 250 ppm presenta una tensión
superficial igual a 37,2 dinas/cm a 23°C y a 17 dinas/cm
aproximadamente a 55°C.



1

EJEMPLO 5

5

10

15

20

25

30

En un reactor de vidrio agitado, se cargan 346 g (1 mol) de olefina $C_6F_{13}-CH=CH_2$ y 39 g (0,5 moles) de óxido de dimetilfosfina $(CH_3)_2P(O)H$ recién rectificadas. Se desgasifica la mezcla a vacío a $70^\circ C$ y después se suprime el vacío con nitrógeno y se añaden 2,3 g de azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Se mantiene la temperatura a $70-74^\circ C$ durante 24 horas bajo nitrógeno, volviendo a añadir dos nuevas dosis iguales de AIBN al cabo de 8 horas y 16 horas respectivamente. La mezcla final se rectifica a vacío lo que permite recoger 139 g de un sólido higroscópico que destila alrededor de $105^\circ C$ bajo 0,5 torr y funde entre 60 y $74^\circ C$. El espectro de resonancia magnética nuclear protónica del producto, disuelto en piridina deuterada, indica que está constituido esencialmente por una mezcla de los dos fosfinóxidos II y III ($n = 6$) en la relación II/III = 20/80 aproximadamente.

La solución acuosa con 250 ppm de este compuesto presenta una tensión superficial igual a 16,0 dinas/cm a $23^\circ C$.

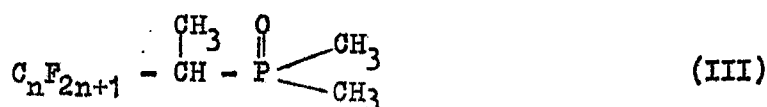
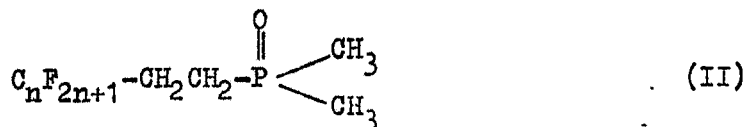
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de nuevos productos constituidos por lo menos por un isómero de fosfinóxidos de cadena polifluorada de fórmula general (I)



que responden a una de las fórmulas desarrolladas II o III:





1 donde C_nF_{2n+1} representa una cadena alifática perfluorada,
estando comprendido n entre 2 y 18, caracterizado porque
consiste en tratar un derivado fosfomagnesiano $(CH_3)_2POMgX$
5 con un yoduro de fórmula $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2I$, donde X represen-
ta un átomo de cloro, de bromo o de yodo.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la reacción tiene lugar en un disolvente etéreo.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de el disolvente etéreo está constituido por lo menos en
10 parte por tetrahidrofurano.

4. Un procedimiento de obtencion de los compuestos
de fórmula (II) y/o (III) según la Reivindicación 1, que
consiste en adicionar óxido de dimetilfosfina $(CH_3)_2P(O)H$
a una olefina de fórmula $C_nF_{2n+1}-CH=CH_2$, en presencia de
15 un generador de radicales libres o de luz ultravioleta.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 5, don-
de el generador de radicales libres es el azo-bis (isobuti-
ronitrilo).

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que
20 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS PRODUCTOS CONSTITUIDOS
POR LO MENOS POR UN ISOMERO DE FUSFINOXIDOS DE CADENA POLI-
FLUORADA.

25

30



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de once páginas
mecanografiadas.

Madrid, 2 de enero de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P. P.
[Handwritten signature]

5

10

15

20

25

[Handwritten signature]
30