

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18	ES	19	NUMERO	10	A1
		20	461701		
		21	FECHA DE PRESENTACION		
			5 AGO. 1977		

(Case T.2306+T.2383)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
26116-A/76	6 Agosto 1976	Italia
20831-A/77	2 Marzo 1.977	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	24 CLASIFICACION INTERNACIONAL	42 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; C08F	

24 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FLUORUROS YODO-SUBSTITUIDOS DE ACIDOS OXA-FLUOROALCANSULFONICOS Y SUS DERIVADOS"

21 SOLICITANTE (S)
MONTEDISON, S.p.A.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)
72 INVENTOR (ES)
Gerardo CAPORICCIO, Gianangelo BARGIGIA, Giampiero GUIDETTI
73 TITULAR (ES)
MONTEDISON, S.p.A.
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a una nueva clase de oxafluoroalcanos fluorosulfónicos, a sus derivados; a olefinas fluorosulfónicas y al procedimiento para su preparación; el invento se refiere además a los copolímeros obtenidos de las olefinas antes citadas y a un procedimiento para su preparación.

Los haluros de perfluoroalcansulfonilo son bien conocidos en el arte. Uno de los empleos más típicos de este tipo de precursores es la aplicación en el campo de agentes dotados de actividad superficial. Estos pueden prepararse, por ejemplo, mediante fluoración electroquímica en un ácido fluorhídrico líquido anhidro de un haluro $-RSO_2Z$ sulfónico apropiado en donde R representa un grupo alquílico mientras que Z es un halógeno. Con este procedimiento todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por átomos de flúor, y en el caso en donde estén presentes otros átomos de halógeno, éstos se sustituyen de forma similar por átomos de fluor.

De conformidad con otro método de preparación, los cloruros de $C_nF_{2n+1}-SO_2Cl$ pueden prepararse mediante oxidación con cloro de ácidos perfluoroalcansulfónicos que, a su vez, se originan insertando SO_2 en una molécula de $C_nF_{2n+1}MgBr$ que se obtiene a partir de los perfluoroalcanyoduros correspondientes.

Según un tercer procedimiento los fluoruros sulfónicos se obtiene mediante la adición de SO_2F_2 en doble enlaces de perfluoroalqueno.

De conformidad con el primero de los dos métodos

- antes descritos, sobre moléculas que son también de una longitud prefijada, se prepara la molécula provista sustituyendo átomos de hidrógeno por átomos de fluor cuando la molécula ya contiene el grupo funcional $-SO_2Z$, o insertando el grupo funcional $-SO_2Z$ cuando la molécula está ya perfluorada.
- 5.

En el primer caso, a pesar de las mejoras introducidas, los rendimientos son bastante pobres y los reactivos son productos que no son muy comunes.

10. En el segundo caso el método que ha de utilizarse es bastante complejo y delicado.

Por lo que respecta al tercer método, los perfluoroalcanos con más de tres (3) átomos de carbono en la cadena son inusuales y, si se desean moléculas de la fórmula $C_nF_{2n+1}SO_2Z$ con n mayor que 2, se obtienen exclusivamente derivados con el grupo funcional $-SO_2F$ substituído lateralmente en la posición 2 con respecto a la cadena lineal, o sea, no se originan compuestos lineales.

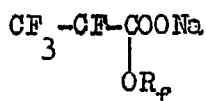
15.

Otra clase de compuestos que son particularmente importantes en la técnica, son las olefinas perfluoradas que contienen también el grupo sulfónico funcional $-SO_2Z$.

20.

Se sabe que la formación del doble enlace, presente en las olefinas perfluoradas que contienen en una cadena puente etéreos y grupos reactivos funcionales, puede obtenerse mediante pirólisis de sales alcalinas de ácido perfluoro-alcancarboxílico, que pierden un mol de dióxido de carbono y uno de fluoruro alcalino produciendo de este modo la insaturación. En la patente U.S.A. nº 3.180,895 se describe la descarboxilación de compuestos de la fórmula

25.



en donde

R es un radical alquílico perfluorado.

5. Sin embargo, las condiciones operativas requeridas para estas reacciones son bastante estrictas y es suficiente que existan vestigios de agua para que se produzcan la formación de subproductos saturados conteniendo hidrógeno del tipo $\text{R}_f\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_3$.
10. Reviste particular complejidad la obtención de olefinas perfluoradas cuando se desea tener la presencia de una segunda función reactiva además del doble enlace (véase R. Sullivan J., de Org. Chem. 34, 1841, 1969). Entre las olefinas fluoradas que contienen distintas funciones del doble enlace, revisten particular interés las que contienen un grupo funcional sulfónico o fluorosulfonílico por cuanto éstas están dotadas de una estabilidad química y térmica excepcional. Estas últimas olefinas se obtienen, usualmente, de conformidad con dos métodos:
15. 1) sumando SO_2F_2 a diolefinas, como por ejemplo $\text{CF}_2=\text{CFO}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}=\text{CF}_2$ y operando de modo que se introduzcan solo un mol simple de SO_2F_2 por mol de diolefina; o
- 2) adicionando óxido de hexafluoropropileno al fluoruro de fluorosulfonil-difluoroacetilo y descarboxilando el producto $\text{SO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}-\text{COF}$ así obtenido
25.
$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{SO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}-\text{COF} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$$

(DuPont Innovation vol. 4 nº 3 (1973) págs. 10-13).

El método 1) requiere el empleo de reactivos poco utilizados y costosos y tiene el inconveniente de permitir

- la introducción de la unidad $-SO_2F$ exclusivamente en la posición 2, por lo que resulta imposible obtener productos con una cadena lineal. El método 2), además de comportar productos ramificados, presenta los inconvenientes que se encuentran debido a las condiciones operativas muy drásticas requeridas en un procedimiento de este tipo con respecto a la formación de productos saturados. Además este método requiere el empleo de óxido de hexafluoropropileno, que solo es obtenible con pobre rendimiento y con cierta dificultad (véase J. Macr. Sci. Chem. A6(6), pág. 1027-1052, (1972) y patente USA nº 3.775.438). Además, la adición de óxido de hexafluoropropileno al grupo $-COF$ debe llevarse a cabo a temperaturas particularmente bajas con el fin de evitar reacciones de transferencia de cadena concomitantes, por lo que se requieren disolventes tales como tetraglima $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ y agentes nucleofílicos tal como CsF , sustancias particularmente no comunes y costosas. En cualquier caso no es posible, aún cuando se desee, obtener con este procedimiento secuencias de átomos de carbono perfluorados superiores a 2, por cuanto que con una reacción de esta índole es imposible insertar moléculas olefínicas perfluoradas sino solo epóxidos.

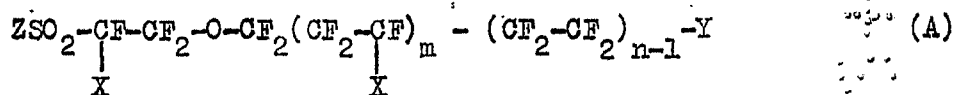
El objeto de este invento consiste en eliminar los inconvenientes antes reseñados y hallar una nueva clase de fluoruros yodo-substituidos oxafluoroalcansulfónicos y los sulfonatos perfluorados correspondientes.

Otro objeto de este invento consiste en eliminar los inconvenientes antes citados y hallar una clase de olefinas fluoradas conteniendo en una cadena puentes etéreos

así como grupos funcionales reactivos y que sean capaces de copolimerizarse con olefinas y/o fluoro-olefinas comerciales. Las olefinas fluoradas que tienen grupos funcionales reactivos permiten modificar los sistemas de reticulación de los fluorelastómeros.

5.

Todavía otro objeto del invento consiste en preparar compuestos de la fórmula general



10.

en donde

Y = H, Cl, Br, F, I, CF_2-COOH , CF_2CONH_2 , CF_2COOCF_3 ,
 $CF_2(CH_2)OH$, $CF_2CH_2NH_2$, $CF_2CH_2CF_3$, CF_2COOR' y
 $CF = CF_2$ en donde R' es un alquilo conteniendo
6 átomos de carbono a lo sumo o un fenilo.

15.

X = F, Cl o CF,

Z = F, OH, OM en donde M es un catión o OR es un
grupo alquílico conteniendo hasta 8 átomos de
carbono o un grupo arílico

m es cero o un número entero comprendido entre 1
y 10 y

20.

n es un número entero comprendido entre 1 y 10.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que
el producto de la fórmula general (A), en donde Y = I,

Z = F, m = 0 (cero) y n = 1, se comporta como un telogeno.

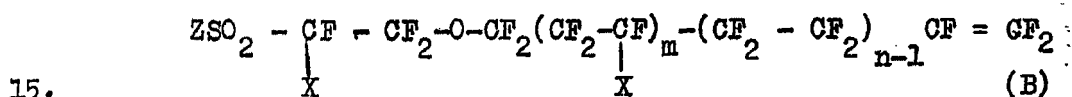
25.

yodoperfluorado normal (por ejemplo: C_2F_5I , o sea, como una
molécula que genera radicales capaces de sumarse por sí
mismos a olefinas fluoradas tal como por ejemplo C_2F_4 ,
 C_3F_6 y C_2ClF_3 , que generan los telómeros correspondientes,
como se esquematiza en la ecuación III que se expone a con

tinuación; sin ofrecer reacciones secundarias de adición del grupo $-SO_2F$ en el doble enlace de la perfluoroolefina, como es característico, por el contrario, para el compuesto SO_2F_2 .

5. A la fórmula general (A) pertenecen nuevas olefinas lineales o ramificadas con una cadena oxaperfluorada, que se proporcionan con un grupo funcional sulfónico o sulfónico y que demuestran particular interés por cuanto se han obtenido utilizando reactivos y disolventes inmediatamente disponibles en el mercado y de un costo bajo o relativamente bajo.

Estas olefinas fluoradas muestran la fórmula general siguiente :

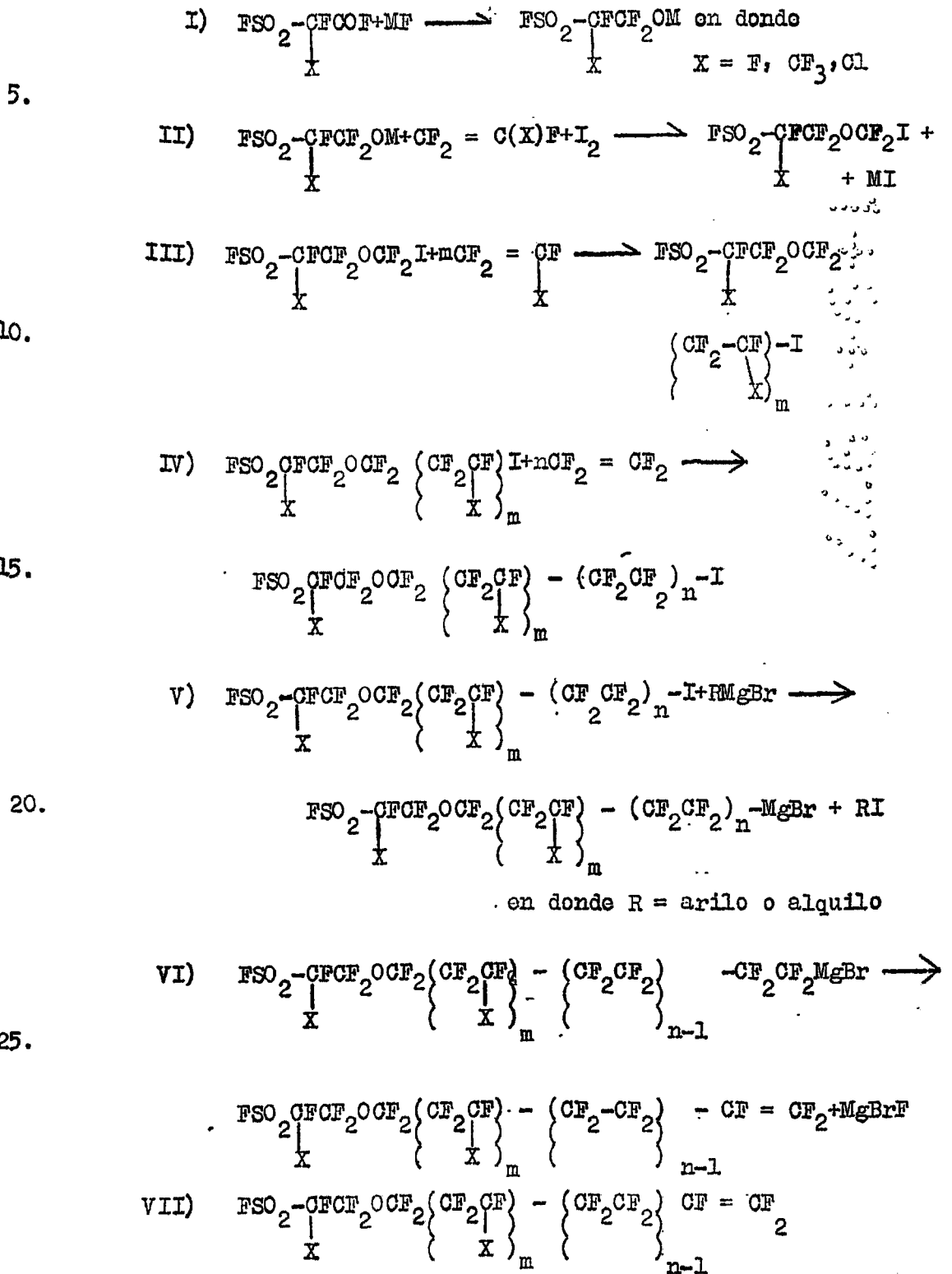


en donde

- m = cero o un número entero comprendido entre 1 y 10, de preferencia entre 0 y 2 ;
- n es un número entero comprendido entre 1 y 10, de preferencia entre 1 y 4;
20. X se elige entre F, CF_3 , Cl y
- Z se elige entre F, OH, OM, en donde M es un catión y OR en donde R es un alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un arilo.

25. Forman también parte de este invento los copolímeros de las olefinas antes citadas con una fluoroolefina o mezcla de fluoroolefinas o mezcla de una fluoroolefina y una olefina o con una clorofluoroolefina, sola o en mezcla con una fluoroolefina.

Los productos de conformidad con este invento se preparan operando según las ecuaciones siguientes:



+ olefinas \longrightarrow copolímeros

- El compuesto $\text{FSO}_2\text{-CF(X)-COF}$, indicado como sustancia de partida en la primera ecuación, es el fluoruro de ácido fluorosulfonildifluoroacético o el fluoruro de ácido 2-fluorosulfonil-perfluoropropiónico que se prepara fácilmente mediante isomerización de la sulfona correspondiente, tal como se ha indicado por Knunyants & Sokolskii en: *Angewandte Chemie, International Edition, Vol. II, (1972) pág. 583-595.*
- 5.
10. La sulfona se deriva de la reacción de trióxido de azufre y $\text{CF}_2\text{-CFX}$, en donde X = F, Cl o CF_3 .
- De conformidad con la ecuación I) el fluoruro de ácido fluorosulfonil-fluoroalquílico se hace reaccionar con fluoruro MF en donde M es un catión elegido entre cationes alcalinos, el catión de plata y el catión amónica cuaternario. De preferencia se utilizan los fluoruros alcalinos y especialmente fluoruros de K y Cs. La cantidad de MF debe ser aproximadamente equimolar, por ejemplo comprendida entre 0,7 y 1,3 moles por mol de compuesto de fluorosulfonilo, en vista de que una cantidad excesivamente baja de MF conduciría a un desperdicio de derivado de fluorosulfonílico, mientras que una cantidad excesivamente elevada llevaría a la formación de una cantidad excesiva de sub-productos.
- 15.
- 20.
25. La reacción I) se llevó a cabo en un medio líquido que actuó total o parcialmente como un disolvente para los componentes implicados en las reacciones; los líquidos apropiados son disolventes orgánicos, polares o inertes. Entre éstos pueden citarse los éteres dialquílicos de al -

quileno o los polialquilenglicoles, las dialquilamidas de ácidos grasos inferiores, los nitrilos líquidos y las sulfonas alifáticas o cicloalifáticas. Ejemplos de estos disolventes son: éteres dimetílicos de etileno, dietileno y trietilenglicol, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo, propionitrilo o tetrametilsulfona. El disolvente preferido es el acetonitrilo.

La reacción I) se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre 20° y 30°C.

10. Según la ecuación II), el compuesto iónico producido en la reacción I) se trata con yodo y tetrafluoroetileno, con la formación de 1-fluorosulfonil-3-oxa-5-yodoperfluoropentano. Sin embargo, también otras fluorolefinas, tal como, por ejemplo, $CF=CFCl$, se comportan como el tetrafluoroetileno

15. La reacción II) se lleva a cabo en un autoclave. La cantidad de yodo necesaria, asciende a dos gramos átomos por cada mol de compuesto iónico; sin embargo, los rendimientos en el producto de reacción II) se mejoran cuando se utiliza un exceso de yodo, por ejemplo, 3,0g átomos de yodo por cada mol de compuesto iónico. Por lo que respecta a las olefinas fluoradas éstas se introducen en la autoclave como se ha expuesto antes, con la ayuda de un compresor y a la temperatura del ambiente.

20. La cantidad de olefinas cargadas en la autoclave es esencialmente la que se consume en la reacción más la cantidad requerida para mantener el reactor a la presión elegida. La presión en la autoclave puede variar desde una presión solo un poco por encima de la presión atmosférica hasta

40 atmósferas. Se opera, de preferencia, a una presión comprendida entre 1 y 20 atm. La temperatura está comprendida entre 0°C y 100°C, pero de preferencia está comprendida entre 10°C y 70°C.

5. La formación de los radicales del telógeno yodado puede iniciarse ya sea mediante calentamiento o utilizando radiaciones tales como rayos U.V. o mediante peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido dibutílico terciario, mediante peróxido de benzoilo, mediante perácidos tal como ácido peracético y ácido trifluorperacético, mediante azobis(iso-butirronitrilo) o mediante el empleo de catalizadores complejos constituidos por una sal metálica y una amina, por ejemplo CuCl-etanolamina. Al radical procedente de la disolución del telógeno se adiciona una o más moléculas de olefinas fluoradas.
- 10.
- 15.

La reacción puede dirigirse hacia telómeros con un peso molecular más o menos elevado, dependiendo de la cantidad de olefina utilizada. En el caso en que se utilice una cantidad menor de olefina se obtendrá una mayor cantidad de telógeno sin reaccionar y una prevalencia de telómeros de un bajo peso molecular; en el caso de que se utilice una mayor cantidad de olefina se obtendrá una menor cantidad de telógeno sin reaccionar y una prevalencia de telómeros de superior peso molecular.

20.

25. Para obtener productos particularmente útiles de conformidad con este invento es necesario aplicar una relación molar olefina/telógeno comprendida entre 0,5 y 4, de preferencia entre 0,8 y 2,0.

Los 1-fluorosulfonil-3-oxa-omega-yoduro-alcenos

muestran toda la reacción típica para moléculas que contienen los grupos funcionales $-\text{SO}_2\text{F}$ y $-\text{I}$. El átomo de yodo móvil de los compuestos de la fórmula (A), en donde $\text{Y} = \text{I}$, puede dar origen a diversos derivados distintos como, por ejemplo, aquellos de la fórmula (A) en donde Y tiene el significado antes indicado.

5.

Se considera de particular importancia :

1) la sustitución del átomo de yodo por un átomo de fluor, y respectivamente

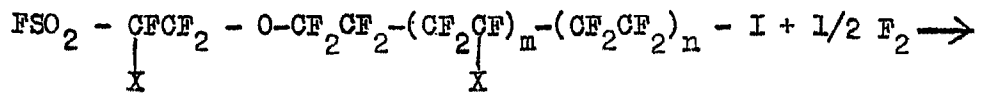
10.

2) la reacción de sustitución del átomo de yodo por medio del intercambio con haluro de alquil-magnesio, que conduce a la formación del compuesto de Grignard fluorado correspondiente (véase Jour. Am. Chem. Soc. 75, (1953), 2516).

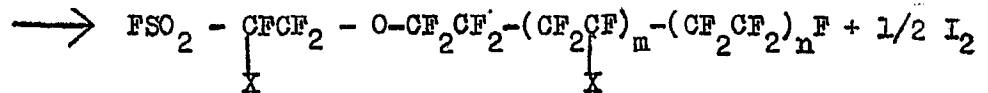
15.

Los compuestos orgánicos fluorados, tal como se obtienen al término de la ecuación III, merced al átomo de yodo móvil, son altamente reactivos y pueden convertirse en numerosos y útiles compuestos; así pues, por ejemplo, pueden prepararse fluoruros de ácidos oxa-fluoroalcan-sulfónicos mediante la reacción con fluor según la ecuación siguiente :

20.



25.



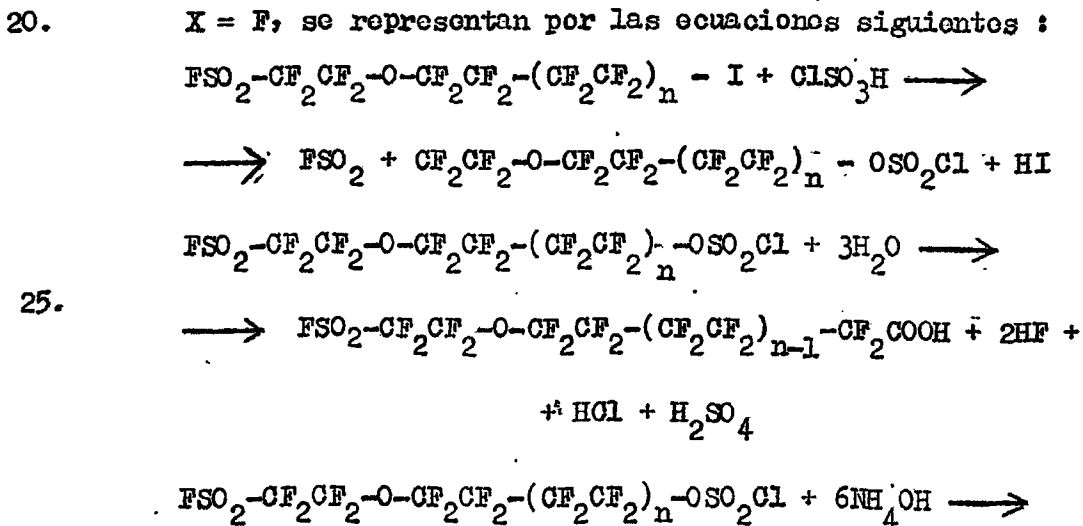
El desplazamiento del átomo de yodo mediante un átomo de fluor se produce, de preferencia a alrededor de 0°C , pero en general entre -10°C y alrededor de $+50^\circ\text{C}$. Se

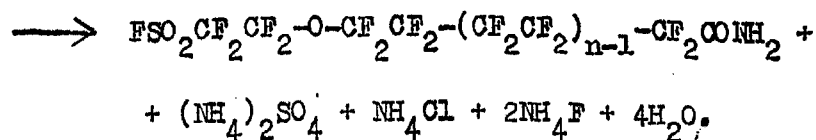
recén de grupos etéreos.

Las propias sales alcalinas de los ácidos fluoro-sulfónicos se utilizan para baños electrolíticos altamente corrosivos y para baños decapantes de aceros inoxidable.

5. Los ácidos libres son catalizadores muy activos para algunas reacciones, por ejemplo para las reacciones de esterificación; los derivados amino-alquil-amídicos antes citados pueden utilizarse como tensoactivos también en medios acuosos. El procedimiento de conformidad con el invento permite obtener, convenientemente, dichos fluoruros de ácidos oxa-fluoroalcan-sulfónicos y sus sulfonatos correspondientes, recurriendo a materias primas muy comunes y fácilmente obtenibles talos como, por ejemplo, tetrafluoroetileno. Además, las reacciones previstas por este invento no presentan los inconvenientes de fluoración electroquímica. Los rendimientos son elevados y aparecen subproductos solo en ligeras cantidades.
- 10.
- 15.

Otros ejemplos de la transformación de los productos de la fórmula (A) en donde Y = I, m = cero, Z = F, X = F, se representan por las ecuaciones siguientes :





- Además de los empleos ya citados para los compuestos de conformidad con este invento y para sus derivados, debe citarse también la posibilidad de convertir en impermeables al agua y aceite un gran número de diferentes materiales y en particular fibras y tejidos. Además es posible realizar espumas estables, duraderas aún en presencia de sustancias químicas agresivas que destruirían la mayor parte de los agentes tensoactivos comunes.

- Por último, pero sin limitación, pueden utilizarse como aditivos con actividad tensoactiva para pinturas, ceras, cosméticos y adhesivos o como agentes decapantes.

- Los compuestos de Grignard fluorados son estables solo a temperaturas muy bajas (del orden de -70°C) y se descomponen con tanta mayor rapidez cuanto más se apartan de bajas temperaturas. Los productos de descomposición de los compuestos de Grignard fluorados son olefinas de un tipo distinto, tanto debido a la posición del doble enlace como a la presencia de distintos substituyentes en lugar de átomos de fluor.

- Un aspecto particularmente importante de este invento es de haberse obtenido un procedimiento que permite obtener las nuevas olefinas con excelentes rendimientos y exentas de sub-productos, evitando cualquier interacción entre el grupo terminal $-\text{SO}_2\text{F}$ y los compuestos de Grignard, evitando también, por otra parte, reacciones secundarias entre las diferentes especies presentes durante el curso de

la reacción.

5. El procedimiento para la preparación de las olefinas fluoradas de este invento se caracteriza porque un haluro de alquilo o haluro de fenilmagnesio se adiciona lentamente y gradualmente en porciones a la solución de fluorosulfonil-oxa-perfluoroalcanyoduro en tetrahidrofurano; mantenida a una temperatura comprendida entre -20°C y $+20^{\circ}\text{C}$, pero de preferencia a 0°C ; porque la mezcla se calienta hasta 25°C - 30°C a una presión reducida tal que se obtenga una vigorosa ebullición y el arrastrado del producto de reacción junto con el disolvente a un tanque colector apropiado, luego se reintegra el disolvente y se repite a continuación la operación adicionando porciones sucesivas de haluro de alquil o fenil-magnesio hasta el consumo total del yoduro de reacción.
- 10.
- 15.

- Las olefinas fluoradas de este invento son líquidos incoloros y tienen un peso molecular medio comprendido entre 400 y 800 y una densidad de alrededor de $1,8 \text{ g/cc}$ a 20°C . Se utilizan como comonomeros en la copolimerización con fluorocolefinas, clorofluorocolefinas y mezclas de fluorocolefinas y olefinas.
- 20.

- La copolimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar la olefina fluorada de la fórmula general antes indicada (B), después de disolución previa en un disolvente perfluorocarbúrico o clorofluorocarbúrico, con una, por lo menos, de las olefinas antes indicadas, en relaciones molares comprendidas entre 1:99 y 25:75, en presencia de un iniciador de radicales libres. En general se opera a una temperatura comprendida entre 40° y 170°C , si bien pueden apli
- 25.

5. oarse también temperaturas fuera de esta gama. En calidad de iniciador radicalico puede utilizarse un peróxido orgánico. De preferencia se utiliza peróxido de benzoilo, peróxido de tercibutilo y bis(4-tercibutilciclohexil)peroxidicarbonato. El peróxido se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,05 y 1,5% en peso, referido a los reactivos.

10. Las fluoroolefinas y cloroolefinas utilizadas preferentemente en la copolimerización de este invento son, por ejemplo: tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y cloroolefeno, solos o combinados entre sí o con éteres perfluoroalquilvinílicos. Las olefinas que se utilizan, de preferencia, en la copolimerización son estileno y propileno.

15. Los copolímeros de este invento tienen un peso molecular comprendido entre 10,000 y 3.000,000, pero está comprendido, de preferencia, entre 20,000 y 1.000,000. Estos contienen una olefina oxaperfluorosulfónica en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10% en moles, de preferencia entre 0,5 y 5% en moles, referido a los moles de todas las unidades olefinicas encadenadas.

20. Los copolímeros de este invento forman un material particularmente apropiado para la preparación de membranas permselectivas que son particularmente resistentes contra los agentes oxidativos y pueden utilizarse para procesos químicos y electroquímicos.

25. Se han preparado membranas a partir de una película basada en politetrafluoroetileno y en el copolímero de este invento y con un espesor de 6-8 mils, cuyas membranas han ofrecido excelentes resultados en células electro-

- líticas para la producción de cloro y sosa a partir de soluciones acuosas de cloruro sódico. Más particularmente las olefinas fluoradas de la fórmula general (A); en donde Z = OH, o sea, los ácidos sulfónicos, se utilizan también en la preparación de los nuevos copolímeros elastoméricos que se reticulan por medio de óxidos o sales básicas alcalinas, con la formación de enlaces salinos en los enlaces laterales de la cadena.

10. Este tipo de reticulación representa un indubitable progreso técnico por cuanto no implica la cadena principal de las macromoléculas. Los elastómeros reticulados así obtenidos exhiben excelente resistencia frente al calor, una buena estabilidad al calor y una buena resistencia a los agentes químicos. Son apropiados para juntas, empaquetaduras, arandelas y otros artículos similares.

15. Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines puramente ilustrativos y no limitativos del alcance de este invento.

EJEMPLO 1

20. En un matraz de vidrio Pyrex, de 1 litro y tres cuellos, equipado con refrigerador de reflujo, agitador y embudo de gotas, conteniendo 750 cc de acetonitrilo anhidro y 45,2 g de fluoruro potásico anhidro (0,78 moles) en forma de un polvo fino, mantenido en un baño estabilizado a 20°C, se introdujo, durante 1 hora, y bajo agitación, 140,5 g (0,78 mol) de fluoruro de fluorosulfonil-difluoroacetilo. Después de completada la adición se mantuvo la mezcla bajo agitación durante otros 60 minutos. De este modo se obtuvo el compuesto iónico $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-OK}$. Este compuesto se intro

- dujo a continuación en una autoclave de 2 litros de capacidad y hecha de Hastelley, en cuya autoclave se habían introducido 297 g de yoduro elemental seco (2,34 g átomos). La temperatura se fijó a 20°C y, después de haberse agitado la mezcladurante 60 minutos, por medio de un compresor se introdujo tetrafluoroetileno en la autoclave, a 20 atm. Luego se dejó la masa reaccional bajo agitación durante 4 horas durante cuyo tiempo la presión descendió a 2-3 atm. Se expulsaron los gases residuales y el contenido líquido se vertió cuidadosamente sobre 3.000 g de una mezcla de agua e hielo. Se obtuvo una solución oscura, que es oscura por la presencia de yodo sin reaccionar y se decoloró por tanto con 600 cc de una solución de sulfito sódico 1 molar.

- La fase orgánica fué más pesada que la acuosa y se separó por tanto del fondo; después de secado con sulfato sódico se obtuvieron 260 g de material bruto.

- Con la destilación fraccionada del material bruto en un aparato automático se separó una primera fracción de 28 g con un punto de ebullición comprendido entre 24° y 27°C a 100 mm de Hg, constituida, prevalentemente, por el disolvente de reacción. Luego se redujo la presión a 70 mm de Hg y se recogió una segunda fracción de 50 g que mostró un punto de ebullición de hasta 45°C y estando prevalentemente constituida por tetrafluorodiyodoetano.

- El residuo restante se destiló rápidamente a 2 mm de Hg. Mediante la condensación en un separador, enfriado con una mezcla de acetona-hielo seco, se obtuvieron 179 g de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$. Este es un líquido incoloro que se vuelve violeta bajo la acción de la luz y mostró un punto

de ebullición de 123°C a 750 mm de Hg. El espectrómetro de masa mostró un ión molecular de masa 426. El análisis de resonancia magnética nuclear del ^{19}F dió las señales siguientes (desplazamientos químicos δ , ppm de CFCl_3): 46,5 (FSO_2); -65,5 ($-\text{CF}_2\text{I}$); -83,5 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$); -86,5 ($-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$); -114 (FSO_2CF_2).

5.

Los resultados de la integración del espectro de RNM se ajustan al número de átomos de fluro previstos para cada pico.

10.

EJEMPLO 2

En una autoclave de acero inoxidable de 200 cc se introdujeron 70 g (0,164 mol) de $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ obtenido como se ha descrito en el ejemplo 1.

15.

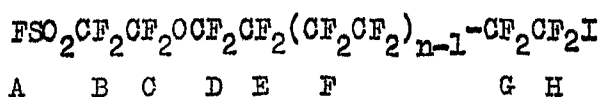
Después de enfriamiento de la autoclave en nitrógeno líquido, se adicionaron 30 g (0,30 mol) de tetrafluoro etileno. Luego se llevó el sistema hasta la temperatura del ambiente y luego se calentó la autoclave durante 6 horas a 180°C en un baño de aceite y bajo sacudimiento. Después de haberse enfriado se desgasificó la autoclave y luego se

20.

abrió. De ésta se extrajeron 95 g de un producto blanco semifluido que se destiló rápidamente a 0,5 mm de Hg de modo que se obtuviera una fracción líquida como la cabeza de una fracción sólida en forma de residuo. Luego la parte líquida se sometió adicionalmente a fraccionamiento a una presión de 40 mm de Hg en un aparato automático.

25.

Como una cabeza se separaron 27 g de $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{I}$; como colas quedaron 50 g de telómeros de la fórmula:



en donde :

5. $n =$ un número entero comprendido entre 1 y 4. Con el análisis por medio de RMN de ^{19}F de las señales correspondientes a los átomos de F de los grupos indicados por A, B, C, en la molécula del telómero éstas correspondieron a las señales de los mismos grupos en la molécula del telógeno $\text{FSO}_2\text{-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{I}$, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.
10. Para los otros grupos D, E, F, G, H, los desplazamientos químicos δ (ppm de CFCl_3) resultaron respectivamente iguales a: -84,5; -126; -123; -115; -59.
15. Con la sublimación de la fracción sólida se obtuvo un producto con un peso molecular medio de 890 y un residuo de peso molecular medio de 1050. Las fórmulas se confirmaron también mediante un análisis en los rayos infrarrojos.

EJEMPLO 3

20. En un reactor de vidrio pyrex equipado con admisión de gas, manómetro y válvula de seguridad, conteniendo en el centro una lámpara Hanau de mercurio de alta presión para la generación de radiación U.V., protegida mediante una vaina de cuarzo, se introdujeron 10 g (0,0235 moles) de telógeno $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{I}$, obtenido como se ha descrito en el ejemplo 1. La temperatura se fijó a 15°C y se introdujo en el reactor bajo presión de alrededor de 1,1 ata. de hexafluoropropileno gaseoso. Una vez obtenida la saturación se encendió la lámpara de mercurio.

Al cabo de 20 horas se extrajo el líquido y se

sometió a destilación fraccionada.

La fracción de cabeza (a 48°C/40 mm de Hg) peso 7,5 g y estuvo constituida, esencialmente, por telógeno sin reaccionar. El residuo contuvo 10% de telógeno sin reaccionar y una mezcla de telómeros de la fórmula: $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$

5.

$\text{OCF}_2\text{CF}_2[\text{CF}_2\text{CF}]_p\text{I}$ (I) en donde el valor medio de p es 1,1 y



prevalentemente es igual a 1. Esta fórmula precedente se confirmó también mediante el análisis de RMN.

10.

EJEMPLO 4

En un vial de vidrio pyrex de 10 cc se introdujeron 3,2 g de telómeros (1) obtenidos tal como se ha descrito en el ejemplo 3.

15.

Luego se enfrió el vial en nitrógeno líquido y se puso bajo vacío. Mediante transferencia gaseosa bajo vacío se adicionaron 0,55 g de tetrafluoroetileno.

Se cerró el vial y se calentó en un baño de aceite, estabilizado a 180°C, durante 6 horas, mientras que se mantuvo bajo agitación con un movimiento oscilante.

20.

Después del enfriamiento a la temperatura del ambiente se sumergió el vial en un baño de hielo seco y acetona y se abrió cuidadosamente y se fraccionó su contenido

25.

(3,8 g) en dos partes mediante destilación en un baño de 100°C-140°C y bajo una presión de 1 Torr. De este modo se recogieron 1,6 g de una primera fracción (baño a 100-110°C) constituida por 12% de $\text{FSO}_2-\text{C}_2\text{F}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$. En la segunda fracción, destilada en el baño hasta 140°C y constituida por 1,8 g de sustancia, se identificaron mediante resonancia magnética nuclear de ^{19}F y mediante espectrografía de

masa en asociación con cromatografía gaseosa, los telómeros $\text{FSO}_2-\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{-I}$ estando n comprendido entre 1 y 4 y los telómeros $\text{FSO}_2-\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-\text{C}_3\text{F}_6-(\text{C}_2\text{F}_4)_m\text{-I}$ en donde m es - tuvo comprendido entre 1 y 3.

5. Los diversos telómeros, para los valores de n entre 1 y 4 y para los valores de m entre 1 y 3, mostraron respectivamente, con el análisis espectrométrico de masa, iones moleculares de masa; 526, 626, 726, 826, 676, 776 y 876; además mostraron una fragmentación que estuvo de acuerdo con la estructura.
- 10.

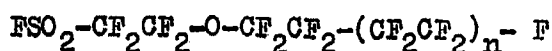
EJEMPLO 5

- En un matraz de 1000 cc térmicamente estabilizado, equipado con condensador de reflujo, se introdujeron 700 cc de 1,1,2-triclorotrifluoroetano anhidro, 70 g de NaF, 70 g de MgF_2 y 32 g de la mezcla de los telómeros obtenidos de conformidad con el ejemplo 2. Se desaireó el matraz y luego se enfrió a 0°C mientras que se condensaron los vapores mediante reflujo a -20°C; a continuación se introdujeron, bajo una cabeza de líquido; 10 litros/hora de una mezcla de nitrógeno y fluor, exenta de ácido fluorhídrico, según una relación molar $\text{N}_2:\text{F}_2 = 3 : 1$.
- 15.
- 20.

- Como medida de seguridad los gases salientes del reactor se hicieron pasar a través de un horno de azufre para la destrucción total del fluor en exceso. Al cabo de 3 horas se suspendió el flujo de fluor mientras que se dejó fluir el nitrógeno para eliminar los últimos vestigios de halógeno. Luego se adicionó una solución acuosa al 10% de carbonato sódico hasta obtener un pH neutro. A continuación se filtraron las sales insolubles y luego se separó la fa -
- 25.

se orgánica mediante gravedad debido a que ésta es más pesada que la fase acuosa. Se destiló el disolvente en una columna Vigreux y del fondo de ésta se recogió una mezcla de fluoruros de ácidos hexa-perfluoro-alcan-sulfónicos de la fórmula

5.



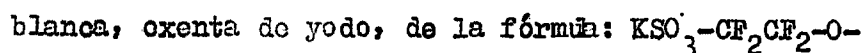
en donde los símbolos tienen el mismo significado que en el ejemplo 2. La fórmula se confirmó mediante los análisis instrumentales (I.R. y RMN). La mezcla de fluoruros antes in-

10.

dicada se trató luego durante 10 horas a una temperatura comprendida entre 60°C y 70°C, en un matraz de vidrio pyrex de 110 cc, con 50 cc de una solución acuosa al 20% de hidrato potásico. Con la decantación acuosa se separó un sólido que se lavó con ácido clorhídrico diluido y luego se sometió a un proceso de extracción con metanol. Con la separación del disolvente quedó 19,5 g de una sal cristalina

15.

blanca, oxenta de yodo, de la fórmula: $\text{KSO}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-}$



20.

distinta, mostró pronunciadas propiedades tensioactivas. Una solución acuosa conteniendo 0,05% de sales potásicas tiene una tensión superficial reducida a 23 dinas/cm. El ácido perfluoro-octansulfónico o su sal potásica, a la misma concentración, tiene una tensión superficial superior a 40 dinas/cm (véase Guenther & Victor; "Industrial Engineering

25.

Chemistry Product Research and Development" - vol. 1, nº 3, septiembre de 1962; pág. 166).

El análisis de RMN del fluor 19, llevado a cabo en ácido trifluoroacético (solución saturada) mostró los si -

güentes desplazamientos químicos delta (ppm de CFCl_3):

- 82 (CF_3^-)
- 82 y -83 ($-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$)
- 117 ($-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{K}$)
- 5. - 121 y -123 [$-(\text{CF}_2 - (\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2)$]
- 126 [$\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2 - (\text{CF}_2)_n-$]
- 127 ($-\text{CF}_2\text{CF}_3$).

10. Los resultados de la integración del espectro se ajustan al número de átomos de fluor provisto para cada señal.

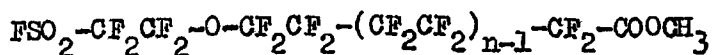
A continuación de las sales potásicas se obtuvieron los ácidos oxa-perfluoroalcan-sulfónicos correspondientes.

EJEMPLO 6

15. Se mezclaron 12 g de la mezcla de telómeros obtenida según el ejemplo 2 con 15 cc de ácido clorosulfónico (ClSO_3H). Luego se enfrió esta mezcla a -80°C mientras se reducía la presión a 1 mm de Hg de presión absoluta. En este punto se cerró herméticamente el recipiente y luego se
20. calentó durante 18 horas entre 140° y 145°C , bajo agitación constante. Luego se enfrió de nuevo la mezcla a -80°C , se descargaron los gases y se filtró la mezcla sobre percolina porosa. La fase orgánica, por ser más pesada que el exceso de ácido clorosulfónico, se recuperó mediante un embudo
25. separador, luego se rectificó y se adicionó a 5 cc de metanol anhidro.

Luego se dejó hervir el conjunto durante 1 hora y se neutralizó con metóxido sódico. De este modo se obtuvo una mezcla de telómeros que puede representarse por la

fórmula



5. Los análisis de RMN de estos telómeros conduce a resultados que son sustancialmente iguales a los del ejemplo 2; se apreció alguna ligera diferencia para los desplazamientos químicos característicos para los últimos grupos de CF_2 en la derecha de la fórmula.

EJEMPLO 7

10. Se preparó una solución al 30% de anhídrido cromo- níco conteniendo 0,3% de ácido sulfúrico y 0,1 % de la mezcla de sales potásicas de ácidos oxa-perfluoroalcanosulfónicos obtenidas de conformidad con el ejemplo 4.

15. Con esta solución se preparó un baño de cromado electrolítico de 1000 litros. En esta baño se cromaron luego objeto de formas distintas así como placas planas. Una campana de succión se encuentra sobre el baño. El baño se mantiene trabajando durante un mes, comprobándose regularmente la concentración de los electrolitos y de que sea constante el tensoactivo, por medio de análisis y mediante el rellenado apropiado de ingredientes. Se lleva a cabo también de forma continua un control de calidad y espesor de la capa de cromo depositada sobre los objetos, mientras que se efectúan análisis del aire succionado por la campana que se encuentra sobre el baño con el fin de comprobar y 20. determinar la presencia de cromatos en forma de aerosol.

25. Con la adición del tensoactivo se forma una ligera capa de espuma blanca sobre la superficie del baño. La calidad del depósito de cromo sobre los objetos y sobre las láminas planas sumergidos en el baño es excelente, compac -

to, brillante, no poroso, mientras que la concentración de Cr^{+++} en el electrolito nunca excede del 0,02 %. Esto es un signo de buena estabilidad del baño en presencia del tensoactivo. El aire succionado no contiene más de 0,001 mg de CrO_3 /cc de aire. Esto se debe al efecto de barrera ejercido por el tensoactivo con respecto al electrolito que es arrastrado fuera del baño como un aerosol por el oxígeno que se genera en el baño.

EJEMPLO 8

10. Se sabe que la desoxidación de los aceros inoxidables es tanto más difícil cuando mayor es el número de componentes de la aleación y su calidad, por cuanto que la capa superficial de óxidos que ha de eliminarse es bastante densa, de considerable espesor e impermeable a los ácidos. Además la exotermia de la reacción de desoxidación lleva la temperatura del sistema a valores muy superiores a los de la temperatura del ambiente.

15. En este caso han demostrado ser particularmente útiles las mezclas de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, en presencia de un agente tensoactivo resistente al medio atacante.

20. En este ejemplo se describe una prueba de desoxidación en presencia del agente tensoactivo descrito en el ejemplo 5 y que tiene la fórmula $KSO_3-C_2F_4-O-C_2F_4-(C_2F_4)_nF$ en donde n tiene un valor comprendido entre 1 y 4 y tiene un valor medio igual a 1,25.

25. Sobre una solución acuosa constituida por 25 partes de ácido nítrico, 19 partes de ácido fluorhídrico y 56 partes de agua y conteniendo 0,05% en peso del tensoactivo

obtenido de conformidad con el ejemplo 5, se determinó la tensión superficial por medio del tensiómetro De Nony con anillo de platino y se obtuvo un valor de 19,6 dinas/cm. Al cabo de 8 meses una nueva determinación sobre la misma solución mostró que el valor de la tensión superficial había permanecido inalterado; esto demuestra que el tensoactivo posee una resistencia química excelente.

Algunas planchas metálicas (40 x 25 x 3 mm); obtenidas mediante laminado en frío de acero inoxidable AISI/316; después de recocido a 1000°C, seguido de un enfriamiento rápido en agua, aparecen cubiertas por un revestimiento azul grisáceo compacto con manchas pardas. Una de estas placas se introdujo en un baño guarnecido con politetrafluoroetileno conteniendo la solución anteriormente descrita y calentada a 50°C. Al cabo de 4 minutos se sacó del baño la placa y se lavó con agua; ésta apareció uniformemente plateada y vítrea. Con la repetición de la prueba con tiempos de inmersión de: 60 y 30 segundos, se apreció que en el primer caso quedaron manchas azuladas muy pequeñas en las irregularidades de la pieza, mientras que en el segundo caso dichas manchas fueron de mayor tamaño. Sin embargo, las superficies planas están perfectamente plateadas. Como prueba de contraste se sometieron otras planchas metálicas a desoxidación que habían sufrido el mismo tratamiento mecánico y térmico y se colocaron en un baño similar al precedente pero sin el tensoactivo.

Al cabo de 4 minutos se extrajo la placa y mostró haber perdido el revestimiento oscuro y apareció muy similar a la plancha tratada en el baño que contenía el agente

- tensoactivo . Por el contrario, las placas que se sumergie_ ron respectivamente durante 60 y 30 segundos mostraron un aspecto claramente peor. En efecto, se pudieron observar manchas más extensas que estuvieron presentes también sobre las superficies planas. En particular, la plancha que permaneció en el baño durante 30 segundos no apareció perfectamente plateada por cuanto persistió una pátina ligeramente empañada de óxidos uniformemente distribuidos.

EJEMPLO 9

10. En un matraz de vidrio pyrex de 250 cc, que se había desaireado y equipado con refrigerador, embudo de goteo y conectado al conducto de vacío (a través de un separador enfriado a -80°C) y al conducto de gas inerte, y equipado con agitador magnético, se introdujeron 11 g de una mezcla de telómeros preparada de conformidad con el ejemplo 2 y
15. constituida por los miembros en donde $n = 1, 2$ y 3 y disueltos en 200 cc de tetrahidrofurano seco. Luego se enfrió la mezcla a 0°C y se le adicionaron lentamente 5 cc de una solución 1 normal de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ en tetrahidrofurano:
20. Luego se dejó el conjunto que se calentara espontáneamente hasta 20°C , luego se redujo la presión hasta 100 mm de Hg de modo que existiera una ebullición viviente y el calor absorbido se reintegró mediante inmersión en un baño de agua. De este modo se separaron unos 60 cc de disolvente
25. que se recogieron en el separador enfriado a -80°C .

Luego se reintegró el disolvente y, después de nuevo enfriamiento a 0°C se adicionaron otros 5 cc de la misma solución de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ y se repitió el tratamiento tal como se ha descrito anteriormente. La operación se repitió

disco de desmenuzado y agitador oscilante, se introdujeron 10 g de una mezcla de olefinas con un peso molecular medio de 520 preparada tal como se ha descrito en el ejemplo 9, disuelta en 200 cc de 1,1,2-tricloro-trifluoroetano.

5. Luego se calentó la autoclave hasta 70°C. Por medio de un compresor se le introdujo luego tetrafluoroetileno hasta alcanzar una presión de 13 atmósferas. A continuación, por medio de una bomba dosificadora de líquido se introdujeron en la autoclave 25 mg de bis(4-tercibutil-ciclohexil)peroxidicarbonato disuelto en 20 cc de 1,1,2-tricloro-trifluoroetano. Luego se sometió la masa, durante 90 minutos, a agitación, a continuación se enfrió hasta la temperatura del ambiente y de ésta se extrajo un producto gelatinoso que se centrifugó y lavó repetidamente con el mismo disolvente reaccional. De este modo se obtuvieron 17,5 g de un copolímero con aspecto pulverulento que, con el análisis porcentual mostró la presencia de 0,70 % de S que corresponde a un contenido de 2,5% molar de unidades derivadas de la olefina sulfonada. El copolímero moldeado en prensa a 280°C entre las placas de una prensa Carver dió una lámina transparente que mostró la absorción de infrarrojos característica a 6,8 micras debido al grupo fluorosulfónico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El análisis térmico diferencial llevado a cabo en un aparato Perkin Elmer DSC-1, con una velocidad de calentamiento de 8°C por minuto y en atmósfera de nitrógeno, mostró una débil y de escasa importancia transición del primer orden de escasa importancia a 310°C.

EJEMPLO 11

- En una autoclave de acero inoxidable, de 100 cc y desaireada, equipada con una válvula, manómetro, disco de ruptura, calentable en un baño de aceite con agitador de mazos, se introdujeron 40 cc de 1,1,2-tricloro-trifluoroetano
5. conteniendo en solución 7 mg de di(tercibutil)peróxido y 1,9 g de alfa-fluorosulfonil-gamma-oxa-perfluoro-(omega-1) alquenos preparado como se ha descrito en el ejemplo 9, y con un peso molecular medio de 520. Después de conectar la autoclave con el conducto de vacío y después de enfriamiento
10. en nitrógeno líquido, la autoclave se llevó hasta una presión de 0,1 mm de Hg. A continuación se introdujeron mediante transferencia en el estado gaseoso 4,5 gramos de tetrafluoroetileno. Luego se calentó la autoclave a 150°C y se dejó a dicha temperatura durante 2 horas. Después del enfriamiento y después de una nueva adición de 7 mg del mismo
15. peróxido en 5 cc de 1,1,2-triclorotrifluoroetano y 4,0 g de tetrafluoroetileno, siguiendo el mismo método, se repitió el tratamiento durante 2 horas a 150°C. Al final de la prueba, de la autoclave se extrajo un producto gelatinoso que, lavado repetidamente con 1,1,2-tricloro-trifluoroetano
20. y luego secado, mostró el aspecto de hojuelas blancas y peso 3,6 g.

- En el disolvente de reacción, mediante cromatografía gaseosa, se evidenciaron los mismos alquenos utilizados como comonomeros y con el mismo peso molecular medio.
25. El copolímero, moldeado por presión a 300°C entre las planchas de moldeo de una prensa Carver bajo una carga de 8,000 kgs, dió una placa transparente que, bajo el examen de infrarrojos, mostró un máximo a 6,8 micras, típico para el

grupo SO_2F , mientras que se pierde la banda de 5,6 micras del doble enlace perfluorovinílico.

5. El análisis porcentual mostró la presencia de 0,41% en peso de azufre correspondiente a un contenido en unidades derivado de la olefina sulfonada de 1,4% molar.

EJEMPLO 12

10. En una autoclave de acero inoxidable y 500 cc, equipada con dos válvulas, manómetro, disco de ruptura y agitador oscilante, se introdujeron 32,3 g de olefinas de peso molecular medio 520, preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 9, disuelto en 200 cc de 1,1,2-triclorotrifluoroetano.

15. Por medio de un compresor se adicionó una mezcla constituida por 70 partes de hexafluoropropeno y 30 partes de fluoruro de vinilideno hasta alcanzar una presión de 7 atmósferas; después de calentarse a 80°C se adicionaron, a través de una bomba dosificadora de líquido, 0,7 g de bis(4-tercibutil-ciclohexil)peroxidicarbonato disuelto en 15 cc de 1,1,2-triclorotrifluoroetano.

20. Luego se sometió la masa reaccional a agitación durante 3 horas, después de lo cual se dejó enfriar a la temperatura del ambiente; se evacuaron los gases residuales y de la autoclave se extrajo una suspensión de copolímero en el disolvente de reacción. Se separó el copolímero del disolvente, luego se lavó repetidamente con 1,1,2-triclorotrifluoroetano y se secó, después de lo cual se disolvió en acetona y reprecipitó con 1,1,2-triclorotrifluoroetano. El copolímero se secó de nuevo.
- 25.

Una placa del copolímero, bajo el análisis de ab-

5. sorción de infrarrojos, además de las bandas típicas de los copolímeros de fluoruro de hexafluoropropen-vinilideno, mostró también las bandas características del grupo $-SO_2F$. A partir del análisis de RMN del ^{19}F se apreció la presencia de unidades de difluoroetileno y trifluorometilo en una relación de 8,5:1,5 además de la presencia de unidades de omega-fluorosulfonil-oxaperfluoroalcanperfluoroetileno.

10. El análisis porcentual mostró la presencia de 0,74 % de S que corresponde a un contenido del 2% molar de unidades derivadas de la olefina según este invento.

EJEMPLO 13

15. Se combinaron 100 partes del copolímero obtenido tal como se han descrito en el ejemplo 12, con 20 partes de negro de humo MT, 5 partes de ZnO y 2 partes de etilendiamin-carbamato en una calandria de laboratorio con los cilindros calentados a 50°C.

20. Se introdujo la mezcla en la prensa Carver con cilindros calentables, entre las láminas de politetrafluoroetileno, y se calentó durante 3 horas a 150°C bajo una carga de 10,000 kg. Luego se post-trató la muestra en una estufa de circulación de aire durante 8 horas a 150°C. Sobre las muestras de prueba se determinó una carga de rotura de 100 kg/cm² y un módulo de elasticidad $M_{100} = 47$. Se sumergió una placa vulcanizada en heptano durante 48 horas a 70°C y sobre ésta se midió luego un aumento de peso de 0,1% mientras que el volumen aumentó el 1,3 %.

25. A partir de una placa del producto vulcanizado antes descrito, con un espesor de 0,2 mm, se obtuvo un disco que se montó sobre una bomba de membrana, de modo que

5. formara el diafragma entre el fluido de control operativo y el fluido que debía bombearse. La bomba con la membrana del material descrito se utilizó para bombear heptano a 75°C y a 2 atmósferas en una instalación de polimerización de propileno. Al cabo de 1.000 horas de funcionamiento no se observó variaciones en la velocidad de flujo de la bomba, lo que demostró la resistencia química y térmica excelente del material contra la acción dilatadora del heptano caliente.

10.

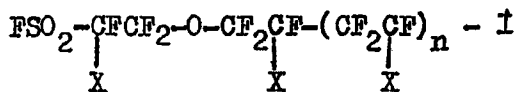
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes italianas núms. 26116 A/76 de 6 de agosto de 1976 y 20831 A/77 de 2 de marzo de 1977:

15.

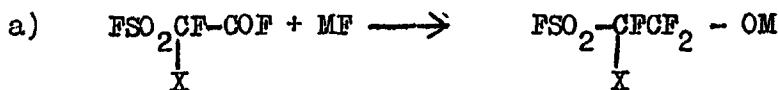
1.- Procedimiento para la preparación de fluoruros yodo-substituidos de ácidos oxa-fluoroalcanosulfónicos y sus derivados, fluorados, olefinfluorados y copolímeros, correspondiente los fluoruros yodo-substituidos a la fórmula

20.

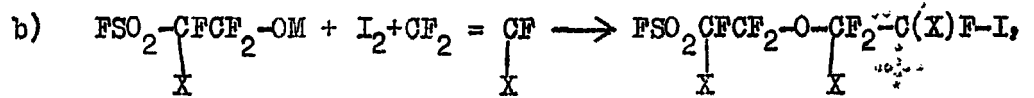


en donde los grupos X, iguales o distintos, se eligen entre F, CF₃ y Cl y n está comprendido entre 0 y 10, pero de preferencia entre 0 y 4, caracterizado porque comprende en su realización tres etapas conducidas según las tres reacciones sucesivas representadas por las ecuaciones siguientes :

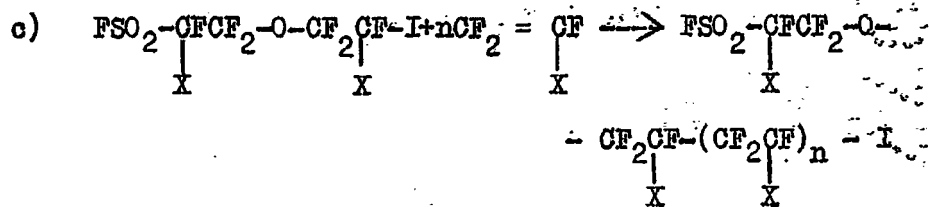
25.



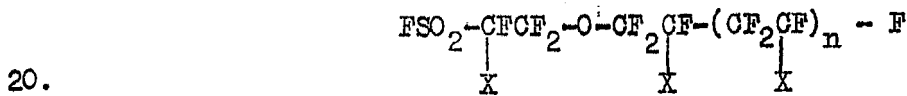

5. en donde M se elige del catión argéntico, el catión amónico, los cationes alcalinos y sus mezclas, siendo los cationes preferidos los cationes de potasio y de cesio, mientras que la cantidad molar de dichos cationes está comprendida, de preferencia, entre 0,7 y 1,3 por mol de compuesto fluoro-sulfónico



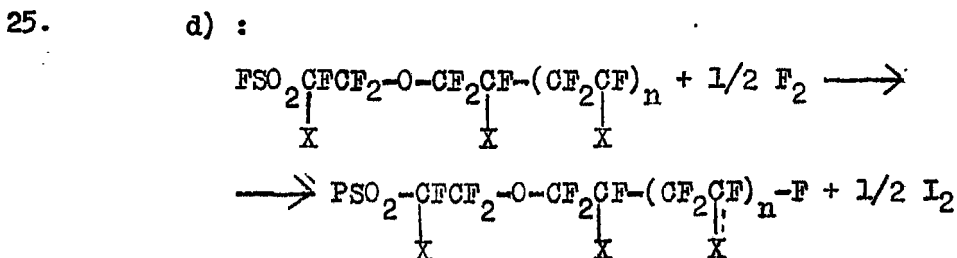
10. utilizándose de preferencia el yodo en exceso en una cantidad de hasta 3 gramos átomos por mol de compuesto fluoro-sulfónico



15. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que cuando los derivados son fluoroderivados que presentan la fórmula



en donde los simbolos tienen el mismo significado que el indicado en la reivindicación 1, los telómeros obtenidos de la tercera etapa de reacción del proceso especificado en la reivindicación 1, se tratan con fluor según la ecuación



- 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción a) se efectúa en un disolvente, de preferencia constituido por acetonitrilo.
5. 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto $CF_2 = CF$ que participa como componente reactivo en las etapas de reacción b) y c) es tetrafluoroetileno y porque la presión, durante la reacción b) está comprendida entre 1 y 20 bars.
10. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre dicho compuesto $CF_2 = CFX$ y el telógeno de la fórmula $FSO_2 - \underset{\substack{| \\ X}}{CF}CF_2 - O - CF_2 - \underset{\substack{| \\ X}}{CF} - I$ expuesto en dicha ecuación c), está
15. comprendida entre 0,5 y 30, pero de preferencia entre 0,8 y 5.
- 6.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto CF_2CFX es tetrafluoroetileno y porque la temperatura de dicha reacción c) está comprendida entre 150 y 200°C.
20. 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto CF_2CFX es hexafluoropropileno y dicha reacción b) se activa mediante radiación ultravioleta.
25. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando los citados derivados son olefinas fluoradas de la fórmula general

46




5. en donde m es cero o un número entero comprendido entre 1 y 10, pero de preferencia cero o un número comprendido entre 1 y 2; n es un número entero comprendido entre 1 y 10, pero de preferencia entre 1 y 4, X se elige entre F, OH, OM, en donde M es un catión, y OR en donde R es un alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un arilo, teniendo todos un peso molecular medio comprendido, de preferencia entre 400 y 800, el proceso se conduce adicionando lentamente, en porciones progresivas, haluro de alquil o fenilmagnesio a la solución de un fluorosulfonyl-oxafluoroalcan-yoduro en tetrahidrofurano mantenida a una temperatura comprendida entre -20°C y +25°C, de preferencia a 0°C, calentando dicha solución luego hasta 25-30°C, a una presión reducida tal que se obtenga una ebullición y arrastre del producto reaccional junto con el disolvente a un recipiente colector apropiado, luego se reintegra el disolvente y se repite la operación de adicionar porciones sucesivas de haluro de alquil-fenil-magnesio hasta el consumo total del yoduro de reacción.
- 10.
- 15.
- 20.

25. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando los citados derivados son copolímero de una olefina fluorada, según se especifica en la reivindicación 8 y de un monómero, por lo menos, elegido del grupo constituido por fluorolefinas, clorofluorolefinas, solas o en combinación entre sí, o una mezcla de fluorolefina y olefinas, en donde las unidades monoméricas de

8

- la olefina fluorada y del monómero están presentes en relaciones molares de 0,1:99,9 a 10:90, y de preferencia de 0,5:99,5 a 5:95%, el proceso se conduce haciendo reaccionar las olefinas definidas en la reivindicación 8, después de
5. disolverse primero en un disolvente perfluorocarbúrico o clorofluorocarbúrico, con los comonómeros olefínicos halogenados, sus mezclas o con mezclas de comonómeros olefínicos halogenados y no halogenados, en presencia de un iniciador de radicales libres, a una temperatura comprendida entre 40° y 170°C.
10. 10.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el iniciador de radicales es un peróxido orgánico.
15. 11.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque las fluorocolefinas que participan en la reacción se eligen del grupo constituido por: tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y éteres perfluoroalquilvinílicos.
20. 12.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque la clorofluorocolefina que participa en la reacción es, de preferencia, clorotri-fluoroetileno.
25. 13.- Procedimiento para la preparación de fluoruros yodo-sustituídos de ácidos oxa-fluoroalcansulfónicos y sus derivados.

Según se describe y reivindica en la presente me-



moria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 Agosto 1977

p.a.

JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

de