



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 419**

51 Int. Cl.:

C07C 43/178 (2006.01)

C07F 9/09 (2006.01)

C07C 271/20 (2006.01)

C07C 305/04 (2006.01)

C07C 217/28 (2006.01)

C07C 323/12 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C07C 229/12 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **95810424 .2**

86 Fecha de presentación : **22.06.1995**

87 Número de publicación de la solicitud: **0690039**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.1996**

54

Título: **Alcoholes y ácidos poli-perfluoroalquil-sustituídos, y derivados de éstos.**

30

Prioridad: **01.07.1994 US 270083**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73

Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72

Inventor/es: **Haniff, Marlon;**
Falk, Robert Allan;
Deisenroth, Ted y
Mueller, Karl Friedrich

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 270 419 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Alcoholes y ácidos poli-perfluoroalquil-sustituídos, y derivados de éstos.

5 **Antecedentes y trasfondo de la invención**

Los polímeros sustituidos con perfluoroalquilo, poseen unas energías de superficie incluso inferiores a las del politetrafluoroetileno. Es por ello que, éstos, se han venido utilizando durante mucho tiempo, para impartir repelencia al aceite y al agua, en una amplia variedad de sustancias, especialmente, textiles. Adicionalmente, los ésteres de fosfatos de alcoholes perfluoroalquil-sustituídos, se están utilizando como encolados de papel repelentes al aceite y al agua, por ejemplo, en bandejas de papel, en productos de envasado de alimentos. Para tales tipos de aplicaciones, es especialmente importante el hecho de que, el compuesto del encolado del papel, contenga por lo menos 2 grupos R_F , en donde, R_F es un grupo perfluoroalquilo. Cuando, para esterificar el ácido fosfórico, se utilizan mono- R_F -alcoholes, sólo los diésteres, son repelentes activos del aceite y del agua; el monoéster, es demasiado soluble en agua e, incluso si se retiene en la fibra de celulosa, reduce la repelencia al agua y, el triéster, no es sustantivo. La fabricación de diésteres con un alto rendimiento productivo, es no obstante muy difícil en la práctica; se producen siempre cantidades substanciales de mono- y triésteres, como productos secundarios.

Los mono-alcoholes fluorados típicos, son los perfluoroalquil-alcoholes, tales como el 3-perfluoro-alquilpropeno-2-ol. Véase J. Fluorine Chem., 20(3), 313 - 27 (1982), las patentes alemanas DE 23 33 935 (1974) y DE 22 55 672 (1973) y la patente francesa FR 1 473 451 (1967). Tales tipos de alcoholes monofuncionales, si bien son apropiados para la preparación de R_F -polímeros acrílicos y metacrílicos, repelentes del aceite y del agua, éstos son no obstante menos apropiados para la preparación de ésteres repelentes del aceite y del agua, por las razones expuestas anteriormente, arriba. Del mismo modo, es también posible el proceder a preparar ácido sulfúrico repelente del aceite y del agua, a partir de R_F -monoalcoholes, debido al hecho de que, tales tipos de ésteres, son tensioactivos aniónicos, muy solubles en agua. Para la preparación de poliuretanos repelentes del aceite y del agua, es especialmente importante el que, el diol, contenga más de un grupo R_F .

La utilización de R_F -alcoholes, hace posible el preparar encolados de papel de monoésteres de fosfatos o sulfatos repelentes del aceite y del agua, debido al hecho de que, incluso un monoéster, contiene dos grupos R_F -dioles. Ciertos di- R_F -dioles, se describen en las patentes estadounidenses U.S. n° 3.935.277 y 4.946.992. Tales tipos de patentes, describen la síntesis de R_F -alcoholes y dioles, mediante la reacción de R_F -etilentiol con alcoholes y dioles halogenados.

Los poliuretanos de di- R_F -dioles, se describen en las patentes estadounidenses U.S. n°s 3.968.066, 4.046.944, 4.054.592 y 4.098.742. Los ésteres de fosfatos, se describen en las patentes estadounidenses U.S. n°s 5.091.550 y 5.132.445. A pesar de que los di- R_F -fosfatos muestran unas excelentes prestaciones técnicas, su síntesis, involucra muchas etapas e intermediarios costosos. Compuestos similares producidos por una vía de síntesis más sencilla y que, preferiblemente, carezcan de la unión de tioéster térmicamente inestable, serían altamente deseables.

Se ha descubierto ahora que, los mono- y dialcoholes di-, tri- y oligo-perfluoroalquil-sustituídos que cumplen con estos requerimientos, pueden prepararse con altos rendimientos productivos, a partir de yoduros de perfluoroalquilo y de di-, tri- o polialil-alcoholes o ácidos. Estos compuestos, no se han descrito previamente. Éstos son de utilidad por sí mismos, o como intermediarios, para fabricar productos finales los cuales imparten una excelente repelencia al aceite y al agua, en textiles, papel, piel, madera y otras substratos.

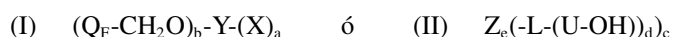
Los polioles perfluoroalquil-sustituídos derivados de azúcares, se han sintetizado anteriormente, a saber, a partir de xilitol, galactosa y glucosa; véase, a dicho efecto, Bull Soc. Chim. Fr. 872-8 (1989). J. Med. Chem., 33 (4) 1262 (1990) y la patente estadounidense U.S. n° 4.985.550. Tales tipos de polioles, con una funcionalidad hidroxilo, o tres, o más, no son apropiados para la preparación de composiciones de polímeros lineales, puesto que, probablemente, acontecerá reticulación.

Revelación detallada

La invención, describe mono- y dialcoholes di-, tri- y oligoperfluoroalquil-sustituídos, mono- y diácidos, y derivados de éstos, y procedimientos para fabricarlos. Otros aspectos de la invención, se refieren a la reacción de productos de oligoperfluoroalquil-alcoholes, con isocianatos, epóxidos, ácidos, cloruros de ácidos y anhídridos.

Otro aspecto de esta invención, se refiere a un substrato que contiene de un 0,01 a un 10%, en peso, de una composición que contiene organofluor, proporcionándose, por lo menos una parte del citado flúor, por una o más unidades derivadas de un alcohol, ácido o derivados de éstos, perfluoroalquil-sustituídos.

Los nuevos oligoperfluoroalquil-alcoholes y ácidos, corresponden a las fórmulas



65 en donde,

Q_F , es Q_{F2} ,

ES 2 270 419 T3

Q_{F2} , es $R_FCH=CH-$, y

R_F , es un radical orgánico alquilo o alquenido, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F , idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F ,

Y , es un grupo de enlace, trivalente o tetravalente, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre $-O-$, $-S-$, $-N<$, $-NR_1-$, $-CO-$, $-CONR_1-$, $-NHCOO-$, $-CON<$, CO_2 , $-CO_2C-$, $-O_2CO-$ y $-SO_2-$, en los cuales

R_1 , es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , di-alquilamino C_1-C_2 , alquileo C_2-C_6 , hidroxialquileo C_1-C_5 , alquilo C_1-C_5 ó hidroxialquileo C_1-C_5 , el cual se encuentra sustituido por piridilo, piperidilo o ciclohexilo,

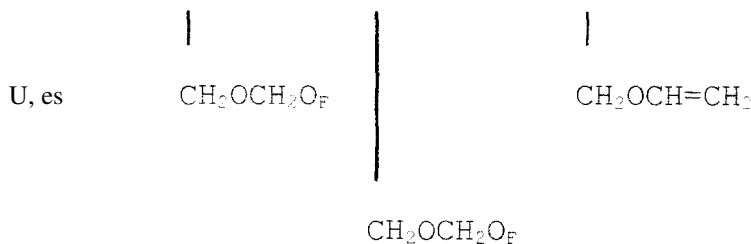
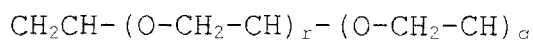
X , es OH , $O-CH_2-COOH$, ó $COOH$,

a, es 1 ó 2

b, es 2 ó 3,

L , es O , S , ó NR' ,

R' , es hidroxcarbilo C_1-C_{20} , hidroxialquileo C_2-C_5 , carboximetileno ó $U-OH$,



Z , es H ó un grupo orgánico mono-, di-, tri- o tetravalente, de 1 - 40 átomos de carbono, los cuales pueden encontrarse interrumpidos por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre $-O-$, $-S-$, $-N<$, $-NR_1-$, $-CO-$, $-CONR_1-$, $-NHCOO-$, $-CON<$, CO_2 , $-CO_2C-$, $-O_2CO-$ y $-SO_2-$, y pueden encontrarse sustituidos por hidroxilo, carboxilo, carboxialquilo, o sulfonato, cuando L es S ó NR' ,

r y q son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, de 0 a 10,

c , es de 1 a 4,

d , es de 1 a 3, con la condición de que, cuando c y d , son ambas 1, Z , es monovalente y $r > 0$, y

e , es 0 ó 1, con la condición de que, cuando e es 0, d es 2 y L , es S ó NR' .

Los grupos alquilo y alquileo, abarcados por Y , Z , R_1 y R' , pueden ser lineales, ramificados o carbocíclicos, incluyendo fenileno. El término hidrocarbilo, incluye a alquilo, alquenido, arilo y alcarilo.

Se prefieren los compuestos de las fórmulas (I) y (II), en donde,

Q_F , es Q_{F2} y,

R_F , es insaturado, contiene 6 - 18 átomos de carbono, se encuentra completamente fluorado y contiene por lo menos un grupo terminal perfluorometilo.

De la forma mayormente preferible, R_F , es una cadena de carbono, lineal, completamente fluorada, con 6 a 14 átomos de carbono.

Los compuestos preferidos de la fórmula (I), son aquellos en donde,

Y , es un grupo de enlace, trivalente o tetravalente, con 2 a 10 átomos de carbono.

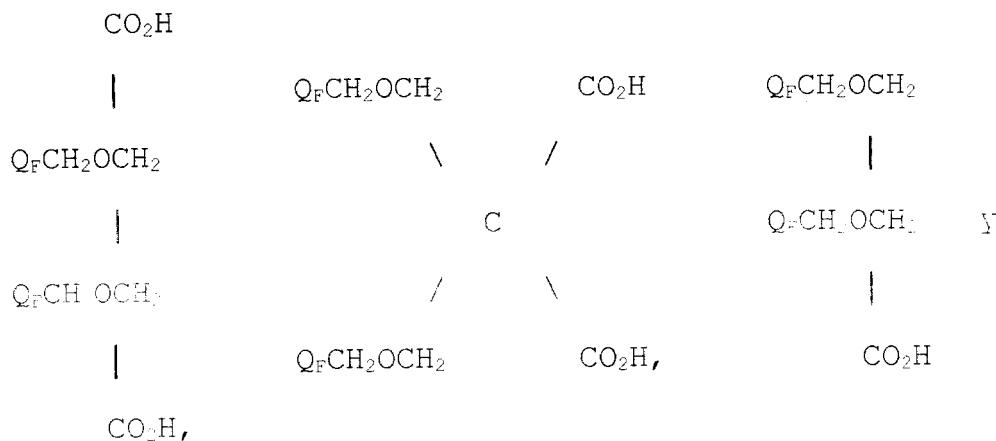
ES 2 270 419 T3

Los alcoholes preferidos de la fórmula (I) (X =OH), de esta invención, son,

$(Q_{F_2}CH_2OCH_2)_2-CHOH$, $(Q_{F_2}CH_2OCH_2)_2C(CH_2OH)_2$, $(Q_{F_2}CH_2OCH_2)_3C-CH_2OH$ y $(Q_{F_2}CH_2OCH_2)_2C(CH_2H_5)CH_2OH$.

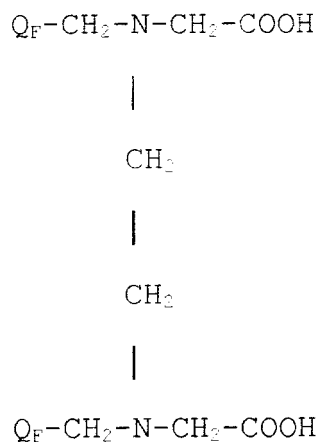
Se prefieren los dos últimos.

Los ejemplos típicos de ácidos de la fórmula (I) (X = COOH) de esta invención, incluyen



$H_3C-C(COOH)(CH_2OCH_2Q_F)_2$.

Se utilizan también los aminoácidos obtenidos mediante la reacción de mono o diaminoácidos con cloruro de alilo o bromuro de alilo, por ejemplo, el compuesto de la fórmula



en donde,

Q_F , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba, la cual se obtiene mediante la reacción del ácido etilendia-cético (EDDA) con un cloruro de alilo.

Los compuestos preferidos de la fórmula (II), son aquéllos en donde,

Q_F , es Q_{F_2} y

R_F , se encuentra saturada, contiene 6 - 18 átomos de carbono, se encuentra completamente fluorada y contiene por lo menos un grupo prefluorometilo terminal,

r, es igual o mayor que q, y la suma de r más q, es de 0 a 10.

De la forma más preferible,

R_F , es una cadena de carbono, lineal, completamente fluorada, de 6 a 14 átomos de carbono.

ES 2 270 419 T3

r, es igual o mayor que q, y q es de 0 a 5 y

q, es de 0 a 3.

5 En una forma preferida de presentación, L es O, c y d son 1, y Z es fenilo, carboxifenilo, p-n-alquilfenileno C₁-C₁₀, un radical alquilo o alquenilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁- y puede encontrarse sustituido por uno o más grupos carboxilo, o es hidroxil-alquenilo C₂-C₅, tal como el residuo mono-radical (menos 1 grupo OH) de etanol, propanol, butanol, isopropanol, decanol, 10,11-undecanol, etilenglicol, N,N-dimetilaminopropanol, ácido p-hidroxibenzóico, fenol ó p-octilfenol.

10 En otra forma preferida de presentación, L es O, c es 2, d es 1, y Z es 1-4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁- y sustituido por uno o dos grupos carboxilo. Los ejemplos típicos de Z, son residuos de radicales de glicoles o polioles (menos 2 grupos OH), tales como aquéllos de etilenglicol, propilenglicol, hexilenglicol, polioxi-etilenglicoles, a saber, -(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂, en donde, n es
15 2 - 20, hidroquinona, glicerol, trimetilolpropano, éster metílico del ácido 2,2-bishidroximetilpropiónico, N-metil-dietanolamina, trietanolamina, 3-(diethylamino)-1,2-propanodiol y de aminas primarias o bis-secundarias alcoxiladas o polialcoxiladas, prefiriéndose -CH₂CH₂- y CH₃N(CH₂CH₂)₂.

20 En otras formas preferidas de presentación, L es O, c es 3, d es 1 y Z es un radical alquileo trivalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-.

Son ejemplos típicos, el residuo tri-radical de un polioliol (menos 3 grupos OH), tales como CH₃CH₂C(CH₂-)₃ (procedentes del trimetilolpropano) ó CH(CH₂-)₂ (procedentes de glicerol), y alminoalcoholes alcoxilados y polialcoxilados.

25 En otra forma preferida de presentación, L es O, c es 4, d es 1, y Z, es un residuo tetravalente de un polioliol (menos 4 grupos OH), tales como pentaeritritol, a saber, C(CH₂-)₄, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)etilendiamina o diaminas di-primarias polialcoxiladas.

30 En otra forma preferida de presentación, L es S, d es 2 y Z es, o bien ya sea un enlace directo, si f es 1, ó e, es 0.

En otra forma preferida de presentación, L es S, d y c son 1 y, Z, es un radical alquilo, monovalente, lineal o ramificado, con 1 - 20 átomos de carbono, hidroxil-alquileo C₂-C₅-alquileo, carboxil-alquileo C₂-C₄ ó CH(COOH)CH₂COOH, prefiriéndose -CH₂CHOHCH₂OH, -CH₂CH₂COOH y -CH(COOH)CH₂-COOH.

35 En otra forma preferida de presentación, L es S, d es 1, c es 2, y Z, es un radical alquileo C₂-C₂₀ divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O- ó NR₁-.

Los alcoholes de la fórmula (II) de la presente invención, incluyen también a aquéllos radicales, en donde,

40 L, es NR',

R', es U-OH, alquilo C₁-C₅ ó carboximetileno,

c, d y e, son cada una de ellas, 1 y

45 Z, es monovalente.

Cuando

50 L es NR', en la cual,

R' es U-OH,

55 Z, es preferiblemente un radical alquilo monovalente, con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, ó un radical fenilo, radicales éstos los cuales pueden encontrarse sustituidos por grupos hidroxil, carboxil o sulfonato. Z es, de la forma mayormente preferible, el residuo radical (menos 1 NH₂), de butilamina, aminoetanol, 1,1-dihidroximetilamino-propano, tris(hidroximetil)aminometano, glucamina, ácido p-aminobenzoico, beta-alanina ó HOOC-CH(NH₂)-A, en donde, A, es el residuo radical de un α-aminoácido, tal como glicina, alanina, ácido aspártico, ácido glutámico o taurina.

60 Los alcoholes de la fórmula (II) en donde,

L, es NR',

65 R', es U-OH,

Z, es HOOC-CH₂-CH₂-, HOOC-CH₂-, HOOC-CH(CH₃)-, -CH₂CH₂SO₃H, -CH(COOH)-(CH₂)₁₋₂COOH, -C(C₂H₅)(CH₂OH)₂ y (CH₃)₂N(CH₂)₃-,

ES 2 270 419 T3

son los que se prefieren especialmente.

Cuando

5 L, es NR',

R', es alquilo C₁-C₅ o carboximetileno,

10 Z, es de una forma preferible, el residuo radical (menos 1 NHR₁), de una amina secundaria, tal como dietilanolamina, dibutilamina, N-metiltaurina ó sarcosina.

En otras formas de presentación,

15 L, es NR'

c, es de 2 a 4,

d, es 2 y

20 R', es U-OH ó

d, es 1 y

25 R', es alquilo con 1-5 átomos de carbono o un grupo carboximetileno y,

Z, es un radical alquileo divalente con 2 a 12 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁, y sustituido por grupos hidroxilo, carboxi o sulfonato.

30 Los ejemplos típicos de Z, son los residuos di-radicales (menos 2 grupos NH₂ ó NHR₁) de aminas di-primarias, aminas di-secundarias o aminas primarias-secundarias, tales como aquéllas de 1-3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-hidroxiopropano, 2-(2-aminoetilamino)-etanol, N,N'-bis(2-hidroxietil)-etilen-diamina, ácido etilendiamino-diacético, y lisina, prefiriéndose la N,N'-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina y el ácido etilendiamino-acético.

Los alcoholes preferidos de la fórmula (II) de la presente invención, incluyen,

35 $(Q_{F2}CH_2OCH_2CH(OH)CH_2)_2N-C(CH_2OH)_2C_2H_5$, $(Q_{F2}CH_2OCH_2CH(OH)CH_2)_2S$, $(Q_{F2}CH_2OCH_2CH(OCH_2-CH_2OH)CH_2)_2S$ y $(Q_{F2}CH_2OCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OCH_2QF_2)$.

40 Los alcoholes y dioles de la presente invención, pueden utilizarse para realizar una variedad de productos tales como ésteres, éter-alcoholes, carbonatos, ácidos carboxílicos, fosfatos, sulfatos y uretanos, los cuales son otros objetos de la presente invención. Se prefieren los derivados de alcoholes y dioles, en donde, Q_F es Q_{F2}.

Entre los ésteres preferidos, se encuentran aquéllos de la fórmula

45 (Ia) $(Q_{F2}-CH_2O)_b-Y-(O_2CR_3)_a$ y (IIa) $Z(-L-(U-O_2C-R_3)_d)_c$

en donde,

50 Q_{F2}, Y, a, b, Z, L, U, d y c, son tal y como se ha definido anteriormente, arriba y

R₃, es H ó hidrocarbilo C₁-C₂₀, el cual puede encontrarse sustituido por uno o varios grupos hidroxilo, tiol, o carboxilo.

55 Los ejemplos típicos de -O₂C-R₃, incluyen a los radicales de los ácidos acético, benzóico, hidroxibenzoico, tereftálico, pftálico, acrílico, metacrílico, cítrico, maléico, fumárico, itacónico, malónico, succínico, tioacético, tiopropiónico, y tiosuccínico. Los polímeros de adición, pueden ser derivados de acrilatos, metacrilatos o fumaratos.

Los ésteres preferidos de la fórmula (Ia), son los acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, succinatos y orto- y tereftalato de los alcoholes de las fórmulas

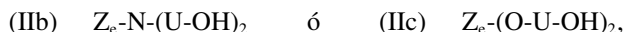
60 $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2CHOH$, $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2C(CH_2OH)_2$,
 $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_3C-CH_2OH$ y $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$,

65 en donde,

Q_{F2}, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

ES 2 270 419 T3

Se prefieren también, los acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, succinatos, y orto- y tereftalatos de dioles de las fórmulas



en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

q, es de 0 a 3, cuando e es 1,

Z, es un radical hidrocarbilo monovalente, con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S- ó -NR₁-, y puede encontrarse sustituido por grupos hidroxilo o carboxilo, o cuando

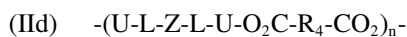
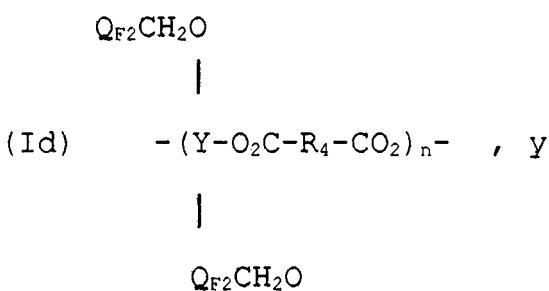
e, es 2,

Z, es un 1-4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁- en donde,

R₁, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

De la forma más preferible, Z es un radical alquilo monovalente, con 1 - 18 átomos de carbono ó es -CH₂CH₂-.

Son también de utilidad los poliésteres de la fórmula



en donde,

Y, es grupo de enlace, orgánico, tetravalente, con 2 a 20 átomos de carbono,

Z, es un residuo radical divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S- ó 1,4-fenileno, y sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo,

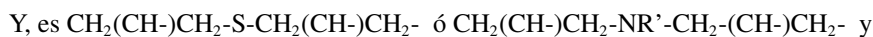
n, es un número entero de 2 a 100, de una forma preferible, de 3 a 10,

Q_{F2}, U y L, son tal y como se ha definido anteriormente, arriba, y

R₄, es el residuo radical divalente de una ácido dicarboxílico de la fórmula HOOC-R₄-COOH.

R₄ es, de una forma preferible, un enlace directo, un alquileo de 1 - 16 átomos de carbono, un arileno de 6 a 14 átomos de carbono, o un alcarileno de 7 a 18 átomos de carbono. Tales tipos de ácidos, incluyen a los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebáico, brasílico, octadecanodióico, dímero, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 4,4'-díciclohexil-1,1'-dicarboxílico, ftálico, isoftálico, tereftálico, metilftálico, difenil-2,2'-dicarboxílico, difenil-4,4'-dicarboxílico, 1,4-naftalenodicarboxílico, difenilmetan-2,2'-dicarboxílico, difenilmetan-3,3'-dicarboxílico, difenilmetan-4,4'-dicarboxílico, y por el estilo. Son también de utilidad, los compuestos en donde, R₄, se encuentra sustituida por uno o dos grupos carboxi, y se deriva, por ejemplo, del anhídrido piromellítico o el anhídrido del ácido benceno-tetracarboxílico.

Se prefieren especialmente los poliésteres de la fórmula (Id), en donde,



R₄, es -CH=CH-, -(CH₂)₂₋₈ ó 1,3 ó 1,4-fenileno, y poliésteres de la fórmula (IId), en donde,

ES 2 270 419 T3

L, es O,

R₄, es -CH=CH-, -(CH₂)₂₋₈ ó fenileno, y

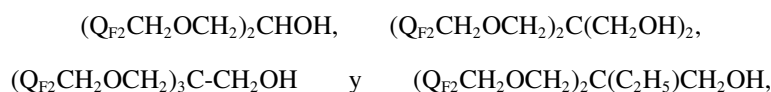
5 Z, es un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, o grupos -NR₁-, y, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5, y

10 q, es de 0 a 3.

Los fosfatos de utilidad, son los mono- ó difosfatos y bis-monofosfatos de alcoholes y polioles de las fórmulas (I) y (II).

15 Los monofosfatos de alcoholes y de polioles preferidos, de la fórmula (I), son aquéllos procedentes de alcoholes y dioles de las fórmulas



20

en donde,

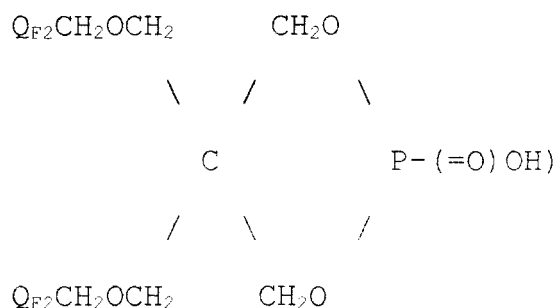
Q_{F2}, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

25

Se prefieren especialmente los fosfatos de los alcoholes y polioles de la fórmula (I), en donde,

Y, es -CH₂(CH-)CH₂-S-CH₂(CH-)CH₂- ó CH₂(CH-)CH₂-NR'CH₂(CH-)CH₂, así como los fosfatos de la fórmula

30



35

40

en donde,

45

Q_{F2}, es tal y como se define anteriormente, arriba.

Se prefieren, también, los monofosfatos de dioles de la fórmula (II), en donde, en la definición de U,

50

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5, y

q, es de 0 a 3.

Se prefieren, también, los monofosfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

55

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es O y

60

Z, es fenilo, p-n-alquilfenilo C₁-C₁₀, un radical alquilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, ó es hidroxi-alquileo C₂-C₅.

Se prefieren, también, los monofosfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

65

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es O y

ES 2 270 419 T3

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

5 q, es de 0 a 3.

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

10

L, es O y

Z, es fenilo, p-n-alquilfenilo C₁-C₁₀, un radical alquilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, ó es hidroxi-alquileo C₂-C₅.

15

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

20

L, es O y

Z, es 1,4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-.

25

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es O y

30

Z, es un radical alquileo trivalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó -NR₁-.

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

35

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es S y

40

Z, es un enlace directo o un radical alquileo C₂-C₂₀ divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó -NR₁-.

Se prefieren, también, los monosulfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

45

L, es NR' y

R', es U-OH y

50

Z, es un radical alquileo divalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, y sustituido por grupos hidroxi o carboxi.

Los monosulfatos mayormente preferidos de dioles de la fórmula (II), son aquéllos en donde,

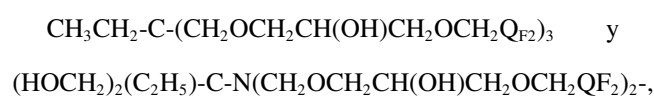
55

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es O y

Z, es -CH₂-CH₂-, y aquéllos de las fórmulas

60

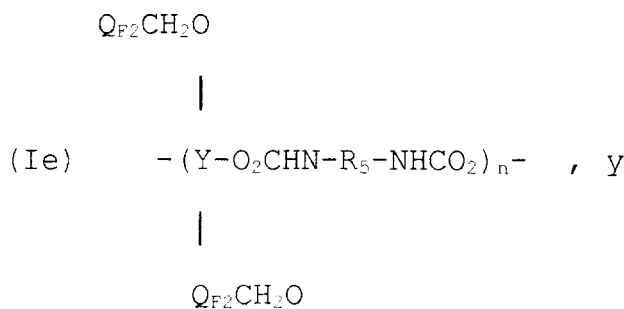


65 en donde,

Q_{F2}, es tal y como se define anteriormente, arriba.

ES 2 270 419 T3

Los poliuretanos de utilidad, consisten o contienen unidades de las fórmulas



en donde,

Y, U, y L, son tal y como se han definido anteriormente, arriba,

Z, es un radical divalente tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

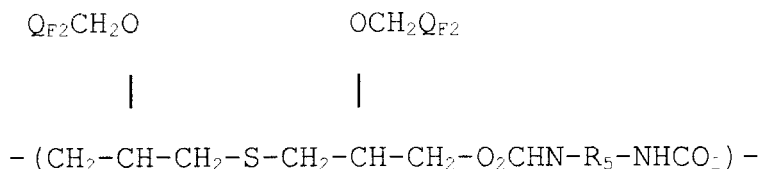
R₅, es el residuo di-radical de un diisocianato de la fórmula OCN-R₅-NCO.

Los diisocianatos aromáticos de la fórmula OCN-R₅-NCO, incluyen al toluendiisocianato (TDI) (todos los isómeros), 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), tolidindiisocianato, dianisidindiisocianato, m-xilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilen-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bisfenilen-diisocianato, 4,4'-bis(2-metilisocianatofenil)metano, 4,4'-bisfenilendiisocianato, 4,4'bis(2-metoxiisocianatofenilmetno, 1-nitrofenil-3,5-diisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-dibencilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,2'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,2'-dicloro-5,5'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,2-naftalendiisocianato, 4-cloro-1,2-nafatelendiisocianato, 4-metil-1,2-naftalendiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 1,6-naftalendiisocianato, 1,7-naftalendiisocianato, 1,8-naftalendiisocianato, 4-cloro-1,8-naftalendiisocianato, 2,3-naftalendiisocianato, 2,7-naftalendiisocianato, 1,8-dinitro-2,7-naftalendiisocianato, 1-metil-2,4-naftalendiisocianato, 1-metil-5,7-naftalen-diisocianato, 6-metil-1,3-naftalendiisocianato y 7-metil-1,3-naftalendiisocianato.

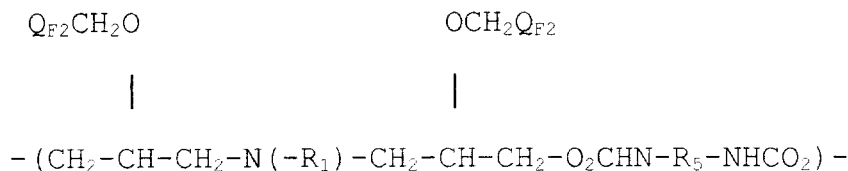
Los poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos de utilidad, incluyen al 1,2-etandiisocianato, 1,3-propandiisocianato, 1,4-butanodiisocianato, 2-cloropropan-1,3-diisocianato, pentametilediisocianato, propilen-1,2-diisocianato, 1,8-octan-diisocianato, 1,10-decandiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, 1,16-hexadecandiisocianato y otros diisocianatos alifáticos tales como los 1,3- y 1,4-ciclohexandiisocianato.

Adicionalmente, se prefieren particularmente los siguientes diisocianatos, debido al hecho de que, las composiciones de uretanos fabricadas a partir de éstos, tienden a ser no amarilleanes: 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato (TMDI), diisocianato derivado de ácido dímero (DDI), obtenido a partir de ácidos grasos dimerizados, tales como el ácido linoléico, 4,4'-dicitclohexametildiisocianato (MDI hidrogenado), isoforondiisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexildiisocianato, lisina-metilésterdiisocianato (LDIM), bis(2-isocianatoetil)fumarato (FDI), bis(2-isocianatoetil)carbonato y m-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI).

Se prefieren los poliuretanos de un peso molecular de 3.000 a 30.000, de la fórmula (Ie), y que contienen unidades repetitivas de las fórmulas



y / o



ES 2 270 419 T3

en donde,

R_1 , es alquilo C_1-C_5 ,

5 R_5 , es el residuo di-radical de isoforondiisocianato, 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiisocianato ó 1,6-hexa-metilendiisocianato y

Q_{F2} , es tal y como se ha definido anteriormente, arriba.

10 Se prefieren, también, los poliuretanos de un peso molecular de 3.000 a 30.000 y que contienen unidades repetitivas de la fórmula (Ile), en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q y es de 0 a 5,

15 q, es de 0 a 3,

U, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

L, es O,

20 Z, es $-CH_2-CH_2-$ y

R_5 , es el residuo di-radical de isoforondiisocianato, 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiisocianato ó 1,6-hexa-metilendiisocianato y

25 Se prefieren, también, los poliuretanos de un peso molecular de 3.000 a 30.000 y que contienen unidades repetitivas de la fórmula (Ile), en donde,

U, es tal y como se ha definido anteriormente, arriba,

30 L, es S y

Z, es un enlace directo.

35 Se prefieren, también, especialmente, los poliuretanos de un peso molecular de 3.000 a 30.000 y que contienen unidades repetitivas de la fórmula (Ile), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

40 L, es NR' y

R' , es alquilo C_1-C_5 y

Z, es un radical alquileo C_1-C_{12} divalente.

45 Se prefieren, también, especialmente, los poliuretanos de un peso molecular de 3.000 a 30.000 y que contienen unidades repetitivas de la fórmula (Ile), en donde,

U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

50 L, es NR' y

R' , es U-OH y

55 Z, es un radical monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos $-NR_1-$.

60 Pertenece también al ámbito de la presente invención, el hacer reaccionar adicionalmente estos poliuretanos con diisocianatos y poliisocianatos, o incorporar los nuevos R_F -dioles en sistemas de resinas de poliuretano, con objeto de realizar poliuretanos reticulados, tales como recubrimientos o espumas, tal y como se conoce por parte de aquellas personas expertas en el arte especializado de la técnica de la química de los poliuretanos.

Son también de utilidad, los éteres derivados de la fórmula

65 (If) $(Q_{F2}CH_2O)_b-Y-(O-CH_2CH(OH)R_6)_a$,

en donde,

ES 2 270 419 T3

R₆, es hidrógeno, un radical hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, o un radical de óxido de polietileno $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_u\text{-R}_7$,

R₇, es OH ó $(\text{QF}_2\text{CH}_2)_b\text{-Y-O-CH}_2\text{CH(OH)}$,

u, es un número entero de 2 a 50 y

QF₂, Y, a y b, son tal y como se definen anteriormente, arriba.

Son especialmente de utilidad, los ácidos de éteres, de la fórmula (I), en donde,

X, es O-CH₂-COOH y

Q, es QF₂, y

QF₂, Y, y b, son tal y como se definen anteriormente, arriba.

Se entenderá el hecho de que, un grupo R_F, representa usualmente una mezcla de porciones perfluoroalquilo. Cuando el grupo R_F se identifica como teniendo un cierto número de átomos de carbono, el citado grupo R_F, contiene también usualmente, de una forma concomitante, una pequeña fracción de grupos perfluoroalquilo con pocos átomos de carbono y una pequeña fracción de grupos perfluoroalquilo con más átomos de carbono. Comúnmente, la porción perfluoroalquilo, es una mezcla de los grupos C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅, y C₁₄F₂₉.

Los nuevos R_F-alcoholes de la presente invención, se obtienen mediante la reacción de un yoduro de perfluoroalquilo con un aliloxi-alcohol, para proporcionar, en primer lugar, un compuesto de yoduro, seguido de la deshidrogenación del yoduro con una base, para proporcionar un alcohol insaturado con Q_F = QF₂. Los aliloxialcoholes comerciales de utilidad, son el pentaeritritol-di- y tri-alil-éter y el trimetilolpropan-dialféter. Otros alcoholes pueden sintetizarse del siguiente modo: polalil-éteres, mediante la reacción de trioles, tetraoles y polioles, en general, con alilglicidil-éter; glicerol-1,3-dialiléter, mediante la reacción de cantidades equimolares de alil-alcohol y alilglicidil-éter; dialilalcoholes o dioles, mediante la reacción de alil-cloroformiato con diaminoalcoholes o dioles; dialildioles que contienen grupos tioéter o grupos terciarios amino, mediante la reacción de dos moles de alilglicidil-éter, con un mol de sulfuro sódico o un ditiol orgánico, o con una amina primaria o di-secundaria, tal y como se muestra en los ejemplos.

De una forma similar, los nuevos R_F-ácidos, pueden prepararse mediante la reacción de un yoduro de perfluoroalquilo y un aliloxi-ácido, o sus ésteres, para proporcionar un compuesto yoduro, seguido de deshidrogenación con una base y, si el producto es un éster, hidrólisis al ácido libre. Los aliloxi-ácidos de utilidad, pueden prepararse de una forma ventajosa a partir de un alil-glicidil-éter y mono- ó diaminoácidos, mercaptoácidos e hidroxiaácidos, o a partir de cloruro o bromuro de alilo, mediante la reacción con éster-alcoholes, seguido por hidrólisis de un grupo éster. Es también de utilidad, el dialil-diácido obtenido mediante la reacción de cloruro de alilo o un bromuro de alilo con el ácido etilendiamino-diacético.

Los compuestos de la fórmula (II), pueden obtenerse mediante la reacción de 2 - 20 moles de alil-glicidil-éter, con un compuesto que tiene 1 - 4 hidrógenos activos, tales como un alcohol, diol, triol, tetraol o un compuesto de la fórmula Z(-OH)₁₋₄; un tiol, ditiol, o un compuesto de la fórmula Z(-SH)₁₋₂; una amina secundaria, una amina di-secundaria, o un compuesto de la fórmula Z(-NR₁)₁₋₂, en donde, Z, es, en cada caso, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, producto éste el cual, a continuación, se hace reaccionar adicionalmente con 2 - 20 átomos de un yoduro de perfluoroalquilo, en presencia de un iniciador de radicales libres, para proporcionar un R_FI-aducto, el cual, a continuación, se deshidroyodina con una base.

Los alcoholes apropiados para preparar los compuestos de la fórmula (II), son aquéllos con 1 a 20 átomos de carbono, tales como metanol, isopropanol, alil-alcohol, 11-undecanol, N,N-dimetilaminoetanol y ácido hidroxibenzóico, alcanoles C₁-C₂₀ alcoxilados, tales como C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₅₋₅₀OH y alquilfenoles C₁-C₁₀ alcoxilados, tales como C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₅OH. Los dioles de utilidad, incluyen a los alquilenglicoles con 2 - 6 átomos de carbono, tales como el etilen- o propilenglicol, el ácido (2,2-bishidroxi-propionato)-hidroxi-propiónico, la N-metildietanolamina, dioles derivados de alil-glicerol y óxido de polipropileno u óxido de polibutileno, con 2 -20 unidades repetitivas. Los trioles de utilidad, incluyen al trimetilolpropano, glicerina y butanotriol. Los tetraoles de utilidad, incluyen al pentaeritritol y al eritritol. Los tioles de utilidad, incluyen al ácido mercaptopropiónico, triglicerol, tiofenol y etilendimercaptopropionato. Las aminas de utilidad, incluyen a la butilamina, N,N-dimetilpropan-1,3-diamina, alanina, ácido glutámico, ácido aspártico y 1,1-dihidroximetilpropilamina.

La adición y / o oligomerización del alil-glicidil-éter, puede llevarse a cabo bajo condiciones anhidras, utilizando una base tal como el hidróxido sódico o un catalizador ácido, tal como BF₃. Las reacciones de adición del alil-glicidil-éter con aminas o dioles, puede llevarse a cabo en un medio acuoso, utilizando catalizadores básicos.

La adición de R_F-yoduro a un alil-alcohol ó ácido, se realiza rápidamente, en presencia de un iniciador de radicales libres, tales como un compuesto azóico o peróxido, a las temperaturas convencionales de iniciación de 35 a 150°C. Se encontró, no obstante, el hecho de que, únicamente en presencia de reducidas cantidades de soluciones acuosas de

ES 2 270 419 T3

iones de sulfitos, bisulfitos o ditionatos, la reacción, se realiza de una forma lo suficientemente rápida, y se obtienen grados de conversión lo suficientemente altos, como para convertir a la síntesis en comercialmente práctica.

5 Durante la reacción de adición de R_F -yoduro, pueden encontrarse presentes disolventes; por ejemplo, cetonas, tales como la acetona, metil-etil-cetona, o metil-propil-cetona, ésteres, tales como el acetato de isopropilo, alcoholes, tales como el etanol o butanol, éteres, tales como dioxano o di(2-hidroxietil)éter, hidrocarburos, tales como tolueno y octano, amidas, tales como dimetilformamida, y lactamas, tales como N-metilpirrolidona.

10 La deshidrogenación de la adición de R_F -yoduro, se lleva generalmente a cabo en agua, a una temperatura de 50 a 100°C, procediendo a hacer reaccionar el aducto, con una base inorgánica fuerte, tal como el hidróxido sódico o potásico, o una base orgánica fuerte, tal como el 1,8-diazo-biciclo(5,4,0)undec-7-eno (DBU), en un transcurso de tiempo de varias horas. El producto, se obtiene en una fase no acuosa. El disolvente, puede agotarse y, el producto, lavarse con agua y aislarse a un sólido, mediante filtración, o éste puede descargarse desde el reactor, como un fundente; de una forma alternativa, éste puede aislarse como una solución, permitiendo que acontezca una separación de fase, limpia, 15 entre las fases acuosa y orgánica. La forma de aislamiento, dependerá del producto específico. El producto, se analiza para la valoración de su valor hidroxilo, para una reacción adicional. De una forma predominante, se forman trans-olefinas, determinándose, el valor de la relación cis-/trans, mediante NMR.

20 Los alcoholes de las fórmulas (I) y (II), pueden hacerse reaccionar adicionalmente con pentóxido de fósforo, $POCl_3$ ó ácido polifosfórico, para realizar sulfonatos - ácidos, o con ácido cloro-sulfónico o ácido sulfámico, para realizar ésteres de sulfonatos - ácidos, los cuales son de utilidad como encolados de papel. Procediendo a hacer reaccionar alcoholes de la fórmula (I) ó II, con ácido cloroacético, ácido bromoacético, o por el estilo, pueden prepararse los ácidos carboxílicos, para su uso como encolados de papel. Los alcoholes y dioles, pueden también hacerse reaccionar con ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos o con cloruros de diácidos, para carboxilatos - ácidos. Mediante la reacción con fosgeno, pueden prepararse dimetilcarbonato o etilenbiscloroformato, carbonatos y policarbonatos.

30 También, la presente invención, se refiere a un procedimiento para tratar un substrato sólido, para impartir repelencia al aceite y al agua a éste. El procedimiento, comprende la aplicación, a éste, de una cantidad efectiva de un poliuretano de la fórmula (Ie), o un poliéster de la fórmula (Id).

35 Los nuevos di- y poli- R_F -ácidos de la presente invención - por ejemplo, compuestos de la fórmula (I), en donde X es $O-CH_2-COOH$ ó $COOH$; compuestos obtenibles procediendo a hacer reaccionar alcoholes de las fórmulas (I) y (II) con ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, o con cloruros de diácidos; sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alcoholes de las fórmulas (I) y (II), y compuestos de la fórmula (II), en donde, Z, se encuentra sustituida por carboxilo, carboxialquilo o sulfonato y sus sales -, son de utilidad como encolados de papel, los cuales imparten una excelente repelencia al aceite y al agua. La excelente repelencia al aceite y al agua obtenida con estos nuevos compuestos, es atribuible a su estructura bis- R_F . No obstante, como una notable excepción, se encontró el hecho de que, el ácido 11-perfluoroalquil-10-undecenóico, $R_F-CH=CH-(CH_2)_8-COOH$, y el 11-perfluoroalquil-10-undecenil-sulfato, en forma de sal, se comportan de una forma excelente, como encolados internos de papel, quizá debido a su larga estructura lineal de 2-fases. Las sales usuales, son las sales de metales alcalinos, las sales de amonio y las sales de aminas, prefiriéndose las sales de amonio y las sales de mono-, di- y tri- 40 alquilo C_1-C_5 , y mono-, di- y tri-hidroxialquilamonio C_1-C_5 . Las sales típicas, son las de la dietanolamina.

45 El uso del ácido 11-perfluoroalquil-10-undecenóico y el 11-perfluoroalquil-10-undecenil-sulfato, como encolados internos de papel, es otro objeto de la presente invención.

50 Los poliuretanos, se preparan a partir de R_F -dioles de la presente invención, mediante procedimientos conocidos de la química de los poliuretanos. Estos poliuretanos, pueden contener otros bloques constructivos, derivados de los dioles y las diaminas, especialmente, dioles que contienen grupos amino terciarios, tales como la N-metildietanolamina, los dioles de poli(óxido de etileno), tales como el poli(óxido de etileno) con grupos terminales 3-aminopropilo (Jeffamine-ED, de la firma TEXACO Corp.), poli(dimetilsiloxan)-dialcanoles y poli(dimetilsiloxan)diaminoalquilos. Las composiciones de poliuretanos típicas, que incorporan estos dioles y diaminas, en combinación con ciertos otros dioles perfluoroalquil-sustituídos, se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses U.S. n° 3.968.066, U.S. n° 4.046.944 y U.S. n° 4.098.742. Los poliuretanos preparados a partir de los R_F -dioles de la presente invención, son de 55 utilidad como recubrimientos repelentes del aceite y del agua, en textiles, papel, madera y otros substratos.

60 De una forma preferible, se emplea una cantidad suficiente de un compuesto de organofluor, para proporcionar de un 0,01 a un 1%, especialmente de un 0,03 a un 0,2% de F, a un substrato.

Parte experimental

65 Los ejemplos que se facilitan a continuación, ilustran varias formas de presentación de la presente invención, y no deben interpretarse como siendo limitativos del ámbito de las reivindicaciones anexadas. En los ejemplos, todas las partes, se refieren a peso, a menos que se especifique expresamente de otro modo.

ES 2 270 419 T3

Ejemplo 1

1-Butanol, 2,2-bis(((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,-11,11-heptadecafluoro-2-undecenil)oxi)metilo)

5 En un matraz de fondo redondeado, de tres bocas, de 250 ml de capacidad, se emplazan 22,7 g (0,042 mol) de 1-yodoperfluorooctano, 4,3 g (0,02 mol) de dialil-éter de trimetilolpropano (NEOALLYL T-20; 86%, en peso, dialilsustituído, 8%, en peso, monoalilsustituído, 8%, en peso, trialil-sustituído, procedente de la firma DAISO Co. Ltd.) y 10 g de agua desionizada. Se procede a emplazar la mezcla bajo atmósfera de nitrógeno, y se calienta a una temperatura de 75°C. A la mezcla de reacción de dos fases, se le añaden 0,22 g (1,37 mmol) de 2,2-azo-bis-
10 iso-butironitrilo (AIBN) y 0,2 g (0,002 mol) de bisulfito sódico. Después de un transcurso de tiempo de 8 horas, la reacción, se encuentra completada, según se determina mediante cromatografía de gas, y se separa la fase acuosa. La mezcla de reacción, se lava dos veces con 40 g de agua desionizada, a una temperatura de 75°C. Se procede a realizar la deshidrogenación, mediante la adición de 40 g de agua desionizada y 7,6 g (0,05 mol) de 1,8-diazabicyclo(5,4,0) undec-7-eno (DBU). Esta mezcla, se agita a una temperatura 80°C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. La
15 capa acuosa, se elimina y, la mezcla de reacción, se lava con 40 g de agua desionizada, seguido de 40 g de HCl al 5% y, finalmente, con otros 40 g de agua desionizada. El producto del epígrafe, se aísla, como un aceite de color tostado, con un rendimiento productivo de 19,4 g (72%).

MS, m/z (M+); calculado 1050,087; observado 1050,0842.

20

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)d 6,44 (dm, 2H, -CH₂CH=CH-, J = 15,3 Hz), 5,89 (dt, 2H, -CF₂CH=CH-, H = 15,3 Hz y J = 11,9 Hz), 4,14(bs, 4H, -CF₂CH=CH₂O-), 3,63 (s, 2H, -CH₂OH), 3,52 (d, 2H, -OCH_aH_bC-, J_{a'b} = 9,2 Hz), 3,49 (d, 2H, -OCH_aH_bC-, J_{a'b} = 9,2 Hz), 1,42 (q, 2H, -CH₂-CH₃, J = 7,7 Hz) y 0,88 (t, 3H, -CH₂-CH₃, J = 7,7 Hz). El producto, contiene un 93% del isómero trans, según se determina a partir de la integración del espectro de ¹HNMR.

25

Ejemplo 2

1-Propanol, 3-(((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoro-2-undecenil)oxi)-2,2-bis(((4,4,5,5,6,6,7,7,-8,8,9,9,10,10,11,-11,11-heptadecafluoro-2-undecenil)oxi)metilo)

30

En un matraz de fondo redondeado, de tres bocas, de 100 ml de capacidad, se emplazan 0,64 g (2,5 mmol) de trialil-éter de pentaeritritol (NEOALLYL T-30, que contiene un 15%, en peso, de dialil-éster, un 7%, en peso, de trialil-éster, y un 10%, en peso, de tetraalil-éster; DAISO Co. Ltd.), 5,0 g (9,2 mmol) de 1-yodoperfluorooctano, y 5,0 g de agua desionizada. Se procede a emplazar la mezcla reactiva bajo atmósfera de nitrógeno, y se calienta a una
35 temperatura de 80°C. A la mezcla de reacción agitada, se le añaden 0,05 g (0,30 mmol) de AIBN y 0,05 g (0,05 mmol) de bisulfito sódico.

Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, la reacción, se encuentra completada, según se determina mediante cromatografía de gas. Se procede a separar la capa de agua de la parte superior y, la mezcla de reacción, se lava dos
40 veces con 5,0 g de agua desionizada. Se procede a realizar la deshidrogenación, mediante la adición de 2,0 g de agua desionizada, conjuntamente con 2,1 g (14,0 mmol) de DBU. La mezcla, se agita, bajo atmósfera de nitrógeno, a una temperatura 80°C, durante un transcurso de tiempo de una hora, después de cuyo transcurso de tiempo, la reacción, se encuentra completada. La capa acuosa superior, se elimina y, la mezcla de reacción, se lava con 2,0 g de agua desionizada, seguido de 2,0 g de HCl al 5% y, finalmente, con otros 2,0 g de agua desionizada. El producto del
45 epígrafe, se aísla, como un aceite de color marrón, con un rendimiento productivo de 2,1 g (57%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)d 6,43 (d, 3H, -CF₂CH=CH-, J = 15,3 Hz), 5,88 (dt, 3H, -CF₂CH_a=CH_b-CH_{2c}-, J_{a,b} = 15,0 Hz y J_{ac} = 7,5 Hz), 4,13 (bs, 6H, -CF₂CH=CH₂O-), 3,74 (s, 2H, -CH₂OH), y 3,55 (s, 6H, -OCH₂C-). El producto, contiene un 90% del isómero trans, según se determina a partir de la integración del espectro de ¹HNMR.

50

MS, m/z (M+); calculado 1511.0704; observado 1511.1586.

Ejemplo 3

55 *1-Butanol, 2,2-bis(((perfluoro-alquil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo)*

Este compuesto, se preparara a partir del yoduro de perfluoroalquilo (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), que tiene la siguiente distribución de homólogos: un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈.

60

En un matraz de fondo redondeado, de 1000 ml de capacidad, se emplazan 277 g (0,46 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, 50 g (0,23 mol) de dialil-éter de trimetilolpropano (NEOALLYL T-20; 86%, en peso, dialilsustituído, 8%, en peso, monoalilsustituído, 8%, en peso, trialil-sustituído, procedente de la firma DAISO Co. Ltd.), 157 g de agua desionizada y 55,2 g (0,69 mol) de hidróxido sódico al 50%. Se procede a calentar la mezcla reactiva, a una
65 temperatura de 85°C. y se le añaden 1,3 g (0,007 mmol) de azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN) y 0,02 mol de bisulfito sódico. Esta mezcla, se agita vigorosamente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de un transcurso de tiempo de 24 horas, la reacción, se encuentra completada. Se elimina la capa acuosa de la parte superior y, la mezcla de reacción, se lava con 100 g de agua desionizada, seguido de 100 g de HCl al 5% y, finalmente, con otros 100 g de agua desionizada.

ES 2 270 419 T3

El producto, contiene un 73% del isómero trans, según se determina a raíz de la integración del espectro de ¹H-NMR. La ¹H-NMR del isómero trans, es consistente con la obtenida a partir del 1-Butanol, 2,2-bis(((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoro-2-undecenil)oxi)metilo)-, del ejemplo 1.

5 ¹H-NMR, isómero cis: (500 MHz, CDCl₃)d 6,23 (dm, 2H, -CF₂CH=CH-, J = 13,5 Hz), 5,58 (dt, 2H, -CF₂CH=CH-, J = 15,6 Hz y J = 13,5 Hz), 4,27 (bs, 4H, -CF₂CH=CH₂O-), 3,60 (s, 2H, -CH₂OH), 3,48 - 3,42 (4H, OCH_aH_bC- y OCH_aH_bC-), 1,42 (q, 2H, -CH₂CH₃, J = 7,0 Hz), y 0,85 (t, 3H, CH₂CH₃, J = 7,0 Hz).

Ejemplo 4

10 *1-Propanol, 3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo)-*

Este compuesto, se preparara a partir del yoduro de perfluoroalquilo (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), que tiene la siguiente distribución de homólogos: un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈.

En un reactor de vidrio, de 2000 ml de capacidad, se cargan 1394 g (2,32 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, 200 g (0,78 mol) de trialil-éter de pentaeritritol (NEOALLYL T-30, que contiene un 15%, en peso, de dialil-éster, un 7%, en peso, de trialiléster, y un 10%, en peso, de tetraalil-éster; DAISO Co. Ltd.), 2,5 g (0,014 mol) de azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) y 1,2 g (0,116 mol) de bisulfito sódico, 5,38 g de agua desionizada y 311 g (3,89 mol) de NaOH al 50%. La temperatura de la mezcla, se incrementa a un nivel de 85°C y se agita vigorosamente. Después de un transcurso de tiempo de 6 horas, se realiza una segunda carga de 1,8 g (0,009 mol) de AIBN. Después de un tiempo de 18 horas, la mezcla de reacción, se lava con 269 g de agua desionizada y se elimina la capa acuosa de la parte superior. La mezcla de reacción, se lava con 269 g de agua desionizada, a una temperatura de 85°C, seguido de un lavado con 107,6 g de HCl al 5%, y se realiza un lavado final con 269 g de agua desionizada, a una temperatura de 85°C. El producto, se aísla como un sólido ceroso de una tonalidad que va del color amarillo al color blanco, con un rendimiento productivo de 1249 g (95%), punto de fusión, 72 - 80°C. El producto, contiene un 73% del isómero trans, según se determina a raíz de la integración del espectro de ¹H-NMR. La ¹H-NMR del isómero trans, es consistente con la obtenida a partir del 1-Propanol, 3-(((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-hepta-decafluoro-2-undecenil)oxi)-2,2-bis(((4,4,5,5,6,6,-7,7,8,8,-9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoro-2-undecenil)oxi)-metilo) del ejemplo 2.

30 ¹H-NMR, isómero cis: (500 MHz, CDCl₃)d 6,22 (bm, 3H, -CF₂CH=CH-), 5,62 (dt, 3H, CFCH_a=CH_bCH_{2c}-, J_{a,b}=13,7 Hz y J_{a,c}=15,4 Hz), 4,28 (bs, 6H, CF₂CH=CH₂O-), 3,72 (s, 2H, -CH₂OH) y 5,53 (s, 6H, -OCH₂C-).

Ejemplo 5

35 *1-Propildihidrógenofosfato, 3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo)-*

40 En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 500 ml de capacidad, se emplazan 100 g (0,061 mol) de 1-propanol, 3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo)-, tal y como se ha preparado en el ejemplo 4, conjuntamente con 144 g de hielo nacarado. La temperatura de esta solución, se incrementa a reflujo (85°C), y se eliminan 28 g de hielo nacarado, mediante destilación. A esta solución agitada, se le añaden 35,8 g (0,12 mol) de ácido polifosfórico, bajo atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla, se agita vigorosamente durante un transcurso de tiempo de 12 horas. Después de 12 horas, la mezcla de reacción, se vierte en 1000 g de agua desionizada y, a continuación, se forma un precipitado de un color tostado. Se procede, a continuación, a aislar el precipitado en un embudo de Buchner, para proporcionar 103 g (98% de rendimiento productivo) del compuesto del epígrafe, punto de fusión, 50 - 58°C.

50 Se procede a acidificar una solución CDCl₃, de este producto, con TFA-d7, y se deriva con BSTFA. Las señales del complejo, mediante ³¹P-NMR (500 MHz, CDCl₃, a d-18 ppm, son consistentes, con el bistrimetilsil-éster del 1-propildihidrógenofosfato, 3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2)oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₉)oxi)metilo)-, siendo éste el producto mayoritario. Otras señales a -26,4 ppm y -32 ppm, son consistentes con el fósforo inorgánico de los tipos fósforo inorgánico y pirofosfato inorgánico, respectivamente. Las señales a -22,6 ppm y -31,3 ppm, son consistentes con una estructura del tipo dímero.

Ejemplo 6

60 *2-Propanol, 1,3-bis(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-*

Este compuesto, se preparara utilizando la siguiente distribución de homólogos del yoduro de perfluoroalquilo: un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont).

65 En un reactor de tres bocas, de fondo redondeado, de 1000 ml de capacidad, se cargan 53,0 g (0,31 mol) de 1,3-dialil-éter de glicerol, 373 g (0,62 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, 21 g de agua desionizada y 74,4 g (0,93 mol) de hidróxido sódico al 50%. La mezcla de reacción, se emplaza bajo atmósfera de nitrógeno y, la temperatura, se incrementa a un nivel de 85°C, mediante agitación. Se añaden 1,79 g (0,93 mmol) de azo-bis-isobutironitrilo. Después

ES 2 270 419 T3

de un transcurso de tiempo de 12 horas, la reacción, se encuentra completada. La mezcla de reacción, se lava con 300 g de agua desionizada, a una temperatura de 85°C, seguido de un lavado con 150 g de HCl al 5%, y se realiza un lavado final con 300 g de agua desionizada, a una temperatura de 85°C. El producto, se aísla como un sólido ceroso, de color marrón, con un rendimiento productivo de 283 g (82%), punto de fusión, 37 - 45°C. El producto, contiene un 64% del isómero trans, según se determina a raíz de la integración del espectro de ¹H-NMR.

¹H-NMR, isómero trans: (500 MHz, CDCl₃)d 6,45 (dm, 2H, -CF₂CH=CH-, J = 14,6), 5,93 (dt, 2H, CFCH_a=CH_bCH_{2c}-, J_{a,b} = 14,6 Hz y J_{a,c} = 11,05 Hz), 4,19 (bs, 4H, CH=CHCH₂O-), 4,02 (quinteto, 1H, (-CH₂)₂CHOH, J = 5,2 Hz) y 3,58 (m, 4H, -CH₂CHOH-).

La adición de tricloroacetil-isocianato, dio como resultado un cambio del sector descendente del protón de meteno, de 4,02 a 5,23 ppm.

¹H-NMR, isómero cis: (500 MHz, CDCl₃)d 6,27 (dm, 2H, -CF₂CH=CH-, J = 12,8), 5,62 (dt, 2H, CFCH_a=CH_bCH_{2c}-, J_{a,b} = 12,8 Hz y J_{a,c} = 14,6 Hz), 4,34 (bs, 4H, CH=CHCH₂O-), 3,99 (quinteto, 1H, (-CH₂)₂CHOH, J = 5,2 Hz), 3,58 (m, 4H, -CH₂CHOH-).

Ejemplo 7

2-Propildihidrógenofosfato, 1,3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi-

En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 1000 ml de capacidad, se emplazan 100 g (0,089 mol) de 2-propanol, 1,3-bis(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi-, conjunta-mente con 150 g hielo nacarado. La temperatura de esta solución, se incrementa a reflujo (85°C), y se eliminan 15 g de hielo nacarado, mediante destilación. A esta solución agitada, se le añaden 107,3 g (0,36 mol) de ácido polifosfórico, bajo atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla, se agita vigorosamente durante un transcurso de tiempo de 18 horas. Después de 18 horas, la mezcla de reacción, se vierte en 1000 g de agua desionizada, mediante agitación y, a continuación, se forma un precipitado de un color tostado. Se procede, a continuación, a aislar el precipitado en un embudo de Buchner, y se seca al vacío, para proporcionar 94 g (88% de rendimiento productivo) del compuesto del epígrafe, punto de fusión, 60 - 65°C.

Se procede a acidificar una solución CDCl₃ del producto, con TFA-d7, y se deriva con BSTFA. La ³¹P-NMR (500 MHz, CDCl₃), muestra un juego de dos dobletes a -17,95, con J = 9 Hz. Estas señales, son consistentes, con el bistrimetilsil-éster del cis / trans 2-propanol, 1,3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2)-propenil)oxi-.

Ejemplo 8

Reacción del 1-propanol, 3-((perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo-, con hexametilendiisocianato

En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 100 ml de capacidad, secado a la llama, se emplazan 20,0 g (0,012 mol) de 1-propanol, 3-(perfluoro-alkil C₆₋₁₈)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alkil C₆₋₁₈)-oxi)metilo-, conjuntamente con 42 g de acetato de isopropilo. Esta solución, se calienta a reflujo (85°C), mediante agitación, y se eliminan 8 g de acetato de isopropilo, mediante destilación. A esta solución, se le añaden 20 mg (0,07 mmol) de octoato estannoso y 1,0 g (0,006 mol) de hexametilendiisocianato (HMDI). La mezcla de reacción, se vuelve blanca inmediatamente, después de la adición de HMDI. El avance de la reacción, se controla mediante el seguimiento de la desaparición de la funcionalidad del isocianato en el espectro infrarrojo. El isopropilisocianato, se elimina, bajo la acción del vacío, para proporcionar un sólido de color marrón, en un rendimiento productivo de 16,8 g (80%). Un espectro de IR de una película fina, muestra un n_{max} a 1715,9 cm⁻¹ (-O-C(O)NH-).

Ejemplo 9

Poli-(((3-perfluoroalkil-2-propenil)oxi)metil)-oxirano

A) Síntesis de HO-(-CH₂CH(-CH₂-O-CH₂CH=CH₂)_n)-OH

En un matraz de tres bocas, de 1000 ml de capacidad, equipado con un condensador, un árbol de agitación, un termómetro y un embudo de goteo provisto de un tubo de entrada de gas, se añaden 62,1 g (1,0 mol) de etilenglicol y 2,3 g de trifluoro-eterato de boro. Se cargan 399,6 g (3,5 mol) de alil-glicidil-éter en el embudo de goteo, y se añaden por goteo, en el recipiente de reacción, al mismo tiempo que se agita y se introduce una corriente de gas nitrógeno, en un transcurso de tiempo de 6 horas. La tasa de adición, se controla, para mantener la temperatura exotérmica a un nivel comprendido entre 70 y 80°C. Después de que se haya completado la reacción, la mezcla de reacción, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 3,5 horas. En ese momento, se extrae una pequeña muestra, y se analiza, utilizando un espectrómetro de masa del tipo "VG Auto Spec Q Ibrid mass spectrometre with Liquid SIMS technique".

El análisis, muestra que, el producto oligomérico, tiene una distribución de longitud de cadena, tal y como se muestra (n = número de unidades repetitivas):

ES 2 270 419 T3

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% en peso	5,0	7,7	18,6	22,6	21,5	14,2	7,2	2,0	0,9	0,2

5

B) Síntesis de HO-(-CH₂CH(-CH₂-O-CH₂CH=CH₂R_F)O_n)-OH

10 En un matraz de tres bocas, de 1 l de capacidad, equipado con un condensador, un árbol de agitación, y una entrada de gas, se cargan 55,2 g (0,12 mol) de la mezcla de oligoóxietileno aliléter-sustituida, (250,0 g, 0,42 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, con una distribución de homólogos de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 125,0 g de agua, 2,0 g de 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) y 0,6 g (0,006 mol) de bisulfito sódico. La mezcla de reacción resultante, se calienta a una temperatura de 80°C y se mantiene a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 6 horas, mediante agitación, e introduciendo una corriente de gas nitrógeno. En ese momento, la cromatografía de gas, muestra el hecho de que, el yoduro de perfluoroalquilo de partida, se ha consumido. El producto, se lava dos veces con agua (~ 150 g por lavado). Al semi-sólido de color naranja resultante, se le añade hidróxido sódico (50%, 37,6 g, 0,47 mol) y 120,0 g de H₂O. Esta mezcla, se calienta a una temperatura de 80°C, mediante agitación, durante un transcurso de tiempo de 16 horas, seguido de neutralización con ácido clorhídrico al 10% y dos lavados de agua (~ 120 g por lavado). Con objeto de eliminar cualquier agua residual, el producto se azeotropa con tolueno. El tolueno, se destila mediante vacío, proporcionando un sólido ceroso, de tonalidad tostada.

15

20

Mediante valoración del NCO por titrimetría, se encuentra que, el valor o índice de hidroxilo, es de 1353 (teórico, 1060). El análisis de flúor, muestra que el producto tiene un 55%F, un 92% con respecto al valor teórico.

25

Ejemplo 10

Síntesis de la sal de amonio de 2-propil-sulfato, 1,3-bis((perfluoro-alquil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-

30 En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 50 ml de capacidad, se emplazan 15 g (0,014 mol) de 2-propanol, 1,3-bis((perfluoro-alquil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-, conjuntamente con 5,3 g (0,55 mmol), de ácido sulfámico y 1,4 g (0,0166 mol) de piridina. Éste se calienta, a continuación, a una temperatura de 100°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. El producto final, es un sólido duro, de color marrón, que contiene un 44,3% F.

30

35

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)d 3,8 (CHO=CH₂,Hm), 4,2 (OCH₂CH, 4Hdd), 4,7 (OCHCH₂, quin), 5,9 (CH₂CCH=,2H,ddd), 6,4 (R_FCH,2H,m).

Ejemplos 11 - 13

40

Utilizando los métodos descritos en los ejemplos 1 - 9, se preparan los siguientes perfluoroalcoholes:

Ejemplo	Perfluoroalquil-alcohol
11	(C ₆ F ₁₃ CH=CHCH ₂ OCH ₂) _n -C(CH ₂ OH) _{4-n} n = 2, 3
12	(C ₆ F ₁₃ CH=CHCH ₂ OCH ₂) ₂ -C(C ₂ H ₅)CH ₂ OH
13	(C ₆ F ₁₇ CH=CHCH ₂ OCH ₂) ₂ -CHOH.

50

Ejemplo 14

Síntesis de un di-(2-hidroxi-4-oxa-6,7-eno-7-perfluoro-alquil)-tioéter

55 Se procede a cargar un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 150 ml de capacidad, con 19,2 g (0,08 mol, 98%), de sulfuro sódico nona-hidratado y 60 g de agua. La solución, se calienta a una temperatura de 42°C y se añaden 18,2 g (0,16 mol) de alil-glicidil-éter, en un transcurso de tiempo de una hora, para proporcionar una solución turbia. La mezcla de reacción, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de una hora. La mezcla de productos, se concentra en un evaporador rotativo, con presión reducida, a una temperatura de 70°C, para proporcionar un aceite ligeramente viscoso, claro, de tonalidad marrón, con un rendimiento productivo del 88% (18,3 g).

60

Datos analíticos:

65

¹H-NMR, (500 MHz, CDCl₃)d: 2,50 - 2,70 (4H, m, CH₂S-), 3,71 y 3,72 (8H, M -OCH₂CHOH- y CH₂=CHCH₂-), 3,87 (2H, m, CH₂CHOHCH₂O-), 5,00 y 5,14 (4H, dd CH₂=CH-), 5,80 (2H, m, CH₂=CHCH₂).

ES 2 270 419 T3

En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, se agitan, bajo atmósfera de gas nitrógeno, y a una temperatura de 70°C, 8,4 g (0,032 mol) de este diol secundario de tioéter, 38,0 g (0,063 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, con una distribución de homólogos de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 0,3 g (1,90 mmol) de AIBN, y 1,2 g (0,006 mol) de metabisulfito sódico. Después de un transcurso de tiempo de 1,5 horas, la reacción, se encuentra completada, en base a la cromatografía de gas.

Se procede a realizar la deshidrogenación, mediante la adición de 25,2 g (0,32 mol, 50%), de hidróxido sódico. La mezcla de reacción, se agita, a una temperatura de 90°C, durante un transcurso de tiempo de 20 minutos, para permitir la terminación. La capa acuosa, se elimina y, la capa orgánica, se extrae con 150 ml de 2-pentanona. Después de 2 lavados sucesivos con 100 ml de agua desionizada cada uno de ellos, el disolvente, se agota en un evaporador rotativo, bajo la acción de presión reducida, para proporcionar un sólido de color amarillo, de 32,0 g (83,4%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)d: 2,7 y 2,8 (4H, m, CH₂S-), 3,5 (4H, m, -OCH₂CHOH-), 3,95 (2H, m, -CH₂CHOHCH₂-), 4,2 y 4,35 (4H, m, CH₂CH₂O-), acoplamiento cis / trans con hidrógenos olefínicos), 5,6 y 5,9 (2H, m, CF₂CH=CH-), 6,3 y 6,45 (2H, m, -CH=CH=CH₂-). El producto, contiene un 71% de isómero trans, según se determina a partir de la integración.

Ejemplo 15

Síntesis de una di-(2-hidroxi-4-oxa-6,7-eno-7-perfluoro-alquil)-butamina

Se procede a disolver, en un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, de 250 ml de capacidad, n-butilamina destilada (10,0 g, 0,137 mol), en 30 g de agua destilada. La solución, se calienta a una temperatura de 40°C y se añaden 31,3 g (0,274 mol) de alil-glicidil-éter, en un transcurso de tiempo de 30 minutos; la temperatura de la mezcla, aumenta espontáneamente a un valor de 60°C, y se mantiene a este nivel, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de dicho transcurso de tiempo, el producto, se concentra en un evaporador rotativo, con presión reducida, para proporcionar un líquido claro, de tonalidad amarilla, con un rendimiento productivo del 98% (40,4 g).

Datos analíticos:

¹H-NMR, (500 MHz, CDCl₃)d: 5,8 (2H, m, CH₂=CH-), 5,2 (2H, dd, CH₂=CH-, trans), 5,1 (2H, dd, CH₂O=CH-), cis), 3,9(4H, t, CHCH₂O-), 3,8 (2H, bs, CH₂CHOHCH₂-), 3,4 (4H, m, OCH₂CHOH-), 2,5 (4H, m, CHOHCH₂N- y 2,4 H, m, -NCH₂CH₂), 1,4 (2H, quinteto, -CH₂CH₂CH₂), 1,2 (2H, sexteto, -CH₂CH₂CH₃-), 0,8 (3H, t, -CH₂CH₃).

En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, se cargan 11,7 g (0,039 mol) del diol dialiloxi-butilamina anterior, de arriba, 47,0 g (0,078 mol) de yoduro de perfluoroalquilo, con una distribución de homólogos de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ y 1,5 g (0,008 mol) de metabisulfito sódico, y 14 g de agua desionizada. Bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla bifásica, se calienta a una temperatura 70°C, y se realiza una carga de 0,63 g (3,92 mmol) de azo-bisisobutironitrilo (AIBN). Se nota un aumento de temperatura de 11°C. Después de volver a enfriar a una temperatura de 70°C, la mezcla de reacción, se deja que llegue a su término. Para ello, se necesitan 1,5 horas, según se determina mediante cromatografía de gas.

Se procede a realizar la deshidrogenación, mediante la adición de 12,8 g (0,16 mol, 50%), de hidróxido sódico. La mezcla de reacción, se agita, a una temperatura de 90°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas. La capa acuosa, se elimina y, la capa orgánica, se lava tres veces con 200 ml de agua desionizada, ligeramente alcalina. El producto final, se aísla como un jarabe espeso, de tonalidad marrón, con un 88,6% de rendimiento productivo (43,2 g).

Datos analíticos:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) d: 6,5 (2H, d, -CF₂CH₂=CH- acoplamiento trans), 6,3 (2H, m, -CF₂CH=CH-, acoplamiento cis), 5,9 (2H, m, -CF₂CH=CH- acoplamiento trans), 5,6 (2H, m, -CF₂CH=CH- acoplamiento cis), 4,1 (4H, bs, -CH=CH-CH₂-), 3,9 (2H, m, CH₂CHOHCH₂-), 3,5 (4H, m, -OCH₂CHOH-), 2,6 (4H, m, -CHOHCH₂N- y 2H, t, -CH₂CH₂N-), 1,4 (2H, quinteto, -CH₂CH₂CH₂), 1,3 (2H, sextupletto, -CH₂CH₂CH₃-), 0,9 (3H, t, -CH₂CH₃). El producto, contiene un 72% de isómero trans, según se determina a partir de la integración.

Ejemplo 16

Síntesis de un R_F-diácido: preparación de aducto de R_F-alil-glicidil-éter, con ácido etilendiamino-diacético

En un matraz de tres bocas, de fondo redondeado y de 250 ml de capacidad, equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno, termómetro y condensador, se cargan 51,45 g (0,0850 mol) de R_F-yoduro, con una distribución de longitud de cadena como la correspondiente al ejemplo 3 (TEL AN, de la firma DuPont), 15,0 g de agua y 10,00 g (0,0850 mol) de alil-glicidil-éter. La mezcla de reacción, se calienta a una temperatura de 80°C, al mismo tiempo que se agita, y se añaden 0,33 g (0,0017 mol) de 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo)(VAZO-67, procedente de la firma WAKO Chem. Co.). Se añaden otros 0,16 g (0,00083 mol) de VAZO 67, después de un transcurso de tiempo de dos horas, y otros 0,48 g (0,0025 mol) de VAZO 67, después de un transcurso de tiempo de cuatro horas. La reacción, se continúa

ES 2 270 419 T3

durante cinco horas, a una temperatura de 65°C. Una exploración de GC subsiguiente, muestra que únicamente hay una diminuta cantidad de R_F-yoduro remanente. A esta mezcla, se le añaden 55,42 g (0,0425 mol) de una solución comercial de sal de sodio del ácido etilendiamino-diacético (16,88% activos, según valoración mediante titrimetría de amina), y 2 g de NOH al 50%. La temperatura de reacción, aumenta a un valor de 90°C y, la mezcla, se agita durante un tiempo de 5 horas. Se añaden 5 g de NaOH al 50%, y 10 g de 1-propanol y, la mezcla de reacción, se mantiene a una temperatura de 93°C, durante un tiempo de 10 horas. Para efectuar la deshidrogenación, se añaden 15 ml de NaOH al 50% y, la mezcla de reacción, se agita a una temperatura de 93°C, durante un tiempo de 14 horas. La mezcla, se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 1000 ml de capacidad, y se añaden 500 ml de agua y suficiente ácido acético, como para reducir el pH a un valor de 3; a continuación, la mezcla se enfría en un baño de hielo. El precipitado, se filtra, y se seca al vacío. El rendimiento, es de un 71% (en peso).

Análisis elemental: 29,9% C, 2,0% H y 1,6% N (teórico: 32,1% C, 2,21% H y 2,06% N).

Para un test de ensayo de aplicación, el ácido se neutraliza con NaOH y se disuelve con agua.

Ejemplo 17

Los ejemplos que se facilitan a continuación, describen la síntesis de poliuretanos.

Se procede a añadir 40,17 g (31,4 mmol) del diol del ejemplo 14, y 86,27 g de acetato de isopropilo, en un matraz de fondo redondeado del tipo de tres bocas, de 250 ml de capacidad, equipado con un agitador mecánico, entrada para gas, termómetro, trampa de Dean-Stark y condensador. El sistema, se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta a reflujo, para eliminar el agua, como un azeótropo con acetato de isopropilo: se recogen 18 ml de destilado en la trampa. Los contenidos, se enfrían a una temperatura de 75°C y se añaden 5,03 g (23,6 mmol) de 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianato hexano (TMDI), seguido de 0,10 g (0,16 mmol) de dilaurato de dibutilestano (DBTL). Los contenidos, se agitan a una temperatura de 80°C, hasta que, el contenido de TMDI, sea de un porcentaje del 0,5%, según se determina por RI (6 horas). Se añaden 11,57 g (19,5 mmol) de diisocianato de ácido dímero (DDI 1410) (procedente de ENTEL) Chemie) y 1,45 g (12,2 mmol) de n-metildietanolamina (NADA), seguido de 16,3 g de acetato de isopropilo, como un enjuague. La mezcla, se agita durante un transcurso de tiempo de 6 horas, a una temperatura de 80°C. Después de este transcurso de tiempo, no se encuentran presentes más grupos NCO, según se determina mediante espectroscopia de IR. El producto de poliuretano, se obtiene como una solución al 40% en acetato de isopropilo y contiene el diol del ejemplo 14, TMDI, DDI y NMDEA, en una relación molar de 4 : 3 : 2,5 : 1,5. Al secarse, el poliuretano, forma una película clara, resistente.

Ejemplos 18 y 19

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 17, se preparan poliuretanos a partir de R_F-dioles de los ejemplos 14 - 15; sus composiciones y propiedades, se encuentran recopilados en la tabla que se facilita a continuación.

Ejemplo 20

Síntesis de un poliuretano a partir de un diol de oligo-óxido de etileno sustituido con alil-éter

Se procede a añadir 40,29 g (25,5 mmol) del oligoéter-diol del ejemplo 9 y 118,37 g de acetato de isopropilo, en un matraz de fondo redondeado del tipo de tres bocas, de 250 ml de capacidad, equipado con un agitador mecánico, entrada para gas, termómetro, trampa de Dean-Stark y condensador. El sistema, se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta a reflujo, para eliminar el agua, como un azeótropo con acetato de isopropilo: se recogen 18,3 ml de destilado en la trampa. Los contenidos, se enfrían a una temperatura de 75°C y se añaden 24,34 g (41,1 mmol) de diisocianato de ácido dímero (DDI 1410, (procedente de la firma Henkel Ibérica)), seguido de 0,10 g (0,16 mmol) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) y 1,65 g (13,8 mmol) de N-metil-dietanolamina (NMDA). Los contenidos del matraz, se calientan a una temperatura de 80°C, y se agitan durante un transcurso de tiempo de 5 horas, después de cuyo transcurso de tiempo, no se encuentran presentes más grupos NCO, según se determina mediante espectroscopia de IR. El producto de poliuretano, se obtiene como una solución al 40% en acetato de isopropilo. Éste contiene el diol del ejemplo 2, DDI y NMDEA, en una relación molar de 1 : 1,5 : 0,5.

Ejemplo 21 a - d

Las soluciones de poliuretano, se diluyeron con acetato de isopropilo a un porcentaje del 1% de sólidos, y se recubrieron sobre platinas porta-objetos de microscopios, las cuales se secaron al aire durante un transcurso de tiempo de diez minutos, a una temperatura de 60°C, antes de medir los ángulos de contacto del agua y decano. Los resultados, muestran el hecho de que, los recubrimientos, son ambos repelentes del aceite y del agua.

65

ES 2 270 419 T3

Ejemplo 21-	Diol del ejemplo	Relación molar de la composición R _F -diol/TMDI/DMDA	Ángulos de contacto Agua	decano
A	14	4 : 3 : 2,5 : 1,5	106	66
B	15	4 : 3 : 2,5 : 1,5	104	49
C	9	4 : 3 : 2,5 : 1,5	108	61
D	15	1 : 0 : 1,5 : 0,5	110	65

Ejemplo 22

Estos ejemplos, ilustran la síntesis de una sal de amonio de un sulfato de di-perfluoroalquilo, mediante la reacción de ácido sulfámico.

Se procede a emplazar, en un matraz de fondo redondeado, de 100 ml de capacidad, 1-Propanol, 3-(perfluoro-alquil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)-2,2-bis((perfluoro-alquil C₆₋₁₈-2-propenil)-oxi)metilo)- (procedente, del ejemplo 4), 16,46 g, 0,01 mol), ácido sulfámico (1,78 g, 0,018 mol), y 3,33 g de tetrametilurea. Esta mezcla, se agita bajo atmósfera de nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de 1,5 horas, a una temperatura de 103°C. El progreso de la reacción y el grado final de sulfatación, se controlan mediante una valoración por titrimetría, de dos fases, de la sal de amonio de bis-perfluoroalquilsulfato, con solución de cloruro de benzotonio, en concordancia con el procedimiento descrito en "Analysis of Surfactants", - Análisis de tensioactivos -, Surfactant Sci. Series, Vol. 40, (Marcel Dekker, Inc. New York, 1992).

El grado final de sulfatación, expresado como equivalente OH inicial - equivalente OH final, es de 0,9.

Ejemplos 23 - 25

Siguiendo el ejemplo del procedimiento del ejemplo 22, los R_F-alcoholes de los ejemplos 3 y 6 y el R_F-diol del ejemplo 9, se hacen reaccionar con ácido sulfámico, con los grados de sulfatación indicados.

Nº de ejemplo	Compuesto R _F del ejemplo nº	Grado de sulfatación
22	4	0,9
23	3	0,95
24	6	0,85
25	9	1,0

Ejemplo 26

El ejemplo que se facilita a continuación, muestra las prestaciones de las nuevas sales de ácidos de sulfatos y de ácidos carboxílicos, así, como de las sales del ácido 11-perfluoroalquil-10-undecanoico, como encolados de papel.

Preparación de muestras y tests de ensayo

Las requeridas cantidades de soluciones al 2% de los compuestos de test de ensayo, en agua destilada, se disuelven en una cantidad suficiente de amoníaco acuoso, para lograr la completa neutralización de los grupos ácidos; el pH de las soluciones o dispersiones, es de 9 a 9,5. Se procede, a continuación, a diluir las muestras de los productos fluoroquímicos, a los niveles de los tests de ensayo de aplicación, con agua destilada.

1. Aplicación como encolado externo

Se procede a añadir las soluciones neutralizadas de tests de ensayo a una solución acuosa de almidón de fabricación de papel (Stayco M. almidón oxidado, procedente de Staley Corp.) y, a continuación, se aplican a un papel no encolado, mediante almohadilla (inmersión de papel mediante una solución de almidón y, pasando a través de rodillos individuales de pinzamiento). Las hojas resultantes, se secan en condiciones ambiente durante un transcurso de tiempo de 15 minutos y, a continuación, durante un tiempo de 3 minutos a una temperatura de 200°F, en un secador del tipo "Emerson Speed Drier" (placa de metal calentada, con cubierta de lona ó "brin". (canvas).

ES 2 270 419 T3

Test de ensayo, en equipo a modo de "kit" para aceite

5 Se procede a determinar la repelencia al aceite, utilizando el test de ensayo en equipo a modo de "kit" del tipo "TAPPI UM 557 OIL KIT TEST", el cual consiste en determinar con cual de las doce mezclas de aceite de ricino - tolueno, que tienen una tensión de superficie decreciente, acontece una penetración, en un transcurso de tiempo de 12 segundos; las valoraciones, van desde 1, la inferior, hasta 12.

Test de ensayo de resistencia a la grasa

10 Se procede a determinar un test de ensayo de resistencia a la grasa, para materias de productos alimenticios para animales de compañía. Test de ensayo RP-2, Ralson-Purina Company, Packaging Reference Manual Volumen 06 - Tests Methods (Manual de referencia de envasado, Volumen 0,6 - Procedimientos de tests de ensayo).

15 En resumen: Se procede a emplazar papeles de test de ensayo, plegados de forma cruzada, sobre un papel de cuadrícula, impregnado con 100 cuadrados. Se emplazan cinco gramos de arena en el centro del pliegue. Se aplica, mediante pipeta, una mezcla de aceite sintético y un colorante, para la visualización, en la arena y, las muestras, se mantienen a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 24 horas. Las valoraciones, se determinan mediante el porcentaje de los segmentos de cuadrícula machados, utilizando por los menos dos ejemplos.

20 *2. Aplicación del encolado interno y realización del test de ensayo*

25 Se procede a dispersar en su totalidad, y a mezclar, en un mezclador, seis gramos de pulpa seca reciclada, consistente en un 70% de madera dura y un 30% de madera blanda, diluida en 289 ml de agua destilada. A esta suspensión de pulpa, se le añade la cantidad requerida de una solución al 1% del compuesto de test de ensayo en agua destilada, y se procede a mezclar, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos. A continuación, se procede a añadir 6 ml de una solución acuosa al 1% de almidón catiónico cocido, y se mezclan conjuntamente, durante un transcurso de tiempo adicional de 5 minutos. A esta mezcla, se le añaden 24 ml de una dilución al 50% (en sólidos) de adyuvante repelente del agua (Hercon - 76, procedente de la firma Nalco Chem. Corp.), y se procede a mezclar durante otros 10 minutos. La suspensión resultante, se diluye con una cantidad adicional de 500 ml de agua destilada, y se mezcla otra vez. 30 La mezcla, se vierte, a continuación, en una pantalla de alambre de 100 mallas, vía un vacío, aplicado desde la parte inferior, el cual atrae el agua desde la mezcla de la pulpa, para formar una hoja sobre la pantalla. La hoja húmeda, se elimina desde la pantalla y se seca entre otra pantalla y la superficie sólida, a una presión de aproximadamente 0,5 lb/in², (0,5 libras / pulgada cuadrada) a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 1/2 hora.

35 *Test de ensayo de aceite caliente*

Se procede a emplazar un ml de aceite de grano de maíz, caliente (110°C) sobre el papel, y se registra el tiempo que transcurre hasta que acontece la penetración (20 minutos como máximo). El papel fabricado de la misma forma, incluyendo el almidón catiónico y el adyuvante repelente del agua, pero sin un producto fluoroquímico, demuestra un número del "kit" de aceite < 1, y retiene el aceite de grano de maíz, durante un transcurso de tiempo inferior a 1 minuto (empieza a penetrar tan pronto se aplica). La cantidad de aceite absorbida, se determina gravitacionalmente, procediendo a pesar el papel, antes y después del test de ensayo de aceite en caliente, y después de que se haya eliminado el aceite superficial.

45 El test de ensayo, en equipo a modo de "kit" para aceite, es el mismo que el correspondiente al del encolado externo.

Test de ensayo en agua caliente

50 Se procede a emplazar un ml de solución de ácido láctico caliente (83°C) al 55%, en la placa de papel, y se miden el tiempo de retención y de absorción, de la misma forma que se ha indicado para el test de ensayo aceite caliente.

Los resultados del test de ensayo obtenidos, se muestran en la tabla que se facilita a continuación.

55

60

65

ES 2 270 419 T3

Sal R _F del ejem. n°	%F	KIT DE ACEITE	RP-2	KIT DE ACEITE	TIEMPO DE RETENCIÓN (MINUTOS)	% DE ACEITE ABSORBIDO
24	0,05	0	2 x 100	2	< 1	94
	0,07	0	2 x 100	2	< 1	93
	0,1	4	5,5	3	> 20	30
23	0,05	3	2 x 0	2	> 20	7
	0,07	5	2 x 0	4	> 20	5
	0,1	7	2 x 0	5	> 20	2
22	0,05	4	2 x 0	2	> 20	7
	0,07	5	2 x 0	4	> 20	0
	0,1	6-7	2 x 0	5	> 20	0
25	0,05	5	2 x 40	6	> 20	3
	0,07	7	2 x 0	8	> 20	6
	0,1	10	2 x 0	10	> 20	5
16	0,05			2	1	100
	0,07			4	20	2
	0,1			5	> 20	3

65

ES 2 270 419 T3

Ejemplo 27

Síntesis del ácido N,N-(2-hidroxi-4-oxa-7-perfluoro-alkil-6,7-heptenil)-aspártico

5 a) *Síntesis del dialil-diácido a partir del alil-glicidil-éter*

Se procede a agitar 29,3 g (0,22 mol) de ácido aspártico, 35,2 g (0,44 mol, 50%) de hidróxido sódico, 35 g de agua desionizada y 30 g de n-propanol, a una temperatura de 50 - 55°C, en un matraz de fondo redondeado del tipo de tres bocas, de 250 ml de capacidad, equipado con condensador, embudo de goteo y un agitador mecánico, y añaden 50,2 g (0,44 mol) de alil-glicidil-éter, en un transcurso de tiempo de 50 minutos, para proporcionar un sistema bifásico, turbio, el cual, después de un transcurso de tiempo adicional de una hora, a una temperatura de 50°C, se convierte en claro y homogéneo. Se procede, a continuación, a agitar la mezcla de reacción, durante un transcurso de tiempo adicional de 4 horas, a una temperatura de 50 - 55°C. El consumo completo del epóxido, se determina mediante cromatografía de gas.

15 b) *Adición de R_F-yoduro*

Se procede cargar, a la mezcla anterior, bajo un purgado de nitrógeno y a una temperatura de 30°C, 265 g (0,44 mol) de yoduro de perfluoroalquilo con una distribución de homólogos de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 1,7 g (0,0088 mol) de VAZO-67, y 4,2 g (0,022 mol) de metabisulfito sódico. La mezcla de aspecto lechoso, de tonalidad ligeramente amarilla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 75°C; la temperatura, asciende a un nivel de 88°C. Después de volver a enfriar a una temperatura 75°C, la mezcla blanca, de aspecto pastoso, se agita durante un transcurso de tiempo adicional de 260 minutos. En dicho transcurso de tiempo, el R_F-yoduro, se ha consumido completamente. Se procede a añadir lentamente, a la mezcla, una carga de 36,5 g (0,46 mol, 50%) de hidróxido sódico, para eliminar el HI. Después de un transcurso de tiempo de 40 minutos, la mezcla de productos, se enfría a la temperatura ambiente, y se vierte en 3000 ml de agua desionizada fría. La mezcla, se neutraliza con HCl diluido, a un pH de 2-3,5, y se lava. Se procede a realizar un secado, utilizando 25 mm de Hg, a una temperatura de 50°C, durante un transcurso de tiempo de 2 días, para proporcionar 270 g (94% de rendimiento productivo) de materia en polvo de color blanquecino.

Ejemplo 28

Síntesis del N,N-(2-hidroxi-4-oxa-7-perfluoroalquil-6,7-heptenil)-1,1-dihidroximetilaminopropano

35 a) *Adición de alil-glicidil-éter a una amina*

Se procede a agitar una solución de 42,0 g (0,33 mol) de 2-aminopropanodiol y 39,7 g de agua destilada, a una temperatura de 25°C, en un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, equipado con un condensador, un embudo de goteo y un agitador. Se añaden 83,2 g (0,73 mol) de alil-glicidil-éter, en un transcurso de tiempo de 60 minutos, para proporcionar una solución clara. Se añaden 1,4 g adicionales (0,01 mol) de 2-amino-2-etilpropanodiol y, la solución clara, se agita durante un transcurso de tiempo de 4 horas, a una temperatura de 25°C, seguido de una hora a una temperatura de 80°C. El consumo completo del epóxido, se determina mediante cromatografía de gas.

45 b) *Adición de R_F-yoduro*

Se procede cargar, en el matraz de tres bocas, de fondo redondeado, equipado con un condensador, un embudo de goteo y un agitador, bajo un purgado de nitrógeno y a una temperatura de 25°C, 101,4 g (0,17 mol) de yoduro de perfluoroalquilo con una distribución de homólogos de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 3,2 g (0,02 mol) de metabisulfito sódico y 29,5 g de agua destilada. La mezcla, de tonalidad ligeramente amarilla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 85°C, y se añaden 49,1 g (0,09 mol) de la solución anterior, de arriba, conjuntamente con 0,715 g (0,004 mol) de Vazo 67. La mezcla, se agita a una temperatura de 85°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. En dicho transcurso de tiempo, el R_F-yoduro, se ha consumido completamente. Se procede a realizar, lentamente, una carga de 4,35 g (0,11 mol) de hidróxido sódico, en 9,1 g de agua destilada, para eliminar el HI. Después de un transcurso de tiempo de 6,5 horas, se procede a añadir, a una temperatura de 85°C, 30,5 g de agua destilada y 5,5 g de isopropanol. Los contenidos, forman dos capas, cuando se ha parado la agitación. La capa orgánica del fondo, se lava dos veces con 25 ml de agua caliente y, a continuación, se seca bajo la acción de vacío de un nivel de 25 pulgadas de presión reducida, a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de 7 horas, para proporcionar 51,0 g (45,5%) de un sólido de color marrón.

2) *Fosfatización*

Se procede cargar, en un matraz de tres bocas, de fondo redondeado, equipado con un condensador, un embudo de goteo y un agitador, bajo un purgado de nitrógeno y a una temperatura de 25°C, 12,04 g (0,001 mol) de amino-tetrol de la parte 2.), 5,99 g de ácido polifosfórico y 4,17 g de hielo. Se procede, a continuación, a calentar la mezcla, a una temperatura de 90°C, durante un transcurso de tiempo de 3,5 horas, para proporcionar una mezcla de aspecto viscoso, de color marrón. A continuación, se procede a añadir 20 g de metil-propil-cetona, 20 g de agua destilada y 13 g de HCl

ES 2 270 419 T3

concentrado y, la mezcla, se agita, hasta que ésta es homogénea, a la temperatura ambiente. A continuación, se para la agitación, y se deja que los contenidos se precipiten, formando tres capas. El componente mayoritario, se encuentra contenido en la capa media, la cual se separa y se filtra. Se obtiene una pasta blanca, la cual se seca, bajo la acción de vacío de un nivel de 25 pulgadas de presión reducida, a una temperatura de 100°C, durante un transcurso de tiempo de 7 horas, para proporcionar un sólido de color marrón, con un rendimiento productivo del 95%.

Ejemplo 29

Se procede a emplazar 45,74 g (0,0756 moles) de R_F-yoduro, con una distribución de longitud de cadena de R_F de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 23,23 g de agua destilada, 0,75 g (0,004 mol de metabisulfito sódico y 15,27 g (0,083 mol) de ácido 10-undecilénico (C₁₁-A), en un matraz de bocas, de fondo redondeado, de 100 mililitros de capacidad, equipado con agitador, condensador, tubo de entrada de gas y termómetro. La relación molar de R_F-I / ácido C₁₁, es de 1 / 1,09. La mezcla, se agita y se rocía con nitrógeno y 1 g de hielo seco y, a continuación, se calienta a una temperatura de 80°C. A continuación, se procede a añadir 0,0239 g (0,13 mol) de 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo) VAZO-67, seguido de 0,026 g de VAZO-67, después de un transcurso de tiempo de 3 horas, y 0,033 g de VAZO 67, después de un tiempo de 7 horas. El avance de la reacción, se controla, observando la desaparición del R_F-I, mediante cromatografía de gas.

Después de un transcurso de tiempo de 9 horas de reacción, se procede a añadir 20 g de una solución de NaOH al 50%. La mezcla, se agita a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de 3 horas; a continuación, se enfría a la temperatura ambiente. La mezcla, se vierte lentamente en 1 litro de hielo-agua, acidificado con 100 g de una solución de ácido clorhídrico al 10%. El precipitado, se filtra, se lava varias veces con agua fría, y se seca al vacío, para proporcionar un sólido ceroso, con un punto de fusión de 43 - 54°C. El rendimiento productivo, es de 48 g (93% del teórico).

Ejemplo 30

Se procede a dispersar los productos e los ejemplos 27 - 30, en agua y, el pH de las dispersiones, se ajustan a un valor de 9. Las soluciones y dispersiones resultantes, se utilizan como encolados de papel internos y externos y, las muestras, se someten a tests de ensayo, de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba. La tabla que se facilita a continuación, muestra los resultados de obtenidos en los tests de ensayo.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 270 419 T3

		Encolado externo		Encolado interno				
		TEST DE ENSA- YO DE ACEITE		TEST DE ENSAYO DE ACEITE		TEST DE ENSAYO DE AGUA		
Pro- ducto del ej. n°	%F	KIT DE ACEITE	RP-2	KIT DE ACEI.	RETEN- CIÓN DE ACEITE (MINUTOS)	% ABSOR. DE ACEITE	RETEN- CIÓN DE AGUA (MINUTOS)	% ABSOR. DE
27	0,05	6	4 x 0	3	> 20	4	> 20	4
	0,07	8	4 x 0	3	> 20	3	> 20	3
	0,1	10	4 x 0	4	> 20	4	> 20	4
28	0,05	5	4 x 0	3	< 1	96	> 20	2
	0,07	6	4 x 0	3	> 20	13	> 20	4
	0,1	8	4 x 0	4	> 20	2	> 20	3
29	0,05	4	2 x 100	3	> 20	0	> 20	7
	0,07	6	2 x 100	4	> 20	8	> 20	7
	0,1	7	2 x 100	4	> 20	10	> 20	5

Ejemplo 31

50 Síntesis de un di-R_F-aminodiácido

Se procede a agitar 13,2 g (89,7 mmol) de ácido glutámico, 16,0 g (200 mmol, 50%) de hidróxido sódico, 16 g de agua desionizada y 12 g de n-propanol, a una temperatura de 50 - 55°C, en un matraz de fondo redondeado del tipo de tres bocas, equipado con condensador, embudo de goteo y un agitador mecánico. A continuación, se añaden 20,0 g (175 mmol) de alil-glicidil-éter, en un transcurso de tiempo de 20 minutos, para proporcionar un sistema bifásico, turbio, el cual, después de un transcurso de tiempo adicional de una hora, a esta temperatura, se convierte en claro y homogéneo. Se procede, a continuación, a agitar la mezcla de reacción, durante un transcurso de tiempo adicional de 5 horas, a una temperatura de 50 - 55°C, después se calienta a reflujo (90°C), durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. El consumo completo del epóxido, se determina mediante cromatografía de gas.

Adición de R_F-I

Se procede cargar, a la mezcla anterior, bajo un purgado de nitrógeno y a una temperatura de 30°C, 105,3 g (175 mmol) de R_F-I, con una distribución de longitud de cadena del R_F-I, de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 0,7 g (0,0088 mol) de VAZO-67, y 1,7 g (9 mmol) de metabisulfito sódico. La mezcla de aspecto lechoso, de tonalidad ligeramente amarilla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 77°C y, la temperatura, asciende a un nivel

ES 2 270 419 T3

de 90°C. Después de volver a enfriar a una temperatura 80°C, la mezcla blanca, de aspecto pastoso, se agita durante un transcurso de tiempo adicional de 180 minutos. En dicho transcurso de tiempo, el R_F-yoduro, se ha consumido completamente. Se procede, a continuación, a añadir lentamente, a la mezcla, una carga de 16 g (190 mmol, 50%) de hidróxido sódico, para eliminar el HI. Después de un transcurso de tiempo de 60 minutos, la mezcla de productos, se enfría a la temperatura ambiente, y se vierte en 3000 ml de agua desionizada, y se neutraliza con HCl diluido, a un pH de 2 - 2,5. Se forma un precipitado, el cual se filtra y se lava. Después de secar a un vacío de 25 mm de Hg, a una temperatura de 55°C, durante un transcurso de tiempo de 1 día, se obtienen 113 g de producto, como un sólido de color marrón, con un rendimiento productivo del 97%.

10 Ejemplo 32

Síntesis de un di-R_F-amino-monoácido

Se procede a emplazar, en un matraz de fondo redondeado del tipo de tres bocas, de 300 ml de capacidad, y equipado con condensador, un termómetro y un agitador mecánico, 12,0 g (0,0105 mmol) de alil-glicidil-éter, 4,7 g (0,0526 mmol) de β-alanina, 4,2 g (0,0526 mol, 50%) de hidróxido sódico, 4,5 g de agua desionizada y 3,6 g de n-propanol. Se procede a agitar la mezcla de dos fases, al mismo tiempo que, la temperatura, se aumenta a un nivel de 85°C. Después de un transcurso de tiempo a esta temperatura, se forma un sistema homogéneo, amarillo, claro. Después de un transcurso de tiempo de 2 horas, se determina el consumo completo del epóxido, mediante cromatografía de gas y, la solución, se enfría a una temperatura de 30°C.

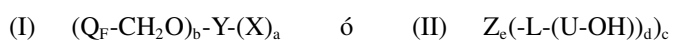
Se procede cargar, a la mezcla anterior, 63,2 g (0,105 mmol) de R_pI, con una distribución de longitud de cadena de un 1,7% de C₆, un 49,8% de C₈, un 33,5% de C₁₀, un 11,1% de C₁₂, un 3,1% de C₁₄, un 0,69% de C₁₆ y un 0,16% de C₁₈ (TEL-AN, procedente de la firma DuPont), 1,0 g (5,26 mmol) de metabisulfito sódico y 0,4 g (2,10 mmol) de VAZO-67. La mezcla, se calienta a una temperatura de 75°C y, ésta, continúa ascendiendo a un nivel de 90°C. Los contenidos del matraz, se enfrían a una temperatura de 85°C, y se agitan a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. La totalidad de R_F-I, se consume, según se determina mediante cromatografía de gas. Se procede, a continuación, a añadir 12 g (0,105 mmol, 50%) de hidróxido sódico, para eliminar el HI y, la mezcla, se agita durante un transcurso de tiempo adicional de una hora. La mezcla de productos, se vierte, a continuación, en un litro de agua fría, y se acidifica con cloruro de hidrógeno al 10%. Se forma un precipitado, el cual se filtra y se seca, en primer lugar, en aire, a la temperatura ambiente y, a continuación, bajo la acción de vacío, para proporcionar 63,9 g (96% de rendimiento productivo), como un sólido de tonalidad tostada.

Ejemplo 33

Se procede a repetir el ejemplo 32, pero utilizando, en lugar de beta-alanina, una cantidad equivalente de taurina (ácido 2-aminoetilensulfónico). El di-R_F-aminoácido resultante, se obtiene con un rendimiento productivo del 91%, como un sólido de tonalidad tostada, el cual es soluble en amoníaco.

REIVINDICACIONES

1. Un oligoperfluoroalquil-alcohol ó -ácido de las fórmulas



en donde,

Q_F , es Q_{F2} , en la cual

Q_{F2} , es $R_FCH=CH-$, y

R_F , es un radical orgánico alquilo o alqueniilo, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F , idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F ,

Y , es un grupo de enlace, trivalente o tetravalente, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre $-O-$, $-S-$, $-N<$, $-NR_1-$, $-CO-$, $-CONR_1-$, $-NHCOO-$, $-CON<$, CO_2 , $-CO_2C-$, $-O_2CO-$ y $-SO_2-$, en los cuales

R_1 , es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , di-alquilamino C_1-C_2 , alqueniilo C_2-C_6 , hidroxil-alqueniilo C_1-C_5 , alquilo C_1-C_5 ó hidroxil-alquilo C_1-C_5 , el cual se encuentra sustituido por piridilo, piperidilo o ciclohexilo,

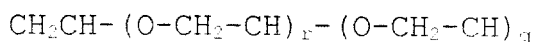
X , es OH , $O-CH_2-COOH$, ó $COOH$,

a , es 1 ó 2

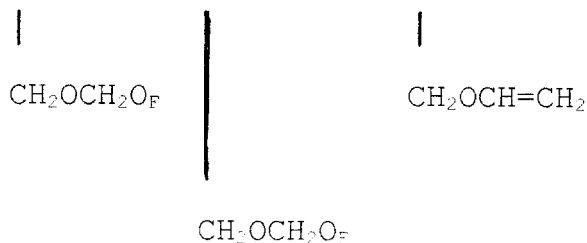
b , es 2 ó 3,

L , es O , S , ó NR' , en la cual,

R' , es hidroxicarbilo C_1-C_{20} , hidroxil-alqueniilo C_2-C_5 , carboximetileno ó $U-OH$,



U , es



Z , es H ó un grupo orgánico mono-, di-, tri- o tetravalente, de 1 - 40 átomos de carbono, los cuales pueden encontrarse interrumpidos por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre $-O-$, $-S-$, $-N<$, $-NR_1-$, $-CO-$, $-CONR_1-$, $-NHCOO-$, $-CON<$, CO_2 , $-CO_2C-$, $-O_2CO-$ y $-SO_2-$, y pueden encontrarse sustituidos por hidroxilo, carboxilo, carboxialquilo, o sulfonato, cuando L es S ó NR' ,

r y q son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, de 0 a 10,

c , es de 1 a 4,

d , es de 1 a 3, con la condición de que, cuando c y d , son ambas 1, Z , es monovalente y r es > 0 , y

e , es 0 ó 1, con la condición de que, cuando e es 0, d es 2 y L , es S ó NR' .

2. Un compuesto de las fórmulas (I) ó (II), según la reivindicación 1, en donde,

Q_F , es Q_{F2} y

R_F , es insaturado, contiene 6 - 18 átomos de carbono, se encuentra completamente fluorado y contiene por lo menos un grupo terminal perfluorometilo.

ES 2 270 419 T3

3. Un compuesto de la fórmula (I) ó (II), según la reivindicación 1 ó 2, en donde,

R_F , es una cadena de carbono, lineal, completamente fluorada, con 6 a 14 átomos de carbono.

4. Un compuesto de la fórmula (I) ó (II), según la reivindicación 1 ó 3, en donde,

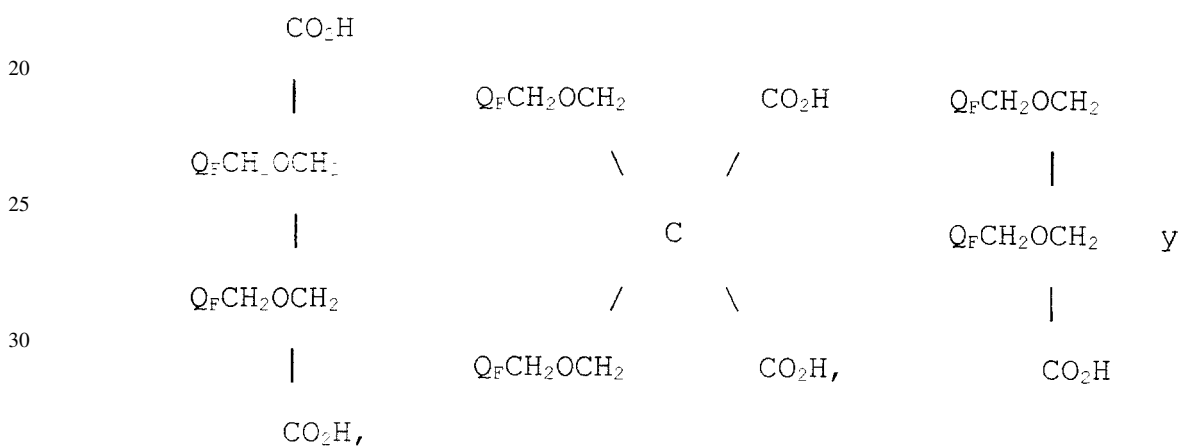
Y, es un grupo de enlace, trivalente o tetravalente, con 2 a 10 átomos de carbono.

5. Un alcohol de la fórmula (I), según la reivindicación 2, el cual se selecciona de entre el grupo consistente en

$(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2-CHOH$, $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2C(CH_2OH)_2$, $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_3C-CH_2OH$ y $(Q_{F2}CH_2OCH_2)_2C(CH_2H_5)CH_2OH$.

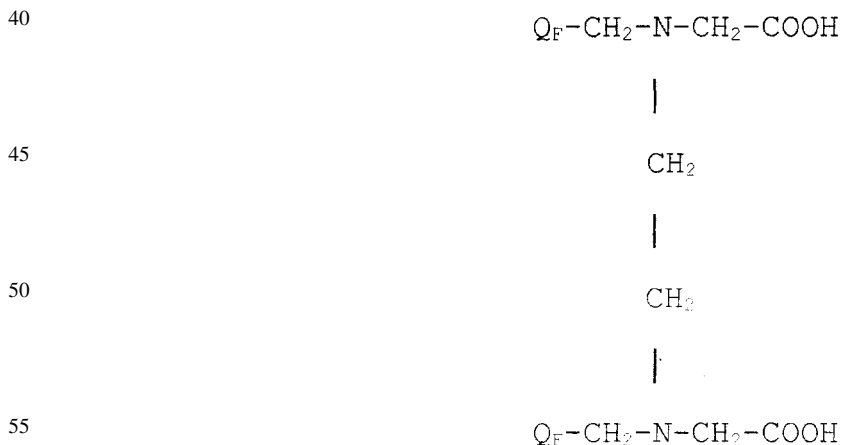
Se prefieren los dos últimos.

6. Un ácido de la fórmula (I), según la reivindicación 1, el cual se selecciona entre el grupo consistente en



$H_3C-C(COOH)(CH_2OCH_2Q_F)_2$.

7. Un ácido de la fórmula



en donde,

Q_F , es Q_{F2} ,

Q_{F2} , es $R_FCH=CH-$, y

R_F , es un radical orgánico alquilo o alqueno, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F , idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F .

ES 2 270 419 T3

8. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde,

Q_F , se es QF_2 ,

5 R_F , se encuentra saturada, contiene 6 - 18 átomos de carbono, se encuentra completamente fluorada y contiene por lo menos un grupo prefluorometilo terminal,

r, es igual o mayor que q, y

10 la suma de r más q, es de 0 a 10.

9. Un compuesto, según la reivindicación 8, en donde,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5 y

15 q, es de 0 a 3.

10. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde,

20 L, es O y

a) c y d son 1, y Z es fenilo, carboxifenilo, p-n-alquilfenileno C_1-C_{10} , un radical alquilo o alquenilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos $-NR_1-$ y puede encontrarse sustituido por uno o más grupos carboxilo, o es hidroxil-alquenilo, ó

25 b) c, es 2, d es 1, y Z es 1-4-fenileno o un radical alquilenos divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos $-NR_1-$ y sustituido por uno o dos grupos carboxilo, ó

30 c) c, es 3, d es 1, y Z, es un radical alquilenos trivalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos $-NR_1-$, ó

d) c, es 4, d es 1, y Z es un residuo tetraivalente de un poliol.

11. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde, L es S, y

35 a) d, es 2 y Z es, o bien un enlace directo, si f es 1, ó e es 0, ó

b) d y c son 1 y, Z, es un radical alquilo, monovalente, lineal o ramificado, con 1 - 20 átomos de carbono, hidroxil-alquilenos C_2-C_5 , carboxil-alquilenos C_2-C_4 ó $CH(COOH)CH_2COOH$, ó

40 c) d es 1, c es 2, y Z, es un radical alquilenos C_2-C_{20} divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O- ó NR_1- .

12. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde,

45 L, es NR' ,

R' , es U-OH, alquilo C_1-C_5 ó carboximetileno,

50 c, d y e, son cada una de ellas, 1 y

Z, es monovalente.

13. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 12, en donde,

55 R' es U-OH,

Z, es un radical alquilo monovalente, con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos $-NR_1-$, ó un radical fenilo, radicales éstos los cuales pueden encontrarse sustituidos por grupos hidroxil, carboxil o sulfonato.

14. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 13, en donde,

65 Z, es el residuo radical menos 1 NH_2 , de butilamina, aminoetanol, 1,1-dihidroximetilamino-propano, tris(hidroximetil)aminometano, glucamina, ácido p-aminobenzoico, beta-alanina ó $HOOC-CH(NH_2)-A$,

A, es el residuo radical de un α -aminoácido, seleccionado entre glicina, alanina, ácido aspártico, ácido glutámico o taurina.

ES 2 270 419 T3

15. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 13, en donde,

Z, es HOOC-CH₂-CH₂-, HOOC-CH₂-, HOOC-CH(CH₃)-, -CH₂CH₂SO₃H, -CH(COOH)-(CH₂)₁₋₂COOH, -C(C₂H₅)(CH₂OH)₂ ó (CH₃)₂N(CH₂)₃-.

16. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 12, en donde,

c, es de 2 a 4,

d, es 2 y

R', es U-OH ó

d, es 1,

R', es alquilo con 1-5 átomos de carbono o un grupo carboximetileno y,

Z, es un radical alquileo divalente con 2 a 12 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁, y sustituido por grupos hidroxilo, carboxilo o sulfonato.

17. Un compuesto de la fórmula (II), según la reivindicación 16, en donde,

Z, es el residuo di-radical (menos 2 grupos NH₂ ó NHR₁) de 1-3-diaminopropano, 1,3-diamino-2-hidroxiopropano, 2-(2-aminoetilamino)-etanol, N,N'-bis(2-hidroxi-etil)-etilen-diamina, ácido etilendiamino-diacético ó lisina.

18. Un alcohol de la fórmula (II), según la reivindicación 2, el cual se selecciona entre el grupo consistente en

(Q_{F2}CH₂OCH₂CH(OH)CH₂)₂N-C(CH₂OH)₂C₂H₅, (Q_{F2}CH₂OCH₂CH(OH)CH₂)₂S, (Q_{F2}CH₂OCH₂CH(OCH₂-CH₂OH)CH₂)₂S y (Q_{F2}CH₂OCH₂CH(OH)CH(OH)CH₂OCH₂Q_{F2}).

19. Un éster de la fórmula

(Ia) (Q_{F2}-CH₂O)_b-Y-(O₂CR₃)_a ó (IIa) Z(-L-(U-O₂C-R₃)_d)_c

en donde,

Q_F, es Q_{F2}, en la cual

Q_{F2}, es R_FCH=CH-, y

R_F, es un radical orgánico alquilo o alquenido, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F, idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F,

Y, es un grupo de enlace, trivalente o tetravalente, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre -O-, -S-, -N<, -NR₁-, -CO-, -CONR₁-, -NHCOO-, -CON<, CO₂, -CO₂C-, -O₂CO- y -SO₂-, en los cuales

R₁, es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, di-alquilamino C₁-C₂, alquileo C₂-C₆, hidroxilo-alquileo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ ó hidroxilo-alquileo C₁-C₅, el cual se encuentra sustituido por piridilo, piperidilo o ciclohexilo,

X, es OH, O-CH₂-COOH, ó COOH,

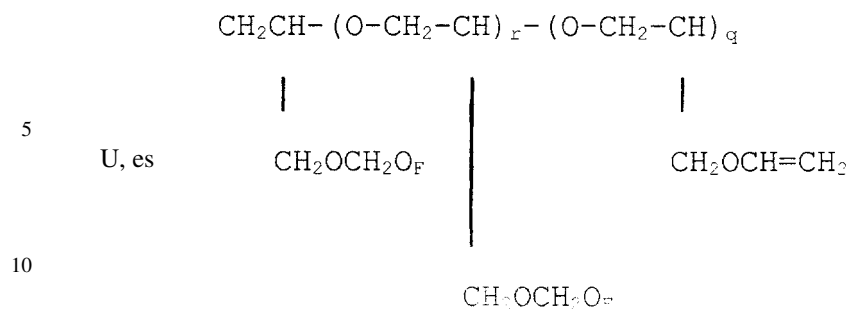
a, es 1 ó 2

b, es 2 ó 3,

L, es O, S, ó NR', en la cual,

R', es hidroxycarbilo C₁-C₂₀, hidroxilo-alquileo C₂-C₅, carboximetileno ó U-OH,

ES 2 270 419 T3



15 Z, es H ó un grupo orgánico mono-, di-, tri- o tetravalente, de 1 - 40 átomos de carbono, los cuales pueden encontrarse interrumpidos por uno o más grupos polivalentes o heteroátomos seleccionados entre -O-, -S-, -N<, -NR₁-, -CO-, -CONR₁-, -NHCOO-, -CON<, CO₂, -CO₂C-, -O₂CO- y -SO₂-, y pueden encontrarse sustituidos por hidroxilo, carboxilo, carboxialquilo, o sulfonato, cuando L es S ó NR',

20 r y q son, cada una de ellas, de una forma independiente la una con respecto a la otra, de 0 a 10,

c, es de 1 a 4,

d, es de 1 a 3, con la condición de que, cuando c y d, son ambas 1, Z, es monovalente y r es > 0, y

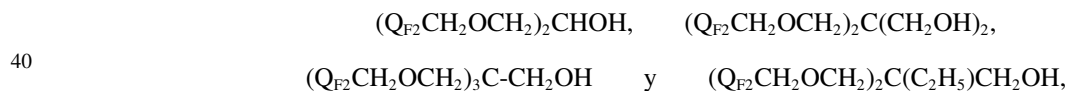
25 e, es 0 ó 1, con la condición de que, cuando e es 0, d es 2 y L, es S ó NR', y

R₃, es H ó hidrocarbilo C₁-C₂₀, el cual puede encontrarse sustituido por uno o varios grupos hidroxilo, tiol, o carboxilo.

30 20. Un éster de la fórmula (Ia) ó (IIa), según la reivindicación 19, en donde,

R₃, es el radical del ácido acético, benzóico, hidroxibenzoico, tereftálico, pftálico, acrílico, metacrílico, cítrico, maléico, fumárico, itacónico, malónico, succínico, tioacético, tiopropiónico, o tiosuccínico.

35 21. Un éster de la fórmula (Ia), según la reivindicación 19, el cual es un acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, succinato u orto- ó tereftalato de un alcohol de la fórmula



en donde,

45 Q_{F2}, es tal y como se ha definido en la reivindicación 1.

22. Un éster de la fórmula (IIa), según la reivindicación 20, el cual es un acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, succinato u orto- ó tereftalato de un alcohol de la fórmula



en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

55 q, es de 0 a 3, cuando e es 1,

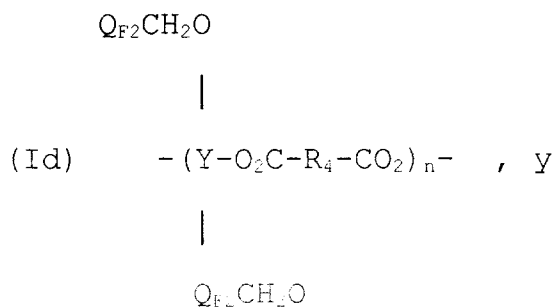
Z, es un radical hidrocarbilo monovalente, con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S- ó -NR₁-, y puede encontrarse sustituido por grupos hidroxilo o carboxi, o cuando

60 e, es 2,

Z, es un 1-4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁- en donde,

65 R₁, es tal y como se ha definido en la reivindicación 1.

23. Un poliéster de la fórmula



en donde,

Y, es grupo de enlace, orgánico, tetravalente, con 1 a 20 átomos de carbono,

Z, es una radical alquileno divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S- ó 1,4-fenileno, y sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo,

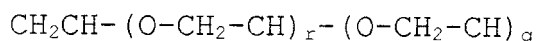
n, es un número entero de 2 a 100,

Q_{F2}, es R_FCH=CH-, en donde,

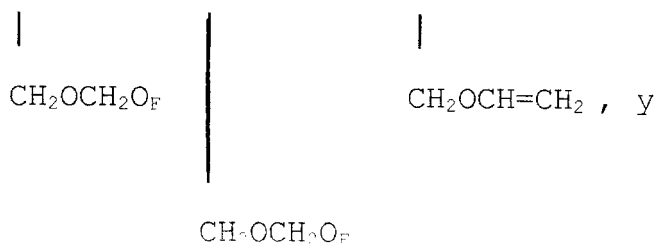
R_F, es un radical orgánico alquilo o alqueno, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F, idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F,

L, es O, S, ó NR', en la cual,

R', es hidroxcarbilo C₁-C₂₀, hidroxí-alquilo C₂-C₅, carboximetileno ó U-OH,



U, es



R₄, es el residuo radical divalente de una ácido dicarboxílico de la fórmula HOOC-R₄-COOH.

24. Un poliéster de la fórmula (Id) ó (IId), según la reivindicación 23, en donde,

R₄, es un enlace directo, un alquileno de 1 - 16 átomos de carbono, un arileno de 6 a 14 -átomos de carbono, o un alcarileno de 7 a 18 átomos de carbono.

25. Un poliéster de la fórmula (Id) ó (IId), según la reivindicación 23, en donde,

R₄, es el residuo radical divalente de un ácido dicarboxílico de la fórmula HOOC-R₄-COOH, seleccionado de entre el grupo consistente en los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebá-cico, brasílico, octadecanodióico, dímero, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 4,4'-díciclohexil-1,1'-dicarboxílico, ftálico, isoftálico, tereftálico, metilftálico, difenil-2,2'-dicarboxílico, difenil-4,4'-dicarboxílico, 1,4-naftalenodicarboxílico, di-fenilmetan-2,2'-dicarboxílico, difenilmetan-3,3'-dicarboxílico, difenilmetan-4,4'-dicarboxílico, ó es el residuo radical divalente derivado del anhídrido piromelítico o el anhídrido del ácido benceno-tetracarboxílico.

ES 2 270 419 T3

26. Un poliéster de la fórmula (Id), según la reivindicación 23, en donde,

Y, es $\text{CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-S-CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}$ ó $\text{CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-NR}'\text{-CH}_2\text{-(CH-)}\text{CH}_2\text{-}$ y

R₄, es -CH=CH- , $\text{-(CH}_2\text{)}_{2-8}$ ó 1,3 ó 1,4-fenileno,

ó de la fórmula (IId), según la reivindicación 23, en donde,

L, es O,

R₄, es -CH=CH- , $\text{-(CH}_2\text{)}_{2-8}$ ó fenileno, y

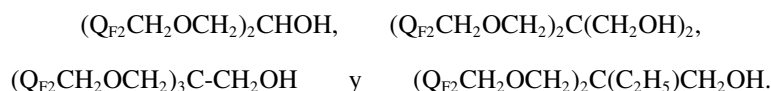
Z, es un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O- , -S- , o grupos $\text{-NR}_1\text{-}$, y, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5, y

q, es de 0 a 3.

27. Un mono- ó difosfato ó bis-monofosfato de una alcohol o poliol de las fórmulas (I) y (II), según la reivindicación 2.

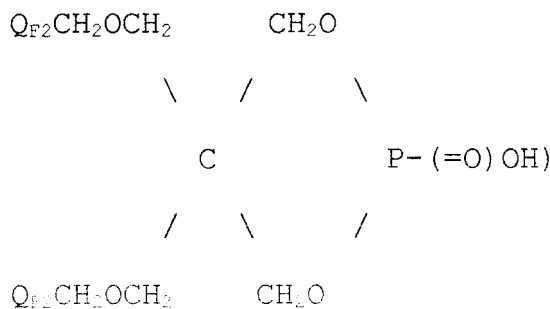
28. Un compuesto según la reivindicación 27, el cual se selecciona entre el grupo consistente en monofosfatos de alcoholes y polioles de las fórmulas



29. Un fosfato, según la reivindicación 27, en donde,

Y, es $\text{-CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-S-CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}$ ó

$\text{CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-NR}'\text{CH}_2(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}$, ó el cual es la fórmula



en donde,

Q_{F2}, es tal y como se define en la reivindicación 1.

30. Un monofosfato de un diol de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5, y

q, es de 0 a 3.

L, es O, y

Z, es

a) fenilo, p-n-alquilfenilo C₁-C₁₀, un radical alquilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O- , -S- , ó grupos $\text{-NR}_1\text{-}$, ó es hidroxi-alquileo C₂-C₅, ó

b) 1,4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O- , -S- , ó grupos $\text{-NR}_1\text{-}$, o

ES 2 270 419 T3

c) un radical alquileo trivalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-.

31. Un monofosfato un de diol de la fórmula (II), en donde, en la definición de U,

5 U, es tal y como se define anteriormente, arriba,

L, es S y

10 Z, es un enlace directo o un radical alquileo C₂-C₂₀ divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó -NR₁-.

Se prefieren, también, los monofosfatos de dioles de la fórmula (II), en donde,

15 r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5 y, q, es de 0 a 3, y

a) L, es S y Z, es un enlace directo o un radical alquileo C₂-C₂₀ divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó -NR₁-, ó

20 b) L, es NR' en donde, R', es NR', en donde, R', es U-OH y, Z, es un radical alquileo divalente con 2 a 12 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, y encontrarse sustituido por grupos hidroxilo o carboxi.

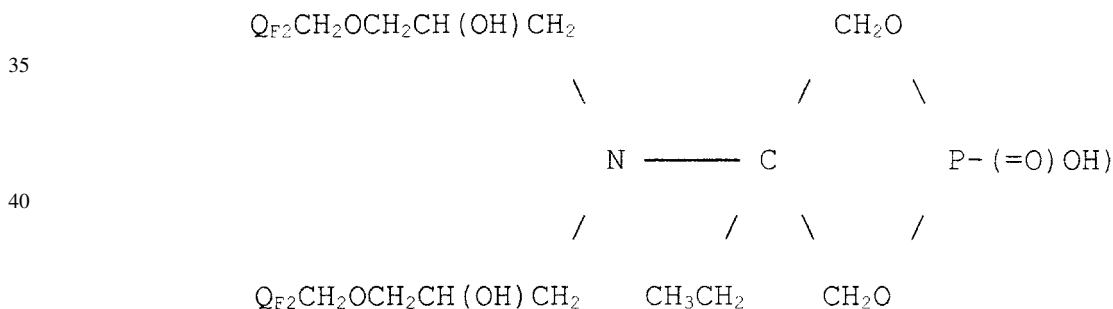
32. Un monofosfato de un dioles de la fórmula (II), en donde, en la definición de U,

25 r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5, y

Q, es de 0 a 3,

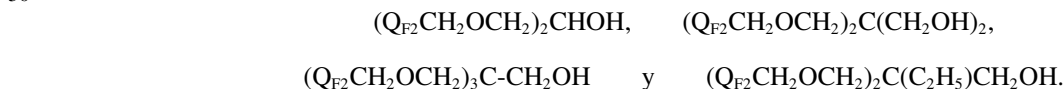
L, es O y

30 Z, es -CH₂-CH₂- ó CH₃CH₂C(CH₃)₃ ó es un fosfato de la fórmula



45 33. Un mono- o disulfato de un alcohol de la fórmula (I) ó (II), según la reivindicación 2.

34. Un compuesto de la fórmula (I), según la reivindicación 33, el cual se selecciona entre el grupo consistente en mono- y disulfatos y alcoholes de las fórmulas



55 35. Un monofosfato de un diol de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

q, es de 0 a 3.

60 L, es O y

Z, es

65 a) fenilo, p-n-alkilfenilo C₁-C₁₀, un radical alquilo monovalente con 1 - 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, ó es hidroxilo-alquileo C₂-C₅.

ES 2 270 419 T3

b) 1,4-fenileno o un radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-.

c) un radical alquileo trivalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó -NR₁-.

36. Un monofosfato de un diol de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

q, es de 0 a 3, y

a) L, es S y, Z, es un enlace directo o un radical alquileo C₂-C₂₀ divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó

b) L, es NR', R', es U-OH y, Z, es un radical alquileo divalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-, y sustituido por grupos hidroxilo o carboxilo.

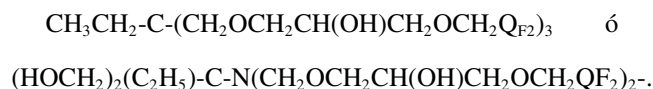
37. Un monofosfato de un diol de la fórmula (II), según la reivindicación 2, en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q, y es de 0 a 5,

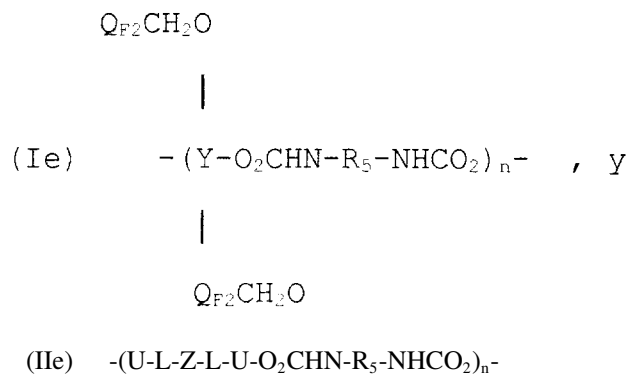
q, es de 0 a 3,

L, es O, y

Z, es -CH₂-CH₂-, o un monofosfato de un poliol de la fórmula



38. Un poliuretano, el cual consiste en unidades repetitivas, o contiene unidades repetitivas, de las fórmulas



en donde,

Y, es grupo de enlace, orgánico, tetravalente, con 2 a 20 átomos de carbono,

Z, es una radical alquileo divalente, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S- ó 1,4-fenileno, y sustituido por 1 ó 2 grupos carboxilo,

n, es un número entero de 2 a 100,

Q_{F2}, es R_FCH=CH-, en donde,

R_F, es un radical orgánico alquilo o alqueno, perfluorado, monovalente, lineal, ramificado o cíclico, que tiene de tres a veinte átomos de carbono completamente fluorados, radical éste, el cual puede encontrarse interrumpido por átomos divalentes de oxígeno o de azufre, siendo, cada radical R_F, idéntico o diferente con respecto a los otros radicales R_F,

L, es O, S, ó NR', en la cual,

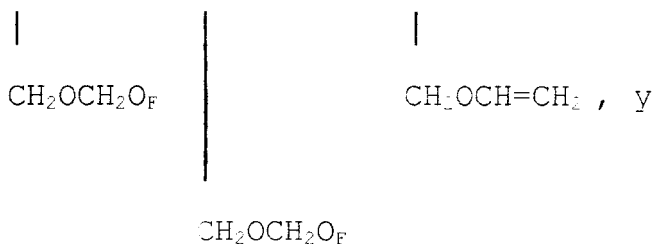
R', es hidroxycarbilo C₁-C₂₀, hidroxil-alquilo C₂-C₅, carboximetileno ó U-OH,

ES 2 270 419 T3



5

U, es



10

15

R₅, es el residuo radical divalente de un ácido dicarboxílico de la fórmula OCN-R₅-NCO.

39. Un poliuretano, según la reivindicación 38, en donde,

20

25

30

35

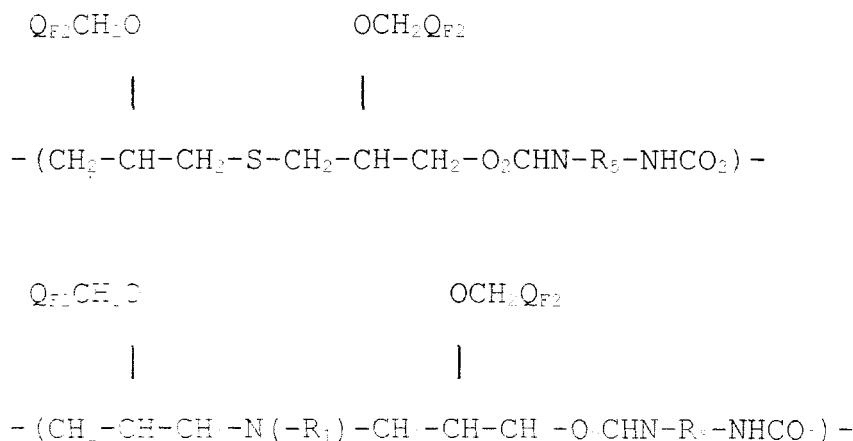
R₅, es el residuo di-radical de un diisocianato de la fórmula OCN-R₅-NCO, seleccionado entre grupo consistente en toluendiisocianato (TDI) (todos los isómeros), 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), tolidindiisocianato, dianisidindiisocianato, m-xililendiisocianato, p-fenilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilen-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bisfenilen-diisocianato, 4,4'-bis(2-metilisocianatofenil)metano, 4,4'-bisfenilendiisocianato, 4,4'-bis(2-metoxiisocianatofenil)metano, 1-nitrofenil-3,5-diisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifeniléter, 3,3'-dicloro-4,4'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-dibencilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,2'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,2'-dicloro-5,5'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,2-naftalendiisocianato, 4-cloro-1,2-nafateliendiisocianato, 4-metil-1,2-naftalendiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 1,6-naftalendiisocianato, 1,7-naftalendiisocianato, 1,8-naftalendiisocianato, 4-cloro-1,8-naftalendiisocianato, 2,3-naftalendiisocianato, 2,7-naftalendiisocianato, 1,8-dinitro-2,7-naftalendiisocianato, 1-metil-2,4-naftalendiisocianato, 1-metil-5,7-naftalendiisocianato, 6-metil-1,3-naftalendiisocianato, 7-metil-1,3-naftalendiisocianato al 1,2-etandiisocianato, 1,3-propandiisocianato, 1,4-butanodiisocianato, 2-cloropropan-1,3-diisocianato, pentametilendiisocianato, propilen-1,2-diisocianato, 1,8-octan-diisocianato, 1,10-decan-diisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, 1,16-hexadecandiisocianato, 1,3- y 1,4-ciclohexandiisocianato, diisocianato derivado de ácido dímero, obtenido a partir de ácido linoléico dimerizado, 4,4'-diciclohexametilendiisocianato, isofofondiisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexildiisocianato, lisina-metilésterdiisocianato, bis(2-isocianatoetil)-fumarato), bis(2-isocianatoetil)carbonato y m-tetrametil-xililendiisocianato.

40

45

50

55



60

en donde,

R₁, es alquilo C₁-C₅,

65

R₅, es el residuo di-radical de isofofondiisocianato, 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiisocianato ó 1,6-hexa-metilendiisocianato y

Q_{F2}, es tal y como se ha definido en la reivindicación 1.

ES 2 270 419 T3

41. Un poliuretano que tiene un peso molecular de 3.000 a 30.000, de la fórmula (Ie), según la reivindicación 38, en donde, en la definición de U,

r, es igual o mayor que q y es de 0 a 5,

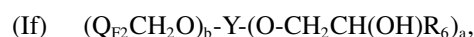
q, es de 0 a 3, y

a) L, es S y, Z, es un enlace directo, ó

b) L, es NR', en donde, R', es alquilo C₁-C₅ y Z, es un radical alquileo C₁-C₅ divalente, ó

c) L, es NR', en donde, R', es U-OH y, Z, es un radical alquileo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono, el cual puede encontrarse interrumpido por -O-, -S-, ó grupos -NR₁-.

42. Un compuesto de la fórmula



en donde,

R₆, es hidrógeno, un radical hidrocarburo con 2 a 20 átomos de carbono, o un radical de óxido de polietileno -(OCH₂CH₂)_u-R₇,

R₇, es OH ó (Q_{F2}CH₂)_b-Y-O-CH₂CH(OH),

u, es un número entero de 2 a 50 y

Q_{F2}, Y, a y b, son tal y como se definen anteriormente, arriba.

43. Un procedimiento para encolar papel, con objeto de impartirle a éste, repelencia al aceite y al agua, el cual comprende el tratar papel no encolado o pulpa de papel no encolada, con una cantidad efectiva de un metal alcalino, sal de amonio o de amina, o un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en

a) compuestos de las fórmulas (I), según la reivindicación 1, en donde, X, es O-CH₂-COOH ó COOH;

b) compuestos obtenibles mediante la reacción de alcoholes de las fórmulas (I) y (II) según la reivindicación 1, con ácidos dicarboxílicos, anhídridos dicarboxílicos, dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos o con cloruros de diácidos;

c) compuestos de la fórmula (II), según la reivindicación 1, en donde, Z, se encuentra sustituida por carboxilo, carboxialquilo, o sulfonato, y

d) ácido 11-perfluorolaquil-10-undecanoico y sulfato 11-perfluoroalquil-10-undecanoico.

44. Un procedimiento para tratar un substrato sólido, para impartir a éste repelencia al aceite o al agua, el cual comprende el aplicar a éste una cantidad efectiva de un poliuretano según la reivindicación 38.

45. Un procedimiento para tratar un substrato sólido, para impartir a éste repelencia al aceite o al agua, el cual comprende el aplicar a éste una cantidad efectiva de un poliéster según la reivindicación 38.