



Int. Cl. C07C // C11D

437981

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS SULFONICOS CON ESTRUCTURA DE POLIOXAPOLIFLUOROALCANOS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a una nueva clase de agentes tensioactivos, dotados de elevada estabilidad térmica y química, que tienen la estructura de los polioxapolifluoroalcanos con grupos sulfónicos terminales y al procedimiento para su preparación.

- 5.
- 10.



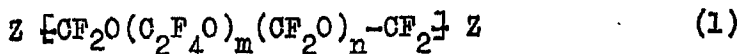
una función sulfónica, un grupo amónico de naturaleza catiónica.

Los compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, por J.N. Simons, "Fluorine Chemistry", Academic Press., New York, 1964 - Vol. V, pág. 370, y por N.L. Jarvis, W.A. Zisman en "Surface Chemistry of Fluoro Chemicals" en Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, Interscience Publishers, New York 1966, vol. 9, pág. 707.

Estas clases de agentes tensioactivos se caracterizan por un grupo terminal de naturaleza hidrofóbica, como, por ejemplo, los grupos  $-CF_3$ ,  $-CF_2H$ ,  $-CF_2Cl$ .

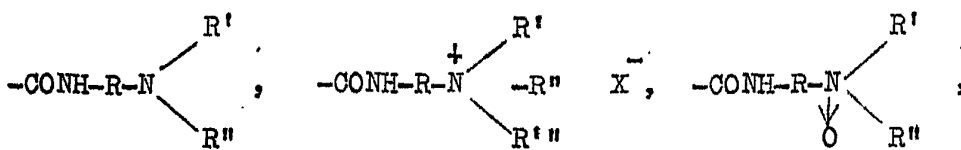
La peticionaria ha revelado recientemente que es posible utilizar, en calidad de tensioactivos, compuestos que posean la estructura de los polioxaperfluoroalcanos, con grupos terminales hidrofílicos en ambos extremos de la molécula. Según se ha descrito en la patente italiana nº 817.809 y en la solicitud de patente italiana nº 32358 A/73 depositada en 28 de diciembre de 1973, los tensioactivos de este nuevo tipo tienen la fórmula general

20.



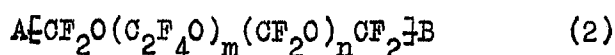
25.

en donde las unidades oxiperfluoroalquilónicas  $-C_2F_4O-$  y  $-CF_2O$  se distribuyen al azar a lo largo de las cadenas,  $m$  y  $n$  son números enteros, cuya suma es un número comprendido entre 2 y 50 y la relación  $m/n$  está comprendida entre 0,2 y 1,5; Z es un grupo carboxílico  $-COOH$  (opcionalmente en forma de una sal), o uno de los grupos



5. en donde R', R'', R''' son radicales alquílicos, R es un radical divalente que tiene la estructura  $-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde p es un número entero comprendido entre 1 y 20, X<sup>-</sup> es un anión.
10. Ahora se ha descubierto que existe una nueva clase de compuestos que tienen las características de los agentes tensioactivos los cuales -a pesar de su estructura sustancialmente polioxapolifluoroalcalínica- exhiben, con respecto a los compuestos descritos en la patente y solicitud de patente antes referidas a nombre de la peticionaria, una estabilidad térmica y química superior así como una mayor solubilidad en agua y en disolventes polares, y que además conservan un olevado poder tensioactivo aún en un medio fuertemente ácido y/o en presencia de cationes metálicos, especialmente en presencia de iones Ca<sup>++</sup>.
- 15.
- 20.

Estos nuevos compuestos tienen la fórmula general



25. en donde A es un radical monovalente  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{R}-\text{SO}_3\text{M}$ , donde R es un radical divalente en posición alfa-gamma o alfa-delta y se oligo del grupo constituido por radicales de alquileno, cicloalquileno, arileno y bencileno; M es un átomo de metal alcalino o un átomo de hidrógeno o un grupo amónico; B es igual que A, o es el radical  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ; las unidades oxiperfluoroalquilónicas  $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$  y  $-\text{CF}_2\text{O}-$  se distribuyen al azar

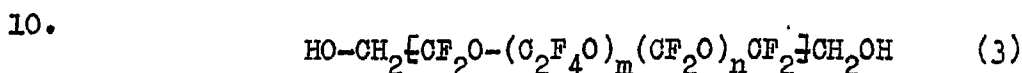
= 4 =



a lo largo de la cadena, m y n son números enteros cuya suma es un número comprendido entre 2 y 50, estando comprendida la relación m/n entre 0,2 y 1,5.

5. Los radicales R pueden contener substituyentes tales como átomos de halógeno o radicales alquílicos o alcoxílicos.

Según el presente invento, los compuestos antes referidos se obtienen haciendo reaccionar alfa,omega-bis-(hidroximetil)polioxaperfluoroalcanos que tienen la fórmula



con una sulfona de la fórmula



en donde R es un radical que tiene el significado antes indicado para los compuestos de la fórmula (2).

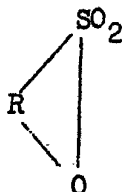
20. Los dioles de la fórmula (3) pueden obtenerse a partir de los ácidos dicarboxílicos correspondientes o de sus derivados, como ésteres metílicos o haluros acílicos, según métodos convencionales, por ejemplo mediante reducción con hidruros simples o complejos, tales como, por ejemplo  $\text{LiAlH}_4$ , en presencia de un agente disolvente o dispersante, o mediante reducción catalítica con hidrógeno.

25. Los ácidos polioxapolifluoroalcan-dicarboxílicos antes citados pueden obtenerse, según la patente italiana de la peticionaria N° 817.809, mediante disociación reductiva de los perfluoropoliésteres poliperoxídicos derivados de



la foto-oxidación del tetrafluoroetileno, según la patente italiana de la peticionaria N° 790.651.

- Las sultonas, o sea, los ésteres intermoleculares de ácidos hidroxisulfónicos correspondientes a la fórmula
5. general siguiente, ya indicada anteriormente,



10. representan una clase conocida de compuestos, que se encuentran en el comercio y son fácilmente obtenibles mediante síntesis según métodos conocidos.

- Algunos ejemplos de ácidos hidroxisulfónicos son:
- 3-hidroxi-1-propansulfónico, 4-hidroxi-1-butansulfónico,
15. 3-hidroxi-1-octansulfónico, 3-hidroxi-1-ciclopropansulfónico, 1,2-dimetil-3-hidroxi-1-butansulfónico, 1,1,2,2-tetracloro-3-hidroxi-1-propansulfónico, 2-hidroxi-alfatoluensulfónico, alfa-hidroxi-2-toluensulfónico, 8-hidroxi-1-naftalensulfónico.

20. Los alfa,omega-bis(hidroxiometil)polioxaperfluoroalcanos, correspondientes a la fórmula (3), pueden utilizarse en la reacción en forma de elementos químicos puros, o en combinación con productos diferentes entre sí según los valores de los índices m y n, con los límites ya indicados.

25. La reacción entre alfa,omega-bis(hidroxiometil)polioxaperfluoroalcanos y las sultonas puede llevarse a cabo con los dioles antes indicados en estado libre; es todavía preferible su empleo en forma de alcoholatos alcalinos.

La reacción utilizando los dioles antes indicados



en estado libre se lleva a cabo, generalmente, en presencia de sustancias básicas, como, por ejemplo, carbonato sódico anhidro; ésta puede llevarse a cabo en ausencia de disolventes, o en disolventes del tipo etéreo, como éter etílico, dioxano, tetrahidrofurano, o en disolventes aromáticos como en benceno o el tolueno.

5.

Una realización preferida del presente invento consiste en hacer reaccionar con una sultona los alfa,omega-bis(hidroxiometil)polioxaperfluoroalcanos en forma de alcoholatos alcalinos. En este caso puede utilizarse como dispersante un exceso de la propia sultona o, como disolvente, un alcohol primario, secundario o, de preferencia, terciario; el producto de reacción sulfónico, correspondiente a la fórmula (2), se obtiene en forma de sal sódica.

10.

15.

La relación molar entre sultona y alfa,omega-bis(hidroxiometil)polioxaperfluoroalcanos puede estar comprendida entre 0,5 y 20.

20.

Según sea esta relación y las condiciones de la reacción es posible obtener compuestos de la fórmula (2) en donde B es igual que A, o B es el grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , tal como se ha indicado anteriormente.

25.

La temperatura de la reacción puede oscilar entre  $0^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ , según sea también el disolvente utilizado, estando comprendida la temperatura preferida entre  $30^\circ$  y  $70^\circ\text{C}$ . El ácido polioxapolifluoroalcanosulfónico y sus sales alcalinas exhiben interesantes propiedades como tensioactivos, solubles en agua, alcoholes y soluciones de electrolitos concentrados neutros o ácidos, como cloruro sódico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; además son solubles en solucio-

28 MAR 1971



nes acuosoalcalinas. Estas características los hacen apropiados como agentes tensioactivos, humectantes, flotantes, emulgentes y dispersantes, en particular en la polimerización de emulsiones acuosas de olefinas y fluorocolefinas, por ejemplo etileno y tetrafluoroetileno, además de como agente igualantes, detergentes e inhibidores de la corrosión.

Los ejemplos que siguen son meramente ilustrativos y no deben entenderse como limitativos de la operabilidad de este invento.

10. EJEMPLO 1

En un reactor de tres cuellos, de vidrio pyrex y 250 cc de capacidad, equipado con agitador magnético y condensador de reflujo se introdujeron, en atmósfera de nitrógeno seco, 4,74 g de una mezcla de dioles de la fórmula (3), o sea  $\text{HO-CH}_2\text{-CF}_2\text{O-(CF}_2\text{O)}_m\text{(CF}_2\text{O)}_n\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , en donde la relación m/n fue de 0,9 y el peso medio molecular de 474, determinado según el método descrito por J. Dandoy, A. Alloing-Bernard, C. Rensen-Deneubourg en Ind. Chim. Belg. 36, 689-693 (1971).

20. Se adicionaron 1,95 g de tercibutilato sódico disuelto en 50 cc de alcohol tercibutílico anhidro.

La reacción se llevó a cabo durante 2 horas a 30°C, después de lo cual se adicionaron 2,47 g de 1,3-propansultona y todo ello se hizo reaccionar durante 8 horas a 50°C.

25. Durante el transcurso de la reacción se observó la aparición de un precipitado blanco.

Al término de la reacción y después de separar el alcohol tercibutílico mediante destilación bajo una presión residual de 15 torr, se lavó el residuo con benceno y éter



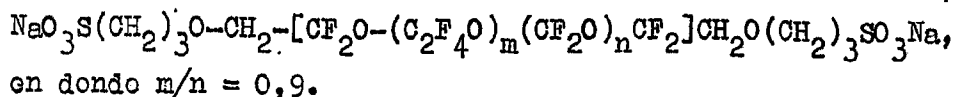
etilico.

Después de secado por medio de una bomba mecánica (0,1 torr) a 50°C, se obtuvieron 5,1 g de un sólido blanco cristalino, completamente soluble en agua, con reacción neutra mediante prueba con papel tornasol, soluble también en soluciones acuosas de ácidos y bases, así como en alcoholes.

5.

Asimismo, los análisis espectroscópicos de resonancia magnética nuclear y de infrarrojos revelaron la siguiente estructura del producto:

10.



El producto demostró ser altamente tensioactivo, como puede apreciarse a partir de los datos que se exponen a continuación, que se refieren a la tensión superficial de soluciones acuosas con diferentes concentraciones:

15.

20.

Concentración (% on peso)	Tensión superficial a 20°C (dinas/cm)
0,001	55
0,01	38
0,1	25

25.

El producto, cuando se disolvió en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 50% on peso, demostró ser apto para reducir la tensión superficial de la solución hasta 25 dinas/cm a 20°C, aún a concentraciones de 0,01% on peso. La solución acuosa original al 50% on peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  exhibió una tensión superficial de 79,2 dinas/cm.

EJEMPLO 2.

Procediendo como se ha descrito en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 10,6 g de una mezcla de dioles correspondientes a la fórmula (3), con una relación  $m/n = 1,2$  y un



- peso molecular medio de 1060, con 1,97 g de tercibutilato sódico disuelto en 100 cc de alcohol tercibutílico y luego con 2,47 g de 1,3-propansultona. Se obtuvieron 10,2 g de un polvo blanco soluble en agua con reacción neutra según prueba con papel tornasol, soluble en soluciones acuosas de álcalis y ácidos, así como en alcoholes.
- 5.

- El compuesto puede definirse según la fórmula (2), en donde  $A = B = -CH_2O(CH_2)_3SO_3Na$  y  $m/n = 1,2$ . Una solución acuosa al 2% en peso del producto exhibió una tensión superficial de 28 dinas/cm a 20°C.
- 10.

- El compuesto, cuando se disolvió en una solución al 0,5% en peso de  $H_2SO_4$  al 10%, redujo la tensión superficial hasta 25 dinas/cm a 20°C. La solución acuosa original de  $H_2SO_4$  al 10% en peso presentó una tensión superficial de 73 dinas/cm.
- 15.

- Un análisis calorimétrico de una muestra de la sal, llevado a cabo por medio del analizador térmico Du Pont 900 (módulo DSC - velocidad de calentamiento = 10°C/min). reveló que la descomposición se inicia alrededor de los 340°C, mientras que una muestra de sal sódica constituida por la mezcla de ácidos polioxaporfuroalcandioicos con el mismo peso molecular medio empezó a descomponerse a alrededor de 200°C.
- 20.

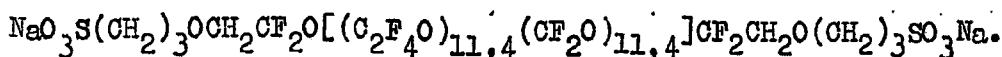
### EJEMPLO 3.

- Siguiendo el mismo proceso operativo expuesto en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 15,9 g de una mezcla de dioles correspondientes a la fórmula (3) con una relación  $m/n = 1$  y un peso molecular medio de 2250, salificado con una cantidad equivalente de tercibutilato sódico, con 1,72 g de 1,3-propansultona disuelto en 100 cc de alcohol tercibuti-
- 25.



lico durante 2 días a 50°C. Se obtuvieron 12,2 g de un producto blanco en forma de polvo.

Este producto resultó escasamente soluble en agua y alcohol. Con el análisis elemental fue posible determinar un contenido de C, F, S de 20,95%, 53,9%, 2,45% respectivamente (valores teóricos: para C: 20,85%, para F. 54,2%, para S: 2,52%), estando de acuerdo estos valores con la estructura correspondiente a la fórmula media.



10. Una solución acuosa al 0,1% en peso del producto exhibió una tensión superficial de 45 dinas/cm a 20°C.

Un análisis calorimétrico llevado a cabo como se ha descrito en el ejemplo 2, reveló que la descomposición se inicia alrededor de 340°C.

15. EJEMPLO 4.

Este ejemplo tiene la finalidad de demostrar el empleo de disolventes alcohólicos primarios en la reacción entre diol salificado y 1,3-propansultona.

20. En un reactor de vidrio de 250 cc, equipado con agitador magnético, condensador de reflujo y termómetro, se salificaron -operando en una corriente de nitrógeno seco- 7,17 g del mismo diol del ejemplo 2, con un peso molecular medio de 1060, mediante reacción con 0,703 g de metilato sódico disuelto en 70 cc de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Se adicionaron a continuación 1,65 g de 1,3-propansultona y se hizo reaccionar el conjunto a 30-40°C durante 8 horas, siempre en atmósfera de nitrógeno seco. Durante este período de tiempo se precipitó un sólido blanco.

Luego se completó la precipitación mediante la adi-



ción de 100 cc de benceno. Se filtró el precipitado, se lavó repetidamente con benceno y éter etílico y se secó por medio de una bomba mecánica. El producto así obtenido pesó 5,1 g.

5. La resonancia magnética nuclear y el espectro de infrarrojos revelaron, con el análisis, que el producto corresponde a la fórmula (2), siendo el grupo terminal B igual al A para el 90%, y el resto del 10% es  $-CH_2OH$ .

10. El producto presentó también impurezas constituidas por metoxipropansulfonato sódico, mientras que en el producto del ejemplo 2, no se encontró el t-butoxipropansulfonato sódico correspondiente.

EJEMPLO 5.

15. En un matraz de 50 cc, equipado con agitador mecánico y termómetro, se introdujeron 5,52 g de dialcoholato sódico de una mezcla de diólos igual a la utilizada en el ejemplo 2, con un peso molecular medio de 1060 y una relación m/n de 1,2.

20. Se adicionaron 11 g de 1,3-propansulfona, después de lo cual se hizo reaccionar durante 16 horas a 50°C; durante este período de tiempo precipitó un sólido blanco. Al término de la reacción se filtró el producto, luego se purificó con benceno en un extractor continuo para eliminar las impurezas solubles en benceno. De este modo se obtuvieron 4,6 g de un polvo blanco con una estructura correspondiente a la fórmula (2), en donde  $A = B = CH_2O(CH_2)_3SO_3Na$  y m/n = 1,2.

25.

Una solución acuosa al 2% en peso del producto exhibió una tensión superficial de 32 dinas/cm a 20°C.

EJEMPLO 6.

Esta prueba se llevó a cabo en una autoclave de



1915

aceró inoxidable de 4000 cc, equipada con agitador de ancla, camisa calefactora y válvulas para la alimentación de líquidos y gas, y conectada con manómetros y termómetros.

- De la autoclave cerrada se eliminó cualquier vestigio de oxígeno llevando a cabo una serie de operaciones de nitrógeno-vacío. A continuación se introdujo en la autoclave, por medio de bombas para líquidos, 1,1 g del polioxapoli-fluoroalcansulfonato sódico obtenido en el ejemplo 1 y 0,055 g de persulfato amónico disuelto en 2050 cc de agua destilada y previamente desaireada.
- 5.
- 10.

- Se introdujo tetrafluoroetileno en la autoclave hasta alcanzar una presión de 20 atmósferas; luego, después de llevar la fase líquida interna hasta una temperatura de 30°C por medio de circulación externa de un líquido termorregulador, se introdujeron en la autoclave, por medio de una bomba de alimentación, 0,064 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sal de Mohr) disuelto en 150 cc de agua. Se llevó a cabo la polimerización durante 40 minutos al cabo de lo cual, después de haber evacuado el monómero residual, se descargó de la autoclave una solución acuosa coloidal y estable de politetrafluoroetileno.
- 15.
- 20.

#### EJEMPLO 7.

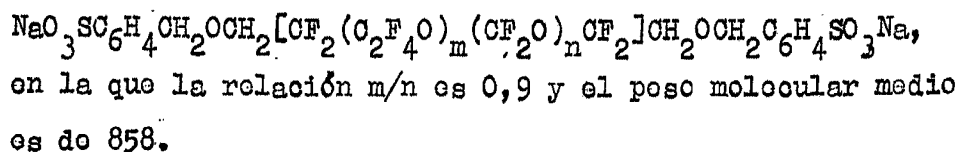
- Siguiendo el mismo proceso operativo del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 4,6 g de una mezcla de dioles correspondiente a la fórmula (3), con una relación m/n de 0,9 y un peso molecular medio de 474, en forma de dialcoholatos sódicos, con 3,01 g de toluilsulfona (éster intermolecular de ácido alfa-hidroxi-2-toluenosulfónico) en 60 cc de alcohol terciobutílico durante 10 horas a 50°C. Después de la purificación
- 25.



se obtuvieron 5,3 g de producto blanco en forma de polvo, soluble en agua y en alcohol metílico.

En base a los análisis espectroscópicos de infrarrojos y resonancia magnética nuclear se atribuyó al producto la fórmula

5.



= . =

10.

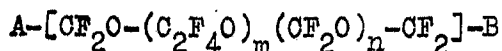
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 23340 A/74 del 30 de Mayo de 1974.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de derivados sulfónicos, con estructura de polioxapolifluoroalcanos, esencialmente de polioxapolifluoroalcan-sulfonatos alcalinos o amónicos, que tienen la fórmula general:

20.



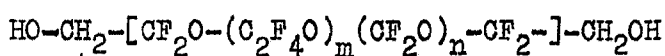
y sus ácidos libres, en donde las unidades de oxiperfluoroalquileno  $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$  y  $-\text{CF}_2\text{O}-$  están distribuidas al azar a lo largo de la cadena, m y n son números enteros cuya suma es un número comprendido entre 2 y 50, de preferencia entre 4 y 20, la relación m/n está comprendida entre 0,2 y 1,5, A es un radical monovalente  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{R}-\text{SO}_3\text{M}$ , donde R es un radical divalente en la posición alfa-gamma o alfa-delta y se oligo del grupo constituido por los radicales de alquileno,

25.

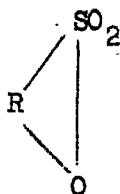


cicloalquileno, arileno y bencileno, conveniendo eventual-  
mente, como substituyentes, átomos de cloro o grupos alqui-  
lónicos o alcoxílicos, M es un átomo de metal alcalino, hi-  
drógeno o un grupo amónico y B es igual a A o es el radical

5. -CH<sub>2</sub>OH, caracterizado porque se hacen reaccionar los alfa,ome-  
ga-bis(hidroxitometil)polioxaperfluoroalcanos que tienen la fór-  
mula general



10. y, opcionalmente, sus dialcoholatos alcalinos o amónicos  
con una sulfona de la fórmula



15. en donde R es un radical divalente en la posición alfa-gamma  
o alfa-delta y se elige del grupo constituido por los radi-  
cales de alquileno, cicloalquileno, arileno y bencileno.

20. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindi-  
cación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo  
en presencia de un disolvente.

25. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindi-  
cación 2, caracterizado porque se utiliza, en calidad de di-  
solvente, los éteres, dioxano, tetrahydrofurano, benceno o  
tolueno cuando se hacen reaccionar los alfa,omega-bis(hidro-  
ximetil)polioxaperfluoroalcanos en estado libre.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindi-  
cación 2, caracterizado porque así mismo se utiliza, en cali-  
dad de disolvente, un alcohol primario, secundario o, de pro-  
ferencia, terciario, cuando se hacen reaccionar los alfa-omega-



-(hidroximetil)polioxaperfluoroalcanos en forma de dialcoho-  
latos alcalinos.

5. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindi-  
cación 1, caracterizado porque se opera en un exceso de sul-  
tona.

6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera  
de las reivindicaciones procedentes, caracterizado porque la  
reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  
0°C y 150°C, de preferencia entre 30°C y 70°C.

10. 7.- Procedimiento para la preparación de derivados  
sulfónicos con estructura de polioxapolifluoroalcanos.

Según se describe y reivindica en la presente memo-  
ria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 28 de Mayo de 1975

p.a. JAIME ASERIN

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MCRA

mpc.