

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
21 de Mayo de 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/041757 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C07C 21/22,
69/007, 69/54, 69/653

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000566

(22) Fecha de presentación internacional:
6 de Noviembre de 2003 (06.11.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200202660
7 de Noviembre de 2002 (07.11.2002) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
PYMAG, S.A. [ES/ES]; Calle Bergada, 28, Pol. Ind.
Urvasa, E-08130 Santa Perpetua de Mogoda (Barcelona)
(ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): ROBERT
ESTELRICH, Ana [ES/ES]; Passatge Encarnacio, 26,
E-08025 Barcelona (ES). LOPEZ CALAHORRA, Fran-
cisco [ES/ES]; Calle la Marinada, 28 Torre A, 1º 3a,
E-08970 Sant Joan Despi (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: ZEA CHECA, Bernabé; Plaza Corona 6,
6º 1a, E-08400 Granollers (Barcelona) (ES).

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE (modelo de utilidad), DE, DK, DM, DZ, EC,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,

IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Estados designados (regional): patente ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii)) para las siguientes designaciones AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(iii)) para la siguiente designación US

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD OF PREPARING NOVEL FLUORINATED ACRYLIC MONOMERS

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS MONOMEROS ACRILICOS FLUORADOS

(57) Abstract: The invention relates to a product (I) having formula $Rf(n)-(C\equiv C)_m-(CH_2)_r-O-CO-C(Z)=CH_2$, wherein: Rf(n)- denotes a radical with perfluoroalkyl chain $F(CF_2)_n-$; n is 2-20; m is 1-2; r is 1-10; and Z is selected from H and methyl. Said product is prepared from alcohol intermediate (II) having formula $Rf(n)-(C\equiv C)_m-(CH_2)_r-OH$, by reaction in solution with $Cl-COC(Z)=CH_2$ in the presence of a base. Intermediate (II) is obtained by reacting iodide $Rf(n)-C\equiv C-I$ with alcohol $HC\equiv C-(CH_2)_r-OH$ in the presence of copper iodide and diisopropylamine. Iodide $Rf(n)-C\equiv C-I$ is obtained through the treatment in an inert dissolvent of $Rf(n)-CH=C(I)-SiMe_3$ with a strong base and subsequent reaction with iodine. Product (I) is used for copolymerisation with already-known non-fluorinated monomers and for the production of polymers having characteristics which are much appreciated in the textile field, providing fabrics with high water and oil repellency.

(57) Resumen: El producto (I), de fórmula $Rf(n)-(C\equiv C)_m-(CH_2)_r-O-CO-C(Z)=CH_2$, donde Rf(n)- denota un radical de cadena perfluoroalquilica $F(CF_2)_n-$; n es 2-20; m es 1-2; r es 1-10; y Z se selecciona entre H y metilo; se prepara a partir del intermedio alcohol (II), de fórmula $Rf(n)-(C\equiv C)_m-(CH_2)_r-OH$, por reacción en solución con $Cl-COC(Z)=CH_2$ en presencia de una base. El intermedio (II) se obtiene por reacción del yoduro $Rf(n)-C\equiv C-I$ con el alcohol $HC\equiv C-(CH_2)_r-OH$, en presencia de yoduro cuproso y diisopropilamina. El yoduro $Rf(n)-C\equiv C-I$ se obtiene por tratamiento en un disolvente inerte de $Rf(n)-CH=C(I)-SiMe_3$ con una base fuerte y posterior reacción con yodo. El producto (I) se usa para copolimerizar con monómeros no fluorados ya conocidos y producir polímeros con características muy apreciadas en el campo textil, pues dotan a los tejidos de una alta repelencia tanto al agua como al aceite.

WO 2004/041757 A1



Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

Procedimiento de preparación de nuevos monómeros acrílicos fluorados

La presente invención se refiere a productos monómeros fluorados que se utilizan industrialmente para la obtención de polímeros de recubrimiento que dotan a los tejidos de una elevada repelencia al agua y a las grasas, y a procedimientos para su obtención.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El interés en la obtención de nuevos monómeros fluorados está aumentando últimamente debido a que su posterior polimerización produce materiales con características muy apreciadas, tales como baja tensión superficial, estabilidad térmica y química, y un peculiar comportamiento óptico y electrónico. Concretamente en el campo textil, la copolimerización en emulsión de dichos monómeros fluorados da lugar a copolímeros que, al ser aplicados debidamente sobre tejidos de diferente naturaleza, les dotan de una alta repelencia tanto al agua como al aceite. Es sabido que los grupos perfluoroalquilo proporcionan hidro y lipofobia a la superficie del tejido sobre el que se aplican.

Generalmente estos monómeros fluorados se copolimerizan con monómeros hidrogenados, de manera que, además de mejorar su procesado, se reduce el coste del copolímero, aumentando el atractivo de estos productos para su fabricación a escala industrial.

Una de las familias de monómeros fluorados más utilizadas para la obtención de dichos copolímeros, es la constituida por los compuestos de fórmula $R_f(n)-(CH_2)_{1-11}-OCOCH=CH_2$, donde $R_f(n)$ es una notación especial y habitual en este campo para denotar un radical perfluoroalquilo de fórmula $F-(CF_2)_n-$, y n puede tener los valores 4, 6, 8, 10, 12, etc., si bien el componente mayoritario en el polímero es el monómero que tiene un valor de n igual a 6 ó 8 (cf. EP 1.016.700 A1, US 4.742.140).

Se conoce la preparación de alcoholes fluorados con un único triple enlace de fórmula general $R_f(n)-C\equiv C-CR^1R^2OH$, donde $n = 6$ ó 8 , y R^1 y R^2 son indistintamente H, metilo o etilo (cf. EP 83. 274 A1), aunque no la formación de sus correspondientes acrilatos o metacrilatos, ni su posterior

polimerización. La preparación de estos alcoholes comprende la adición electroquímica de un yoduro de perfluoroalquilo sobre el sistema acetilénico correspondiente, seguida de una deshidroyodación en medio básico con rendimientos que varían sustancialmente dependiendo del valor de R^1 y R^2 .

5

No se conocían monómeros fluorados conteniendo diacetilenos hasta que en 1996 se describieron unos acrilatos de fórmula general

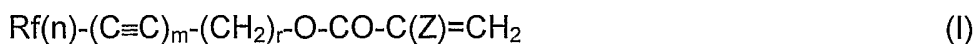
$R_f(n)-(CH_2)_m-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_3-OCOCH=CH_2$, donde $n = 6, 8$ y $m > 3$. (cf. K. G. Marra y T. M. Chapman, *Polym Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1996, vol. 37, pág. 286). En este documento se describió la preparación de los monómeros (con $m > 3$) y la polimerización en solución de los mismos, rindiendo, con un 61 %, unos polímeros cuya repelencia al agua se demostró mediante la determinación de los ángulos de contacto. En el documento citado se indica que los intentos de obtener los correspondientes monómeros con $m = 0, 1, 2, 3$ resultaron totalmente infructuosos. Los inventores de la presente invención creen que esa limitación en el procedimiento de obtención de los monómeros cuando m toma un valor inferior a 4 se debe a que, en la correspondiente reacción entre un derivado lítico (en este caso $Me_3Si-C\equiv C-C\equiv C-Li$) y un yoduro que contiene la cadena perfluoroalquílica (en este caso $I-(CH_2)_m-R_f(n)$), en lugar del ataque nucleófilo deseado, tiene lugar una reacción de trasmetalación (cf. referencia anterior y US 6.153.322).

Existe, pues, interés industrial en disponer de procedimientos alternativos que superen las limitaciones del estado de la técnica, permitiendo la obtención de monómeros análogos a los conocidos, así como la obtención de monómeros nuevos con propiedades diferentes.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Según un aspecto de la presente invención se proporcionan nuevos productos monómeros de fórmula general (I), donde $R_f(n)-$ denota un radical de cadena perfluoroalquílica $F(CF_2)_n-$; n es un número entero 2-20; m es un número entero seleccionado entre 1 y 2; r es un número entero 1-10; y Z se selecciona entre H y metilo.

35



Resultan preferidos los productos (I) donde \underline{n} es 2-12 ; y \underline{r} es 1-4; y resultan especialmente preferidos aquéllos donde \underline{n} es 4-8, y donde \underline{r} se selecciona entre 1 y 2. En una realización particular de la invención, $\underline{r} = 1$; y en otra realización particular $\underline{r} = 2$. En una realización particular de la invención, $Z =$
5 1; y en otra realización particular Z es metilo. En una realización particular de la invención, $\underline{m} = 1$; y en otra realización particular $\underline{m} = 2$.

También es parte de la presente invención proporcionar un procedimiento de obtención para los productos de fórmula (I), según el cual los intermedios
10 alcoholes de fórmula $Rf(n)-(C\equiv C)_m-(CH_2)_r-OH$ (II) se hacen reaccionar en solución (p.ej. de cloruro de metileno) con $Cl-COC(Z)=CH_2$ en presencia de una base, preferiblemente trietilamina.

Otro aspecto de la invención se refiere a la obtención de nuevos intermedios
15 de fórmula $Rf(n)-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_r-OH$ (IIa), útiles para la obtención de los monómeros (Ia), o sea, los productos de fórmula (I) donde \underline{m} es 2, y los demás símbolos tienen el mismo significado. Resultan preferidos los intermedios donde \underline{n} es 2-12; y \underline{r} es 1-10, especialmente 1-2; y resultan especialmente preferidos los intermedios donde \underline{n} es 4-8. En una realización
20 particular, $\underline{r} = 1$; y en otra, $\underline{r} = 2$.

También es parte de la presente invención proporcionar un procedimiento de obtención del intermedio (IIa), según el cual se hace reaccionar en disolución
25 el yoduro $Rf(n)-C\equiv C-I$ con el alcohol $HC\equiv C-(CH_2)_r-OH$, en presencia de yoduro cuproso y diisopropilamina. En una realización preferida del procedimiento, el yoduro $Rf(n)-C\equiv C-I$ se obtiene por tratamiento en un disolvente inerte de $Rf(n)-CH=C(I)-SiMe_3$ con una base fuerte seleccionada entre t-butóxido potásico y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, y posterior
30 reacción con yodo.

Las rutas sintéticas llevadas a cabo para la obtención de los monómeros (I) son diferentes dependiendo de si $\underline{r} = 1$ o bien si $\underline{r} = 2$, aunque existen algunas reacciones comunes para ambas estrategias sintéticas como es la reacción de adición, de eliminación y de esterificación (Esquemas 1 y 2).

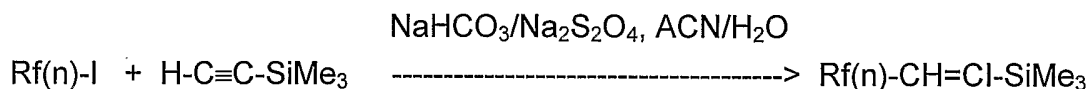
Obtención de los monómeros Rf(n)-C≡C-CH₂OCOC(Z)=CH₂ (Ib)

La preparación de estos monómeros con rendimientos globales comprendidos entre el 30-40% se realiza siguiendo una ruta sintética formada por cuatro etapas (cf. Esquema 1). La reacción de adición (etapa 1) se lleva a cabo siguiendo las suaves condiciones descritas por W-Huang y colaboradores (cf. W. Huang, Y. Zhang, *Chin. J. Chem.*, 1990, 350), mediante las cuales se consigue una adición de la cadena perfluorada sobre sistemas acetilénicos con buenos rendimientos (70-95%), en cortos tiempos de reacción (30-45 min) y sin necesidad de realizar una posterior etapa de purificación de la olefina final.

Esquema 1: Preparación de los productos monómeros (Ib)

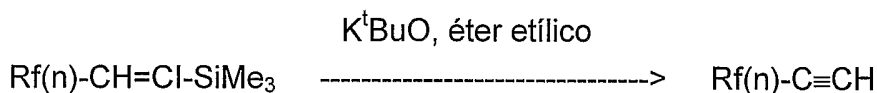
15

Etapa 1: Adición



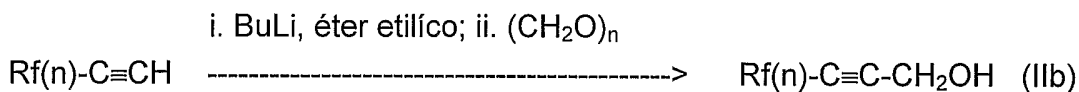
20

Etapa 2: Eliminación

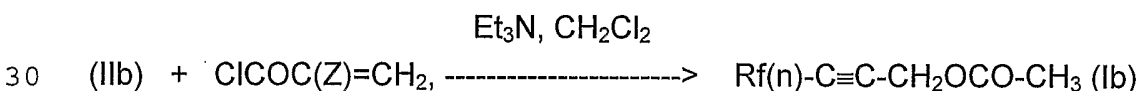


25

Etapa 3: Ataque nucleófilo sobre paraformaldehído



Etapa 4: Esterificación



Esta reacción, cuyo mecanismo se cree que es radicalario, cuenta con numerosas ventajas, como son la simplicidad, el uso de reactivos asequibles, el amplio abanico de productos sobre los cuales se puede aplicar y la regioselectividad. No obstante, la reacción muestra en general una mala

diastereoselectividad, obteniéndose en la mayoría de los ejemplos descritos anteriormente una mezcla de diastereoisómeros E:Z con una relación que puede variar dependiendo de la pareja de reactivos (cf. EP 83. 274 A1; US 4.394.225, US 4.818.734).

5

La reacción de eliminación (etapa 2) también se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento anteriormente descrito en este caso por K. Baum y colaboradores (cf. US 4.347.376). Es sabido que la deshidroyodación de este tipo de olefinas es muy sensible a la base empleada, siendo el K^tButO o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno los mejores reactivos para la optimización de los rendimientos. De esta manera y utilizando la primera de las bases anteriormente citadas, se obtiene el acetileno terminal con rendimientos moderados (50% estimado por CG/EM). Cabe señalar la dificultad en el aislamiento del acetileno terminal mediante destilación, debido a los similares puntos de ebullición que éstos poseen ($n = 6$, p. eb = 95°C/760 mmHg; $n = 8$, p. eb = 147°C/750 mmHg) con algunos siloxanos que se forman en el transcurso de la reacción (Me₃Si-O-SiMe₃ p.eb. = 101°C/760 mmHg y ^tBu-O-SiMe₃ p. eb = 104°C/760 mmHg).

10

15

20

25

Una vez obtenido el acetileno perfluorado, la opción escogida para llegar al alcohol que conduce a los monómeros acrílico y metacrílico, es el ataque nucleófilo del acetiluro, formado por desprotonación con BuLi, con un sistema electrófilo como es el paraformaldehído (etapa 3). Se sigue el mismo procedimiento experimental que el descrito en la literatura para la preparación de algunos carbinoles (cf. P. Moreau, N. Naji, A. Commeyras, *Journal of Fluorine Chemistry*, 1985, 30, 315). La reacción tiene lugar con rendimientos prácticamente cuantitativos y el alcohol deseado se purifica fácilmente mediante una percolación.

30

El último paso de la ruta sintética consiste en una reacción de esterificación usando los cloruros de ácido comerciales correspondientes. El HCl que se desprende en el transcurso de la reacción se neutraliza con Et₃N anhidra. Los rendimientos obtenidos están comprendidos para todos los casos entre el 75-90% independientemente de la longitud de la cadena perfluorada.

35

Obtención de los monómeros $Rf(n)-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-CH_2-OCOC(Z)=CH_2$ (Ia)

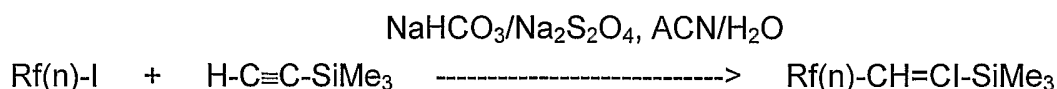
Los rendimientos globales en la preparación de estos monómeros son inferiores a los observados para la anterior familia de compuestos acrílicos y se mueven entre el 20-25%. Su obtención se realiza siguiendo una ruta sintética formada también por cuatro etapas (Esquema 2).

Como se puede observar la preparación de estos monómeros se inicia con la misma reacción de adición (etapa 1) utilizada en la ruta sintética anterior. De nuevo se realiza la deshidroyodación de la olefina obtenida, aunque en este caso va seguida de la adición de yodo elemental, con lo que se produce un ataque nucleófilo del acetiluro de potasio formado con el yodo (etapa 2). Se trata pues de una reacción de eliminación-yodación en un sólo recipiente (en inglés, "one pot"), con rendimientos del orden del 40%. Cabe destacar que en la literatura la preparación de estos compuestos se había conseguido mediante la adición de I_2 a acetilenos terminales y posterior deshidroyodación (cf. P. Moreau, A. Commeyras, *J. Chem., Chem. Commun.*, 1985, 12, 817), o bien mediante reacciones inesperadas per sufren los perfluoroalquilmagnesianos con bromo (cf. G. Santini, M. Le Blanc, J. G. Riess, *J. Organomet. Chem.*, 1975, 102(3), C21-C24).

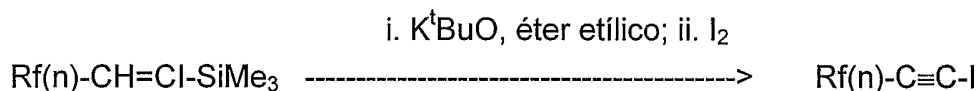
El siguiente paso (etapa 3) consiste en una reacción de acoplamiento sp-sp catalizada con Cu^+ . En la literatura se describen gran número de condiciones de reacción para este tipo de reacciones. La mayoría de ellas consisten en el uso de una sal cuprosa (en cantidades catalíticas) y de una base que tiene como objetivo la neutralización del ácido que se va desprendiendo durante el avance de la reacción, a la vez que ayuda a disolver el derivado cuproso que forma el acetileno terminal. Tras numerosos ensayos, en el Esquema 2 (etapa 3) se indican las mejores condiciones encontradas en la presente invención, obteniéndose el alcohol deseado con un rendimiento, después de una purificación por columna, que oscila entre 80-90%. Es destacable el hecho de que no existe ningún antecedente bibliográfico hasta el momento de acoplamientos de alquinos conteniendo una cadena perfluorada.

Esquema 2: Preparación de monómeros (Ia)

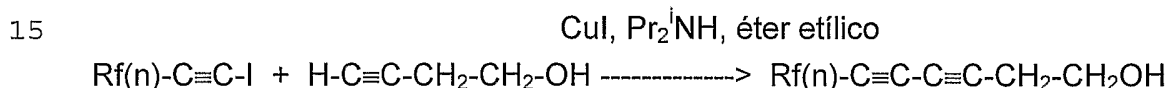
5 Etapa 1: Adición



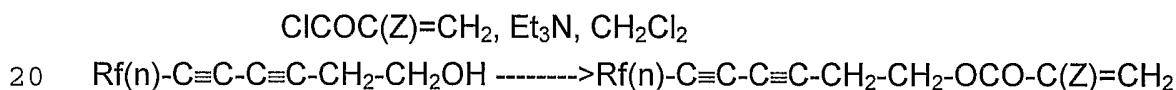
10 Etapa 2: Eliminación + Yodación



Etapa 3: Acoplamiento



Etapa 4: Esterificación



25 Por último, y de la misma manera que se ha descrito anteriormente, se esterifica el alcohol obtenido para formar los correspondientes acrilatos y metacrilatos con rendimientos del 70-80%.

30 Así pues, la presente invención proporciona una nueva familia de monómeros acrílicos perfluorados aptos para la preparación de recubrimientos hidro- y lipofóbicos satisfactorios. El desarrollo de estas nuevas estrategias sintéticas permite llegar a monómeros que, además de poseer una única longitud de cadena alquílica perfluorada, contienen triples enlaces cuyas propiedades (p.ej. su afinidad por los colorantes) han encontrado aplicaciones en el campo textil (cf. US 3.857.821).

35 A partir de la descripción y mediante la práctica de la invención, para el experto en la materia resultarán evidentes objetos adicionales, ventajas y nuevas características de la misma. Los siguientes ejemplos se proporcionan

a modo de ilustración, y no pretenden limitar la invención.

EJEMPLOS

5 Los espectros de RMN se han registrado en un sistema Varian Unity-300 (300 MHz), tomando como referencia interna el TMS para los espectros de ^1H y ^{13}C y el CCl_3F para los espectros de ^{19}F . Aquellos productos que contienen Si se han realizado sin patrón interno. Las muestras se han disuelto en CDCl_3 . Los espectros de IR se han realizado en film sobre pastilla de NaCl
10 con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum-one. Las masas se han determinado por impacto electrónico (IE, 70 e.v.) en un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5973 acoplado a un cromatógrafo de gases HP 6890 Series. Las reacciones han sido monitorizadas por GC/EM, utilizando una columna HP 19091J-433, HP-5, 5% Phenyl Methyl Siloxane (0,25 μm).

15

Ejemplo 1: Preparación de 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-octeno

En un matraz de 100 ml se introducen 28 ml de ACN y 19 ml de agua destilada y se enfría hasta 10-15°C. A continuación se añaden 4 ml (18,5
20 mmol) de 1-yodoperfluorohexano, 2,6 ml (18,5 mmol) de trimetilsililacetileno, 1,865 g (22,2 mmol) de NaHCO_3 y 3,862 g (22,2 mmol) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Se mantiene la mezcla agitándose a 10-15°C. Pasada 1 h, se detiene la agitación y se añade agua destilada al matraz de reacción hasta conseguir disolver todas las sales. Se vierte el contenido del matraz en un embudo de
25 extracción de 500 ml, se extrae el producto con éter etílico (3 x 100 ml) y se lava la fase orgánica con solución saturada de NaCl (2 x 100 ml). Se seca con Na_2SO_4 anh, se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 8,541 g (15,7 mmol, 85%) de un aceite amarillento que con el paso del tiempo toma una coloración rosácea. Se trata de una mezcla de los diastereoisómeros E:Z
30 (1:1) del 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-octeno, identificada por sus espectros de RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 544 (M); 73 (SiMe_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 2963; 2927 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1588 (st $\text{C}=\text{C}$); 1240; 1202; 1146 (st C-F); 847 (st Si-C).

35 Ejemplo 2: Preparación del 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-deceno

Utilizando 1-yodoperfluorooctano como reactivo y siguiendo la receta descrita

en el ejemplo 1, se obtiene el producto deseado con un 79% de rendimiento. Su identificación se realiza por sus espectros de RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 644 (M); 629 (M- CH_3); 73 (SiMe_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 2962, 2905 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1588 (st $\text{C}=\text{C}$); 1243; 1202; 1135 (st C-F); 847 (Si-C).

5

Ejemplo 3: Preparación del 1H-perfluoro-1-octino

En un matraz esférico de 250 ml se introducen 93 ml de éter etílico anh y 6,127 g (54,598 mmol) de $\text{K}^+ \text{Bu}^t\text{O}^-$. Se enfría hasta -20°C y se añaden
10 lentamente 7,634 g (14,0 mmol) de 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-octeno. Finalizada la adición se mantiene el contenido del matraz con agitación durante 1 h a -20°C y a continuación 4 h más a 0°C . Pasado este tiempo se añaden, sobre el matraz a 0°C , 52 ml de solución de HCl 3 N. Se mantiene 30 min en agitación y posteriormente se vierte el contenido del
15 balón en un embudo de extracción. Se extrae la fase etérea que se lava con agua (3 x 100 ml), se seca con Na_2SO_4 anh y se filtra. Para aislar el producto deseado es necesario destilar el crudo, obteniendo el producto deseado impurificado por disolvente y siloxanos formados en la reacción. El rendimiento en 1H-perfluoro-1-octino se ha estimado por GC/EM del 50%. Se
20 ha caracterizado por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 325 (M-F); 169 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$); 69 (CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 2131 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1239; 1206; 1146 (st C-F).

Ejemplo 4: Preparación del 1H-perfluoro-1-decino

25

Para obtener el producto 1H-perfluoro-1-decino se siguen las mismas condiciones experimentales detalladas en el ejemplo 3 pero utilizando 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-deceno. El rendimiento en producto deseado estimado por GC/EM es del 50%. Se ha caracterizado por RMN de ^{19}F , ^1H y
30 ^{13}C . EM (IE): 425 (M-F); 169 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$); 69 (CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 3316 (st $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 2147 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1212; 1200; 1136 (st C-F).

Ejemplo 5: Preparación del 1-yodo-1-perfluorooctino

35 En un matraz esférico de 250 ml se añaden 45 ml de éter anh y 5,879 g (52,4 mmol) de K^tBuO . Se lleva la mezcla a -20°C bajo atmósfera de nitrógeno y se van adicionando poco a poco 3,622 g (6,658 mmol) de 2H-perfluoro-1-

yodo-1-trimetilsilil-1-octeno. Se deja en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a -20°C durante 1 h y a continuación 4 h más a 0°C . Pasado este tiempo, se lleva el matraz de reacción hasta temperatura ambiente y se van añadiendo 3,382 g (13,3 mmol) de I_2 durante 1 h. Se vierte el contenido del matraz en un embudo de extracción que contiene 100 ml de agua destilada y se extrae la fase orgánica, la cual se lava con agua (1 x 100 ml), con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M (2 x 100 ml) y con agua (1 x 100 ml), se seca con Na_2SO_4 anh, se filtra y se evapora a sequedad. El producto se obtiene impurificado con siloxanos derivados de la reacción de eliminación inicial. A partir del GC/EM se estima un rendimiento en 1-yodo-1-perfluorooctino del 43%, que se ha caracterizado por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 470 (M); 201 (M- C_5F_{11}); 69 (CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 2196 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1241; 1200; 1146 (st C-F).

Ejemplo 6: Preparación del 1-yodo-1-perfluorodecino

El 1-yodo-1-perfluorodecino se sintetiza tal y como se describe en el ejemplo 5 pero utilizando como producto de partida el 2H-perfluoro-1-yodo-1-trimetilsilil-1-deceno con un rendimiento del 44% determinado por GC/EM. Este producto se ha caracterizado por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 570 (M); 201 (M- C_7F_{15}); 69 (CF_3)

Ejemplo 7: Preparación del 1H,1H-perfluoro-2-noninol

En un matraz de 10 ml se pesan 100 mg (0,291 mmol) de 1H-perfluoro-1-octino y se disuelven en 1 ml de éter anhidro. Se enfría hasta los -40°C y se añaden gota a gota 300 μl de solución de BuLi 2M (0,600 mmol) en pentano. Acabada la adición se mantiene el contenido del balón con agitación a -40°C durante 2 h, después de las cuales se añaden 10 mg (0,333 mmol) de paraformaldehído y se deja reaccionando a -40°C durante 3 h. Posteriormente se deja calentar hasta temperatura ambiente y se mantiene la agitación durante 16 h más. El contenido del matraz se vierte en un embudo de extracción que contiene 3 ml de éter etílico y 3 ml de agua. Se extrae la fase orgánica y se lava con agua (3 x 3 ml), se seca con Na_2SO_4 anh, se filtra y se evapora a sequedad. El producto 1H,1H-perfluoro-2-noninol se purifica mediante una percolación en SiO_2 (2 cm x 6 cm), eluyendo con hexano:AcOEt (9:1), 108 mg (0,289 mmol, 100%). El producto se ha caracterizado por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 373 (M-H); 55 (M- C_6F_{13}); IR

(film, ν , cm^{-1}): 3345 (st OH); 2966; 2936; 2875 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2265 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1240; 1204; 1147 (st C-F)

Ejemplo 8: Preparación del 1H,1H-perfluoro-2-undecinol

5

De la misma manera que se describe en el ejemplo 7, se preparan 93 mg (0,196 mmol, 97%) del alcohol 1H,1H-perfluoro-2-undecinol partiendo de 90 mg (0,202 mmol) de 1H-perfluoro-1-decino. Se caracteriza por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 473 (M-H); 55 (M- C_8F_{17}); IR (film, ν , cm^{-1}): 3337 (st OH); 2937; 2869 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2263 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1240; 1209; 1148 (st C-F)

10

Ejemplo 9: Preparación del 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-undecadiinol

En un matraz de 50 ml se pesan 3,129 g (6,658 mmol) de 1-yodo-1-perfluorooctino y se disuelven en 12 ml de éter etílico anh. Bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente se añaden 1,0 ml (13,2 mmol) de 3-butín-1-ol y 0,934 ml (6,657 mmol) de Pr^iNH . Finalmente se adicionan 64 mg (0,336 mmol) de CuI. Se mantiene agitándose a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 h. Pasado este tiempo, se filtra el contenido del matraz y la solución etérea se lava con agua (3 x 50 ml), se seca con Na_2SO_4 anh, se filtra y se evapora. El producto se purifica por cromatografía en columna de SiO_2 (2 cm x 19,5 cm), eluyéndose con hexano:AcOEt (8,5:1,5). 2,360 g (5,729 mmol, 86%) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-undecadiinol que se caracteriza por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 412 (M); 382 (M- CH_2OH); 69 (CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 3347 (st OH); 2267; 2176 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1248; 1203; 1147 (st C-F)

15

20

25

Ejemplo 10: Preparación del 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiinol

El alcohol 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiinol se prepara con un rendimiento del 80% siguiendo la metodología detallada en el ejemplo 9 pero utilizando como producto de partida el 1-yodo-1-perfluorodecino. Se caracteriza por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 512 (M); 482 (M- CH_2OH); 69 (CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 3378 (st OH); 2921; 2851 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2267; 2176 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1248; 1212; 1151 (st C-F)

30

35

Ejemplo 11: Preparación del acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo

En un matraz de 500 ml se pesan 4,653 g (12,4 mmol) de 1H,1H-perfluoro-2-noninol y se añaden 2,5 ml (18,0 mmol) de Et₃N anh y 102 ml de CH₂Cl₂ anh.
5 A continuación se lleva la disolución a 0°C y se adicionan lentamente 1,25 ml (15,4 mmol) de cloruro de acrilóilo disueltos en 25 ml de CH₂Cl₂ anh. Acabada la adición se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 3 h bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Pasado este tiempo, se vierte el contenido del matraz en un embudo de extracción y se lava con agua (3 x
10 120 ml). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anh, se filtra y se evapora a sequedad. El crudo se purifica por percolación en SiO₂ (6 cm x 6 cm), eluyendo con hexano:AcOEt (9,5:0,5) 4,612 g (10,8 mmol, 87%) del acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo, el cual se caracteriza por RMN de ¹⁹F, ¹H y ¹³C. EM (IE): 428 (M); 119 (CF₃CF₂CF₂); 69 (CF₃); 55 (COCH=CH₂); IR (film, ν , cm⁻¹): 2958 (st C_{sp3}-H); 2272 (st C≡C); 1744 (st C=O ester); 1637 (st C=C);
15 ν , cm⁻¹): 2958 (st C_{sp3}-H); 2272 (st C≡C); 1744 (st C=O ester); 1637 (st C=C); 1243; 1203; 1147 (st C-F)

Ejemplo 12: Preparación del metacrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo

20 El metacrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo se sintetiza siguiendo lo descrito en el ejemplo 11 con un rendimiento del 79%. En este caso se utiliza el 1H,1H-perfluoro-1-noninol y el cloruro de metacrilóilo. Se caracteriza por RMN de ¹⁹F, ¹H y ¹³C. EM (IE): 442 (M); 119 (CF₃CF₂CF₂); 69 (COC(CH₃)=CH₂ y CF₃); IR (film, ν , cm⁻¹): 2938 (st C_{sp3}-H); 2271 (st C≡C); 1735 (st C=O ester); 1640 (st
25 C=C); 1243; 1204; 1147 (st C-F)

Ejemplo 13: Preparación del acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-undecinilo

30 Siguiendo lo descrito en el ejemplo 11 se obtienen 472 mg (0,894 mmol, 79%) del acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-undecinilo, partiendo de 534 mg (1,127 mmol) del 1H,1H-perfluoro-2-undecinol. El producto final se caracteriza por RMN de ¹⁹F, ¹H y ¹³C. EM (IE): 528 (M); 119 (CF₃CF₂CF₂); 69 (CF₃); 55 (COCH=CH₂); IR (film, ν , cm⁻¹): 2964 (st C_{sp3}-H); 2271 (st C≡C); 1743 (st C=O ester); 1636 (st C=C); 1243; 1212; 1152 (st C-F)

Ejemplo 14: Preparación del metacrilato de 1H,1H-perfluoro-2-undecinilo

5 Siguiendo lo descrito en el ejemplo 11 se obtienen 842 mg (1,554 mmol, 89%) del metacrilato de 1H,1H-perfluoro-2-undecinilo a partir de 827 mg (1,745 mmol) del alcohol 1H,1H-perfluoro-2-undecinol. El producto se caracteriza por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 542 (M); 119 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$); 69 (CF_3 y $\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); IR (film, ν , cm^{-1}): 2965, 2936; 2862 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2271 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1735 (st $\text{C}=\text{O}$ ester); 1640 (st $\text{C}=\text{C}$); 1243; 1215; 1150 (st C-F)

10 Ejemplo 15: Preparación del acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínilo

15 Partiendo de 8,131 g (19,7 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínol se preparan 6,722 g (14,4 mmol, 73%) del acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínilo. Se caracteriza el producto por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 466 (M); 394 (M- $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$); 55 ($\text{COCH}=\text{CH}_2$); IR (film, ν , cm^{-1}): 2965, 2929 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2267; 2177 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1734 (st CO); 1637 (st $\text{C}=\text{C}$); 1241; 1199; 1148 (st C-F)

20 Ejemplo 16: Preparación del metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínilo

25 Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 11 se obtienen 4,197 g (8,744 mmol, 79%) del metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínilo, a partir de 4,534 g (11,0 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-dodecadiínol. Se caracteriza el producto por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 480 (M); 394 (M- $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 69 ($\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y CF_3); IR (film, ν , cm^{-1}): 2966 (st $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 2266; 2177 (st $\text{C}\equiv\text{C}$); 1725 (st CO); 1639 (st $\text{C}=\text{C}$); 1241; 1204; 1148 (st C-F)

30

Ejemplo 17: Preparación del acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínilo

35 De la misma manera que se ha descrito en el ejemplo 11, a partir de 534 mg (1,043 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínol se obtienen 447 mg (0,790 mmol, 76%) del acrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínilo, el cual se caracteriza por RMN de ^{19}F , ^1H y ^{13}C . EM (IE): 566

(M); 494 (M-CH₂=CHCOOH); 55 (COCH=CH₂); IR (film, ν , cm⁻¹): 2967 (st C_{sp3}-H); 2267; 2176 (st C≡C); 1734 (st CO); 1638 (st C=C); 1244; 1199; 1152 (st C-F)

5 Ejemplo 18: Preparación del metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínilo

10 Siguiendo la metodología descrita en el ejemplo 11, se obtienen 2,774 g (4,783 mmol, 72%) del metacrilato de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínilo, a partir de 3,384 g (6,609 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-3,5-tetradecadiínol. Se caracteriza el producto por RMN de ¹⁹F, ¹H y ¹³C. EM (IE): 580 (M); 494 (M-HOCO(CH₃)=CH₂); 69 (COC(CH₃)=CH₂ y CF₃); IR (film, ν , cm⁻¹): 2966; 2934 (st C_{sp3}-H); 2267; 2176 (st C≡C); 1726 (st CO); 1640 (st C=C); 1243; 1215; 1154 (st C-F)

15

Ejemplo 19: Preparación de un copolímero conteniendo el acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo

20 La emulsión acuosa se forma por agitación de :
1,730 g de acrilato de 1H,1H-perfluoro-2-noninilo
0,553 g de monómero acrílico de cadena larga
0,349 g de acrilato de 2-hidroxietil
0,24 g de una solución de óxido de amima
0,16 g de una disolución de nonilfenol oxietilenado
25 0,8 g de dipropilenglicol monometiléter
6,2 g de agua

30 La emulsión se introduce en un reactor provisto de agitación mecánica y se desoxigena mediante el burbujeo de una corriente de nitrógeno durante 20 min. A continuación se calienta hasta los 70°C y se añaden 0,242 g de solución acuosa al 20% del iniciador radicalario dihidrocloruro de azodiisobutiramidina. Se mantiene a 70°C con agitación durante 6 h.

ENSAYOS DE REPELENCIA

35

Tratamiento del tejido

La emulsión de copolímero se ha aplicado sobre dos tipos de tejido; tejidos naturales (algodón con un ligamiento tipo sarga y tipo popelín) tejidos sintéticos (poliester y poliamida).

5 Ambos tipos de tejidos se lavan a una temperatura de baño constante de 80°C durante 20 min. Posteriormente se aclaran, en primer lugar, con agua corriente caliente a 60°C y, en segundo lugar, con agua corriente fría. Por último, se secan en un secador giratorio.

10 La concentración de emulsión de copolímero en el baño de aplicación es mayor para tejidos naturales (15g/l) que para tejidos sintéticos (5g/l), ya que es más difícil obtener buenas puntuaciones de repelencia al agua y al aceite sobre tejidos naturales que sintéticos.

15 El tejido se impregna en el baño de aplicación y se escurre en unos rodillos para eliminar el exceso de baño. Se seca en una estufa a 100°C y, finalmente, se mantiene a 175°C durante 1,5 min.

Repelencia al agua

20 Los ensayos realizados para probar la repelencia al agua siguen una metodología expresada en la normativa Spray-Test: UNE EN 24920. En este ensayo, 250 ml de agua se vierten en forma de ducha y formando un ángulo de 27° sobre el tejido colocado en un aro de 15,2 cm de diámetro. Una vez vertida toda el agua sobre el tejido, se elimina su exceso de la superficie y se
25 da una puntuación, dependiendo del nivel de impregnación. La asignación de estas notas se realiza por comparación con unos estándares publicados. Así por ejemplo, una nota 100 implica que no se produce ninguna penetración de agua sobre el tejido, mientras que un 90 denota que el tejido se moja ligeramente. Cuanto más baja sea la nota, menor será la repelencia al agua
30 que experimenta el tejido.

Además del Spray test, también se realiza otro ensayo de hidrofobicidad, consistente en observar la repelencia que experimenta el tejido con diferentes mezclas agua:isopropanol. Se prueban cinco disoluciones 1, 2, 3, 4 y 5 (tabla
35 I), ordenadas por orden creciente en proporción de isopropanol. De esta manera la disolución 5 es la que tiene mayor tendencia a penetrar en el tejido y, por tanto, una nota 5 denota una mayor hidrofobicidad para el tejido.

Se asigna una determinada puntuación cuando una gota de la disolución se mantiene un mínimo de 20 segundos sin mojar el tejido, es decir sin perder su forma esférica.

5

Tabla I: ensayo de repelencia al agua

nota de repelencia al agua	solución test
1	agua:isopropanol (98:2)
2	agua:isopropanol (95:5)
3	agua:isopropanol (90:10)
4	agua:isopropanol (80:20)
5	agua:isopropanol (70:30)

Repelencia al aceite

10 Los ensayos realizados para probar la repelencia al aceite siguen una metodología expresada en la normativa AATCC 118-83. Estos ensayos consisten en observar la resistencia que experimenta el tejido a ser impregnado por una serie de disoluciones que contienen una serie de hidrocarburos (tabla II).

15

Tabla II: Ensayo de repelencia al aceite

Nota de repelencia al aceite	solución test
1	nujol
2	nujol:n-hexadecano (65:35)
3	n-hexadecano
4	n-tetradecano
5	n-dodecano
6	n-decano

De la misma manera que para el ensayo de hidrofobicidad, se asigna una nota cuando una gota de la solución correspondiente es capaz de mantenerse sin perder su forma esférica sobre el tejido más de 20 segundos.

20 También en este caso, una nota mayor indica una mayor repelencia al aceite.

Notas obtenidas

Estos tres ensayos descritos anteriormente se han realizado sobre el tejido aplicado sin lavar (notas iniciales) y también después de lavar y planchar.

- 5 En la siguientes tablas III y IV, se resume el comportamiento observado para los diferentes tejidos aplicados con el fluoropolímero que contiene el acrilato del 1H,1H-perfluoro-2-nonilino.

- 10 Se puede observar como inicialmente (tabla III), se obtienen unas notas que indican claramente la eficacia del fluoropolímero para dotarle al tejido de las propiedades hidrofóbicas y lipofóbicas deseadas.

- 15 Además de puede comprobar como no sólo como este fluoropolímero propociona al tejido una buena repelencia al agua y al aceite después de ser aplicados, sino como su efecto es parcialmente duradero después de lavar y planchar (tabla IV).

Tabla III: notas para el copolímero antes de lavar

notas iniciales	sarga	popelin	poliester	poliamida
spray test	70	70	70	50
repelencia al agua	5	5	4-5	4-5
repelencia al aceite	3-4	3-4	3-4	3-4

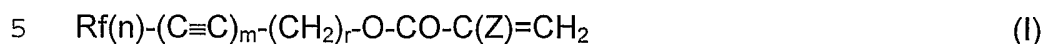
Tabla IV: notas para el copolímero después de lavar

notas despues de lavar	sarga	popelin	poliéster	poliamida
spray test	50	50	50	50
repelencia al agua	5	2-3	2-3	4
repelencia al aceite	2	1-2	1	1-2

- 20 Resumiendo se ha desarrollado una nueva estrategia sintética para la obtención de nuevos monómeros acrílicos con cadena perfluorada con potenciales aplicaciones en la industria. Su copolimerización en emulsión con otros monómeros permite la obtención de copolímeros que proporcionan, a los tejidos sobre los que se aplican, una considerable repelencia tanto al
- 25 agua como al aceite.

REIVINDICACIONES

1. Producto de fórmula general (I)



donde $Rf(n)-$ denota un radical de cadena perfluoroalquílica $F(CF_2)_n-$;

n es un número entero seleccionado desde 2 hasta 20;

m es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

10 r es un número entero seleccionado desde 1 a 10; y

Z se selecciona entre H y metilo.

2. Producto según la reivindicación 1, donde n se selecciona desde 2 a 12 ; y

r se selecciona desde 1 a 4.

15

3. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde n se selecciona desde 4 a 8.

4. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde r se

20

selecciona desde 1 a 2.

5. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde $r = 1$.

6. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde $r = 2$.

25

7. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde Z es H.

8. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde Z es metilo.

30

9. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde $m = 1$.

10. Producto según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde $m = 2$.

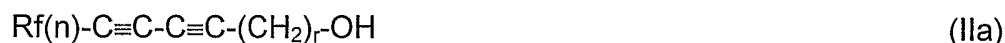
35

11. Procedimiento de obtención del producto de fórmula (I) definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el intermedio alcohol de fórmula (II) se hace reaccionar en solución con $Cl-COC(Z)=CH_2$ en presencia de una base.



12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde la base es trietilamina.

5 13. Intermedio de fórmula general (IIa)



10 para la obtención del producto de fórmula (Ia), que es el producto de fórmula (II) cuando \underline{m} es 2, donde Rf(n) tiene el mismo significado que en la reivindicación 1; \underline{n} es un número entero seleccionado entre 2 y 20; y \underline{r} es un número entero seleccionado entre 1 y 10.

15 14. Intermedio según la reivindicación 13, donde \underline{n} se selecciona entre 2 y 12; y \underline{r} se selecciona entre 1 y 10.

15. Intermedio según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, donde \underline{n} se selecciona entre 4 y 8.

20 16. Intermedio según reivindicación 15, donde \underline{r} se selecciona entre 1 y 2.

17. Intermedio según cualquiera de las reivindicaciones 13-16, donde $\underline{r} = 1$

25 18. Intermedio según cualquiera de las reivindicaciones 13-16, donde $\underline{r} = 2$

19. Procedimiento de obtención del intermedio (IIa) definido en la reivindicación 13, caracterizado porque se hace reaccionar en disolución el yoduro Rf(n)-C≡C-I con el alcohol HC≡C-(CH₂)_r-OH, en presencia de yoduro cuproso y diisopropilamina.

30 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el yoduro Rf(n)-C≡C-I se obtiene por tratamiento en un disolvente inerte de Rf(n)-CH=C(I)-SiMe₃ con una base fuerte seleccionada entre t-butóxido potásico y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, y posterior reacción con yodo.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 03/00566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C 21/22; C07C 69/007, 69/54, 69/653 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA, OEPMPAT, EPODOC, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2002418 A (SOCIETE ATOCHEM) 01.08.1988, The whole document	1-20
A	ES 2055885 T (ELF ATOCHEM S.A.) 01.09.1994 The whole document	1-20
A	US 3655732 A (CHRISTIAN SCRIVER et al) 11.04.1972 The whole document	1-20
A	US 5216097 A (KATHY ALLEWAERT et al) 01.06.1993 The whole document	1-20
A	US 4451682 A (PATRICK CALAS et al) 29.05.1984 The whole document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 FEB 2004 (05.02.04)		Date of mailing of the international search report 20 FEB 2004 (20.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O.		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 03/00566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2002418 A	01.08.1988	FR 2588555 AB	17.04.1987
		CN 86106575 A	22.04.1987
		JP 62093267 A	28.04.1987
		AU 6412386 A	30.04.1987
		EP 223648 AB	27.05.1987
		US 4778915 A	18.10.1988
		KR 9000157 B	23.01.1990
		DE 3667658 D	25.01.1990
		AU 594981 B	22.03.1990
ES 2055885 T	01.09.1994	FR 2653772 AB	03.05.1991
		CA 2028975 A	03.05.1991
		NO 904780 A	06.05.1991
		EP 426530 AB	08.05.1991
		IE 903948 A	08.05.1991
		AU 6579590 A	09.05.1991
		JP 3218349 A	25.09.1991
		KR 9307500 B	12.08.1993
		AT 107668 T	15.07.1994
		DE 69010145 D,T	28.07.1994
US 3655732 A	11.04.1972	US 3773826 A	20.11.1973
		US 3786089 A	15.01.1974
		US 3808251 A	30.04.1974
US 5216097 A	01.06.1993	CA 2106662 A	27.10.1992
		DE 4113634 A	29.10.1992
		WO 9219663 A	12.11.1992
		AU 1990092 A	21.12.1992
		EP 582667 AB	16.02.1994
		JP 6507438 T	25.08.1994
		US 5344956 A	06.09.1994
		DE 69211847 D,T	01.08.1996
AU 671255 B	22.08.1996		
KR 210170 B	15.07.1999		
US 4451682 A	29.05.1984	FR 2518987 AB	01.07.1983
		EP 83274 AB	06.07.1983
		JP 58126822 A	28.07.1983
		BR 8207544 A	25.10.1983
		CA 1186343 A	30.04.1985
		DE 3263313 D	30.05.1985

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 03/00566

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07C 21/22; C07C 69/007, 69/54, 69/653

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CA, OEPMPAT, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES 2002418 A (SOCIETE ATOCHEM) 01.08.1988, Todo el documento.	1-20
A	ES 2055885 T (ELF ATOCHEM S.A.) 01.09.1994 Todo el documento.	1-20
A	US 3655732 A (CHRISTIAN SCRIVER et al) 11.04.1972 Todo el documento.	1-20
A	US 5216097 A (KATHY ALLEWAERT et al) 01.06.1993 Todo el documento.	1-20
A	US 4451682 A (PATRICK CALAS et al) 29.05.1984 Todo el documento.	1-20

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

05 Febrero 2004 (05.02.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

20 FEB 2004 20 02 04

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Colomer Nieves

Nº de teléfono + 34 91 3495542

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 03/00566

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
ES 2002418 A	01.08.1988	FR 2588555 AB	17.04.1987
		CN 86106575 A	22.04.1987
		JP 62093267 A	28.04.1987
		AU 6412386 A	30.04.1987
		EP 223648 AB	27.05.1987
		US 4778915 A	18.10.1988
		KR 9000157 B	23.01.1990
		DE 3667658 D	25.01.1990
		AU 594981 B	22.03.1990
		ES 2055885 T	01.09.1994
CA 2028975 A	03.05.1991		
NO 904780 A	06.05.1991		
EP 426530 AB	08.05.1991		
IE 903948 A	08.05.1991		
AU 6579590 A	09.05.1991		
JP 3218349 A	25.09.1991		
KR 9307500 B	12.08.1993		
AT 107668 T	15.07.1994		
DE 69010145 D,T	28.07.1994		
US 3655732 A	11.04.1972	US 3773826 A	20.11.1973
		US 3786089 A	15.01.1974
		US 3808251 A	30.04.1974
US 5216097 A	01.06.1993	CA 2106662 A	27.10.1992
		DE 4113634 A	29.10.1992
		WO 9219663 A	12.11.1992
		AU 1990092 A	21.12.1992
		EP 582667 AB	16.02.1994
		JP 6507438 T	25.08.1994
		US 5344956 A	06.09.1994
		DE 69211847 D,T	01.08.1996
		AU 671255 B	22.08.1996
KR 210170 B	15.07.1999		
US 4451682 A	29.05.1984	FR 2518987 AB	01.07.1983
		EP 83274 AB	06.07.1983
		JP 58126822 A	28.07.1983
		BR 8207544 A	25.10.1983
		CA 1186343 A	30.04.1985
		DE 3263313 D	30.05.1985