

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 540**

51 Int. Cl.:

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)

C07C 231/12 (2006.01)

C07C 303/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08856599 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2215042**

54 Título: **Un método para formar fluoroalcoholes alcoxilados**

30 Prioridad:

03.12.2007 US 991982 P

01.12.2008 US 325329

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.07.2014

73 Titular/es:

CHEMGUARD, LTD. (50.0%)

204 S. 6th Avenue

Mansfield, TX 76063, US y

MARTIN, THOMAS JOSEPH (50.0%)

72 Inventor/es:

MARTIN, THOMAS JOSEPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 477 540 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

Un método para formar fluoroalcoholes alcoxilados

ANTECEDENTES

5 Los tensioactivos hidrocarbonados son muy habituales y son los materiales confiables para obtener espumas acuosas y superficies humectantes, entre otras cosas. Los tensioactivos, en general, producen estos efectos al reducir la tensión superficial del líquido en el que se disuelven. Sin embargo, los tensioactivos hidrocarbonados reducen la tensión superficial del agua hasta sólo alrededor de 30 dinas/cm (0,03 N/m). Para proporcionar menores tensiones superficiales, a menudo se usan fluorotensioactivos.

10 Los fluorotensioactivos, que incluyen fluoropolímeros anfífilicos, pueden dar tensiones superficiales menores que 20 dinas/cm (0,02 N/m), que son necesarias para humedecer mejor la superficie de baja energía, por ejemplo. Al igual que los tensioactivos hidrocarbonados, los fluorotensioactivos se pueden clasificar como aniónicos (que contienen carga negativa), catiónicos (que contienen carga positiva), anfóteros (que tienen cargas tanto positivas como negativas) y no iónicos (que no tienen carga). Los fluorotensioactivos no iónicos son particularmente deseables debido no sólo a la tensión superficial muy baja obtenible, sino también a su eficacia en condiciones extremas, tales como elevada acidez o alcalinidad, niveles salinos elevados (fuerza iónica), temperaturas elevadas, etc. También son muy resistentes y no se degradan fácilmente.

Un tipo de fluorotensioactivo no iónico es un fluoroalcohol alcoxilado. La propia molécula de fluoroalcohol es hidrófoba, de manera que es insoluble en agua u otros fluidos acuosos. La alcoxilación del fluoroalcohol añade una porción hidrófila a la molécula, de manera que es soluble en agua y activa superficialmente.

20 Los óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y óxido de propileno, son reactivos frente a la mayoría de los grupos funcionales hidroxilo, tales como el -OH terminal del fluoroalcohol o del fluoroalcohol alcoxilado. En muchos casos, sin embargo, se emplean catalizadores para ayudar a la reacción de alcoxilación. Los catalizadores existentes para alcoxilar fluoroalcoholes incluyen trifluoruro de boro (BF₃ o BF₃-eterato), borohidruros, etc. Sin embargo, estos materiales tienen ciertas deficiencias. El trifluoruro de boro es tanto tóxico como corrosivo, y presenta un problema de seguridad y de manipulación. Además, tiene una reactividad bastante baja, distribuciones amplias de alcoxilato, y requiere materiales de partida residuales excesivos. El trifluoruro de boro también produce subproductos indeseables, a saber, HF y 1,4-dioxano. Los catalizadores de borohidruro para la alcoxilación de fluoroalcoholes son eficaces, pero sólo con la adición de otros aditivos, y son sensibles a impurezas. Sin el balance apropiado de aditivos y bajas impurezas, los catalizadores de borohidruro para alcoxilar fluoroalcoholes pueden ser lentos o fallar completamente. Los borohidruros también presentan un problema de manipulación y seguridad, debido a que los polvos de borohidruro son muy inflamables y producen como subproducto de reacción gas hidrógeno muy inflamable.

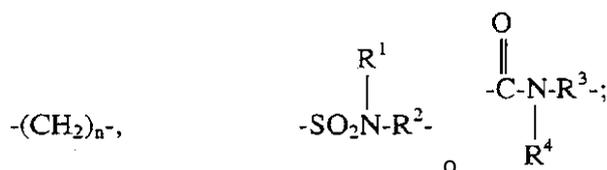
Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un método para alcoxilar fluoroalcoholes que resuelva estas desventajas de los materiales catalíticos de borohidruro y trifluoruro de boro.

35 SUMARIO

Un método para formar un fluoroalcohol alcoxilado se logra combinando un compuesto de boro que tiene al menos un enlace de boro-oxígeno, y una fuente de yodo. Estos se proporcionan con agentes reaccionantes de un fluoroalcohol y un óxido de alquileo en presencia de una base. Los agentes reaccionantes se dejan reaccionar para formar un producto de reacción de fluoroalcohol alcoxilado.

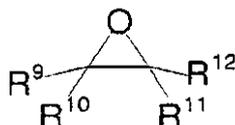
40 En ciertas realizaciones, el compuesto de boro, que tiene tres (3) enlaces de boro-oxígeno, es un óxido de boro, un borato de alquilo, un ácido bórico, un anhídrido de ácido bórico, un ácido borónico, un ácido borínico, o sales o ésteres de dichos ácidos o combinaciones de estos. Estos pueden incluir ácido bórico (H₃BO₃), ácido metabórico (HBO₂), ácido tetrabórico (H₂B₄O₇), óxido de boro (B₂O₃), borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de triisopropilo, borato de tripropilo, borato de tributilo, tetraborato de sodio, tetraborato de potasio, o combinaciones de estos. El compuesto de boro se puede usar en una cantidad de alrededor de 0,01% en moles a alrededor de 20% en moles por moles totales de fluoroalcohol.

La fuente de yodo se puede seleccionar de al menos uno de yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de calcio, yoduro de amonio, yodo elemental, o combinaciones de estos. En ciertas realizaciones, la fuente de yodo se puede usar en una cantidad de alrededor de 0,05% a alrededor de 10% en peso del fluoroalcohol. El fluoroalcohol puede tener la estructura de F(CF₂)_m-OH o F(CF₂)_m-A-OH, en la que m es de 2 a 20 y A es un



en el que n es de 1 a 6, R¹ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de un hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo que contiene de 1-30 átomos de carbono, y R² y R³ se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alquileo que contiene de 2 a 30 átomos de carbono.

El óxido de alquileo puede tener la estructura:



5 en la que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente uno de hidrógeno, un grupo alquilo, un alquil alcohol, un haluro de alquilo, un arilo, un alquilarilo o un éter alílico. El óxido de alquileo se usa en una cantidad de alrededor de 1% en moles a alrededor de 100% moles por moles totales del fluoroalcohol y compuesto de boro.

10 En ciertas realizaciones, el compuesto de boro se combina inicialmente con un no fluoroalcohol, que subsiguientemente se sustituye con el fluoroalcohol.

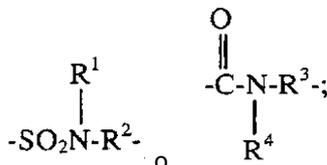
DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se ha descubierto que ciertos materiales menos peligrosos se pueden usar para formar sistemas catalíticos de boro que tienen la misma funcionalidad que aquellos catalizadores de trifluoruro de boro o de borohidruro previamente descritos a la hora de formar fluoroalcoholes alcoxilados.

15 Al formar fluoroalcoholes alcoxilados según la invención, el fluoroalcohol puede ser un fluoroalcohol que tiene la estructura generalizada según las Ecuaciones (1) o (2) a continuación:



20 en las que F(CF₂)_m representa un grupo alquilo perfluorado, en el que m es habitualmente, pero no necesariamente 2-20, y más típicamente 4-14. En ciertas realizaciones, m puede ser de 2 a 8, y en aún otras realizaciones, m puede ser de 2 a 6. El grupo alquilo F(CF₂)_m es típicamente lineal, pero igualmente puede estar ramificado. El grupo enlazante A puede ser un grupo conector de un -(CH₂)_n-, que puede ser lineal o ramificado,



25 en el que n es de 1 a 6 o más, R¹ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de uno de hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo que contiene de 1-30 átomos de carbono, y R² y R³ se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alquileo que contiene de 2 a 30 átomos de carbono. Típicamente, el grupo enlazante A es metileno o etileno. En ciertas realizaciones, el fluoroalcohol puede incluir uno o más hidrógenos sustituidos por flúor, tal como por ejemplo el grupo H(CF₂)_m. Los fluoroalcoholes pueden tener pesos moleculares de alrededor de 200 a alrededor de 2000 g/mol, más típicamente de alrededor de 300 a alrededor de 500 g/mol. Los ejemplos no limitantes de fluoroalcoholes adecuados son aquellos descritos en las patentes U.S. n^{os} 4.490.561 y 5.608.116.

30 La reacción de alcoxilación se lleva a cabo usando un sistema catalítico que incluye un compuesto de boro. La mayoría de los agentes alcoxilantes no son apreciablemente solubles en los fluoroalcoholes. El compuesto de boro se puede complejar con el agente alcoxilante, facilitando la incorporación y reacción del alcoxilante con el fluoroalcohol. El catalizador o propiedades catalíticas del compuesto de boro se pueden formar o proporcionar in situ, con la misma funcionalidad o una similar como los catalizadores de borohidruro o de trifluoruro de boro. Como se usa aquí, "in situ" se refiere a la formación del catalizador en presencia del fluoroalcohol, o al menos uno de los agentes reaccionantes. El compuesto de boro es aquel que tiene al menos un enlace de boro-oxígeno. En particular, el compuesto de boro puede tener uno (1) a cuatro (4) enlaces de boro-oxígeno por átomo de boro. Para producir un catalizador a base de boro, el compuesto de boro se puede añadir al fluoroalcohol o un alcohol suplente para proporcionar o crear una especie catalítica capaz de llevar a cabo las reacciones de alcoxilación. El compuesto de boro puede tener, pero no se limita a, la estructura general mostrada en la Ecuación (3) más abajo:



en la que R^5 y R^6 son cada uno independientemente H, un grupo alquilo (por ejemplo CH_3 , CH_3CH_2 , etc.), un arilo, un alquilarilo, un haluro de alquilo, un halógeno (por ejemplo F, Cl, Br, I), u $-\text{OR}^8$, y en la que R^7 y R^8 son cada uno independientemente H, un grupo alquilo, un carbonilo, un carboxilo, un arilo o un alquilarilo. Aunque el compuesto de boro de la Ecuación 3 se muestra teniendo tres sustituyentes, el compuesto de boro también tiene un orbital vacío que se puede complejar con una cuarta molécula, que es típicamente neutra o no está cargada. Esta cuarta molécula puede incluir un alcohol, tal como metanol, etanol, etc., o un éter, tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc.

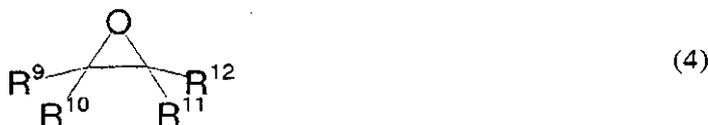
El compuesto de boro puede ser un óxido de boro, un borato de alquilo, un ácido bórico, un anhídrido de ácido bórico, un ácido borónico, un ácido borínico, o sales o ésteres de dichos ácidos, o combinaciones de estos. Los ejemplos del compuesto de boro pueden incluir ácido bórico (H_3BO_3), ácido metabórico (HBO_2), ácido tetrabórico ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$), óxido de boro (B_2O_3), borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de triisopropilo, borato de tripropilo, borato de tributilo, y sales de tetraborato, tales como tetraborato de sodio (bórax), tetraborato de potasio, etc. Generalmente, en la presente invención puede ser útil cualquier óxido, ácido, sal o éster de boro. Otros ejemplos de compuestos de boro adecuados se describen en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. n° 2006/0069220A1. Los ejemplos de ésteres de ácido bórico se describen en Boric Acid Esters, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1-10, John Wiley & Sons, Inc.

El compuesto de boro se puede usar en una cantidad de alrededor de 0,01% en moles a alrededor de 20% en moles por moles totales de fluoroalcohol, más particularmente de alrededor de 0,05% en moles a alrededor de 5% en moles por moles totales de fluoroalcohol.

En el sistema catalítico también se usa un cocatalizador de yodo. El cocatalizador de yodo se proporciona a partir de una fuente de yodo, que puede ser un yoduro de metal alcalino, yoduro de metal alcalino-térreo, o yodo elemental, y combinaciones de estos. Generalmente, como fuente de yodo, pueden ser útiles todas las sales de yodo. Los ejemplos de fuentes de yodo adecuadas incluyen yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de calcio, yoduro de amonio, yodo elemental, o combinaciones de estos. La fuente de yodo se usa en una cantidad de alrededor de 0,05% a alrededor de 10% en peso del fluoroalcohol, más particularmente de alrededor de 0,1% a alrededor de 2% en peso del fluoroalcohol.

Si la fuente de yodo es distinta de yoduro de sodio (NaI) o yodo elemental (I_2), se pueden usar mayores cantidades de la fuente de yodo. En ciertos casos, se puede usar tanto como aproximadamente el doble de las otras fuentes de yodo. De este modo, por ejemplo, si se usan típicamente yoduro de sodio o yodo elemental en una cantidad de alrededor de 0,05% a alrededor de 5% en peso del fluoroalcohol, otras fuentes de yodo se pueden usar en cantidades de alrededor de 0,1% a 10% en peso del fluoroalcohol, para la alcoxilación del fluoroalcohol.

Un agente alcoxilante de un óxido de alquileo usado para la alcoxilación de fluoroalcoholes puede tener la estructura general de la Ecuación (4) a continuación:



en la que R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente uno de hidrógeno, un grupo alquilo, un alquilalcohol, un haluro de alquilo, un arilo, un alquilarilo o un éter alílico. Particularmente útiles son aquellos óxidos de alquileo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, glicidol, epiclorohidrina, óxido de estireno, alil glicidil éter, éteres cíclicos fluorados (por ejemplo, óxido de etileno fluorado, óxido de propileno fluorado, etc.), o mezclas de estos. El óxido de etileno y el óxido de propileno son particularmente útiles para llevar a cabo las reacciones de alcoxilación. Los ejemplos de óxidos de alquileo adecuados para uso en las reacciones de alcoxilación se describen en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. n° 2006/0069220A1 y en la patente U.S. n° 5.608.116.

El agente alcoxilante se puede usar en una cantidad de alrededor de 1% en moles a alrededor de 100% en moles por moles totales del fluoroalcohol, más típicamente de alrededor de 2% en moles a alrededor de 20% en moles, y todavía más típicamente de alrededor de 3% en moles a alrededor de 12% en moles por moles totales del fluoroalcohol. El agente alcoxilante se puede usar en cantidades estequiométricas para proporcionar el grado deseado de alcoxilación.

También se usa en la reacción un álcali o base. Mientras que no se desea estar atados por ninguna teoría particular,

se cree que la base desprotona el fluoroalcohol para permitirle reaccionar con el compuesto de boro para formar in situ un éster de borato. Los ejemplos de bases adecuadas incluyen hidróxidos metálicos, tal como hidróxido de sodio (NaOH), hidruro de sodio (NaH), y aquellos que tienen la estructura general R-O-Na, en la que R es un alquilo, tal como metilato de sodio, etóxido de sodio, etc. Otras bases pueden incluir KOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, etc.; sin embargo, se ha demostrado que NOaH funciona particularmente bien en el ensayo. La base se puede usar en una cantidad de 0,05% a alrededor de 5% en peso del fluoroalcohol, más particularmente de alrededor de 1% a alrededor de 5% en peso del fluoroalcohol.

En algunos casos, la reacción se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno, argón, etc.) o en aire. La reacción también se puede llevar a cabo a una presión reducida o a vacío, o a la presión del agente reaccionante (por ejemplo, la presión de vapor del óxido de etileno).

Aunque no es necesario, los disolventes se pueden combinar con el fluoroalcohol en ciertos casos, tal como para el control de la temperatura y para facilitar la solubilidad del sistema catalítico, de los agentes reaccionantes o de los productos de reacción. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen disolventes apróticos polares y no polares, tales como dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, glima, diglima, etc., acetona, acetonitrilo, hidrocarburos, ésteres de éteres de glicol, ésteres, disolventes fluorocarbonados, etc. El agua se excluye generalmente de las reacciones de alcoxilación mediante un procedimiento de secado, debido a la iniciación de la homopolimerización, indeseada.

Para llevar a cabo la reacción de alcoxilación, la fuente de yodo y cualquier base se pueden añadir inicialmente al fluoroalcohol. Cuando se añaden al fluoroalcohol, NaOH y otras bases pueden formar agua. Puede ser deseable eliminar tal agua del fluoroalcohol antes de añadir el compuesto de boro. El agua puede competir frente al alcohol y reaccionar con el compuesto de boro para producir productos secundarios indeseados o especies catalíticas subóptimas, o puede impedir la formación deseada in situ del catalizador. Por lo tanto, puede ser deseable añadir el NaOH u otra base antes de las sales y otros componentes, igualmente por esta razón. La disolución se puede calentar entonces para eliminar cualquier agua para secar el fluoroalcohol. La fuente de yodo se puede añadir entonces, seguido de la adición del compuesto de boro. En ciertos casos, tal como cuando se usa ácido bórico en combinación con NaOH u otra base, también se puede formar agua a partir de la reacción de ácido bórico y la base. Esta agua también se puede eliminar mediante el calentamiento de la disolución. Después de cualquier secado, se puede añadir el agente alcoxilante. Éste se puede añadir gradualmente a medida que se lleva a cabo la reacción. Las temperaturas de reacción se pueden mantener desde alrededor de 90°C a alrededor de 150°C. El mezclamiento y el calentamiento, si los hay, se pueden continuar durante la reacción.

En ciertas realizaciones, se puede usar el uso de un alcohol que no sea un fluoroalcohol. En tales casos, este alcohol "sustituto" se usa durante la síntesis del catalizador usando los mismos procedimientos o etapas como con el fluoroalcohol descrito previamente. Entonces se añade el fluoroalcohol a la mezcla, desplazando el fluoroalcohol al no fluoroalcohol, tal como mediante evaporación o transesterificación. Los alcoholes son típicamente alcoholes de bajo peso molecular, que tienen puntos de ebullición bajos de manera que se pueden eliminar fácilmente, tal como mediante calentamiento y evaporación. Cuando se eliminan de esta manera, los alcoholes volátiles pueden arrastrar agua residual, secando adicionalmente la mezcla de reacción. Los ejemplos de alcoholes de volatilidad elevada adecuados son metanol, etanol, n-propanol, alcohol isopropílico, butanol, etc. El alcohol sustituto se puede usar en una cantidad mayor que 0 a alrededor de 5% en moles o más basado en boro. Típicamente, el alcohol sustituto se puede usar en una cantidad de alrededor de 3% en moles a alrededor de 4% en moles.

La reacción de alcoxilación se puede ilustrar mediante la reacción mostrada en las Ecuaciones (5) a (8) a continuación:



en las que Rf es un perfluoroalquilo, tal como F(CF₂)_m. M es la especie catalítica de boro, que puede poseer o no una carga formal, A es el grupo enlazante descrito de la Ecuación 2, y X puede ser H o un grupo alquilo (por ejemplo, -CH₃), un alquil alcohol, un haluro de alquilo, un arilo, un alquilarilo o un éter alílico, dependiendo de óxido de alquileo usado para la alcoxilación, y n es un número entero, que puede oscilar de alrededor de 1 a 100 o más. Con las Ecuaciones (5)-(9), se omiten ciertas reacciones de intercambio, por ejemplo de un protón o especie catalítica, pero se reconoce que se producen entre diversas moléculas de alcohol o de etoxilato de alcohol. Se debería señalar que el grupo enlazante A también puede estar ausente de las ecuaciones anteriores, tal como cuando se usan fluoroalcoholes que tienen la estructura de Ecuación 1. El fluoroalcohol alcoxilado puede tener entonces la fórmula general de la Ecuación (9) a continuación:



Tales fluoroalcoholes alcoxilados formados a partir de las reacciones anteriores son productos de fluoroalcoholes alcoxilados no iónicos. Los fluoroalcoholes alcoxilados también se pueden derivatizar subsiguientemente para obtener fluoroalcoholes aniónicos, tales como mediante el uso de, por ejemplo, ácido clorosulfónico y pentóxido de fósforo, para obtener sulfatos y fosfatos de éteres, respectivamente, u otros productos, que pueden ser aniónicos.

- 5 También se puede llevar a cabo el procesamiento adicional en los fluoroalcoholes alcoxilados, tal como la eliminación del catalizador, tal como mediante filtración, destilación y otras técnicas de separación. La dilución del producto de reacción con disolventes, tales como agua, alcoholes, glicoles, éteres de glicol, etc., y mezclas de los mismos, también se puede usar, si se desea, para los productos finales.

- 10 Los fluoroalcoholes alcoxilados preparados según la invención son útiles en la formulación de pinturas y revestimientos, tintas, ceras, barnices, revestimientos anticorrosión, agentes niveladores, agentes humectantes, sustancias químicas en el campo petrolífero, etc.

- 15 El método de la invención evita el uso de catalizadores de borohidruro y de trifluoruro de boro, a la vez que proporciona generalmente el mismo grado o mejor de reactividad. Los compuestos de boro y otros componentes usados en el método de la invención están fácilmente disponibles y generalmente son fáciles de manipular y seguros de transportar y almacenar. Además, los alcoholes resultantes procedentes de la transesterificación de ésteres de borato que se forman durante el método de la invención se pueden eliminar fácilmente. Esto es beneficioso por cuanto los alcoholes que se evaporan arrastran agua, que puede reaccionar con el agente alcoxilante (por ejemplo óxido de etileno) para producir homopolímeros de polióxido de alquileno. Tales polímeros no proporcionan funcionalidad útil, y dan una pérdida de rendimiento y un desequilibrio estequiométrico para el producto activo.
- 20 Además, excepto cuando se usa NaH como la base, no se desprende gas hidrógeno, lo que reduce la inflamabilidad.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

- 25 Una cantidad de 139,3 g de un fluoroalcohol, que tiene un peso molecular medio de alrededor de 445 g/mol y la fórmula general $F(CF_2)_m-CH_2CH_2-OH$, se cargó a un matraz de fondo redondo de 4 bocas usado como el reactor, equipado con un agitador mecánico, tabiques y un condensador de hielo seco. Al reactor se añadieron 0,5 g de NaOH, que entonces se calentó hasta 120°C bajo una purga lenta de nitrógeno para disolver el NaOH y secar el fluoroalcohol. Después, se añadieron 0,6 g de yodo y 0,7 g de yoduro de sodio a medida que se enfrió el reactor. A
- 30 alrededor de 50°C, se añadieron 1,48 ml de borato de trimetilo, y el reactor se calentó ligeramente de nuevo, manteniéndose a 60°C (max.) durante 45 min., y después se calentó nuevamente hasta la temperatura de reacción de entre alrededor de 140 y 155°C. El óxido de etileno se añadió durante el transcurso de varias horas, haciéndose reaccionar un total de 123,5 g. El producto se disolvió fácilmente en el agua para dar una disolución clara, transparente, y tuvo una tensión superficial de 22,7 dinas/cm (0,0227 N/m) a 0,01% p/p. Esto contrastaba con el fluoroalcohol de partida, que no tuvo solubilidad en agua.
- 35

Ejemplo 2

- Una cantidad de 141,3 g de un fluoroalcohol que no tiene solubilidad en agua, con la misma fórmula general que aquella del Ejemplo 1 y que tiene un peso molecular medio de alrededor de 364 g/mol, se cargó al reactor como se describe en el Ejemplo 1. Al reactor se añadieron 0,7 g de NaOH, que entonces se calentó hasta 125°C en una purga de nitrógeno para disolver el NaOH y secar el fluoroalcohol. Después, se añadieron 0,7 g de yodo y 0,8 g de yoduro de sodio a medida que se enfrió el reactor. A
- 40 alrededor de 50°C, se añadieron 3,9 ml de borato de triisopropilo, y el reactor se calentó de nuevo, hasta 100°C durante 25 min., y después se calentó adicionalmente hasta la temperatura de reacción de alrededor de 140°C. Se añadió óxido de etileno durante el transcurso de varias horas entre alrededor de 130 y 150°C, haciéndose reaccionar un total de 148,7 g. El producto final se disolvió el agua DI para dar una disolución clara, transparente, ligeramente amarilla, turbia, a 1% p/p, con un punto de turbidez de 78°C. Al diluirla con agua DI hasta 0,01% p/p, la disolución mostró una tensión superficial de 24,6 dinas/cm (0,0246 N/m).
- 45

Ejemplo 3

- Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 2, excepto que se usó ácido bórico en lugar de borato de triisopropilo. Después de cargar 141,4 g de fluoroalcohol al reactor, también se añadieron 0,8 g de NaOH y 2,6 g de ácido bórico, y se calentó hasta 125°C en una purga de nitrógeno para disolver los sólidos y secar el fluoroalcohol. Después, se añadieron 0,7 g de yodo y 0,8 g de yoduro de sodio a medida que el reactor se enfrió. El reactor se calentó nuevamente hasta la temperatura de reacción de alrededor de 140°C. Se añadió óxido de etileno durante el transcurso de varias horas entre alrededor de 130 y 150°C, consumiéndose un total de 55,6 g. El producto final se dispersó en agua DI para dar una dispersión ligeramente amarilla, turbia, a 1% p/p. Al diluir posteriormente con agua DI hasta 0,01% p/p, la disolución mostró una tensión superficial de 17,8 dinas/cm (0,0178 N/m).
- 50
- 55

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un fluoroalcohol alquilado, que comprende combinar un compuesto de boro que tiene al menos un enlace de boro-oxígeno y una fuente de yodo con agentes reaccionantes de un fluoroalcohol y un óxido de alquileo en presencia de una base, y permitir que los agentes reaccionantes reaccionen para formar un producto de reacción de fluoroalcohol alcoxilado.

5 2. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el compuesto de boro es al menos uno de un óxido de boro, un borato de alquilo, un ácido bórico, un anhídrido de ácido bórico, un ácido borónico, un ácido borínico, o sales o ésteres de dichos ácidos, o combinaciones de estos.

10 3. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el compuesto de boro tiene tres (3) enlaces de boro-oxígeno por átomo de boro.

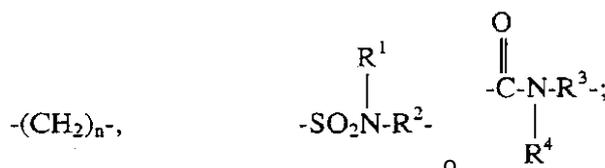
4. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el compuesto de boro se selecciona de al menos uno de ácido bórico (H₃BO₃), ácido metabórico (HBO₂), ácido tetrabórico (H₂B₄O₇), óxido de boro (B₂O₃), borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de triisopropilo, borato de tripropilo, borato de tributilo, tetraborato de sodio, tetraborato de potasio, o combinaciones de estos.

15 5. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el compuesto de boro se usa en una cantidad de 0,01% en moles a 20% en moles por moles totales de fluoroalcohol.

6. El método de la reivindicación 1, en el que:
 la fuente de yodo se selecciona de al menos uno de yoduro de litio, yoduro de sodio, yoduro de potasio, yoduro de calcio, yoduro de amonio, yodo elemental, o combinaciones de estos.

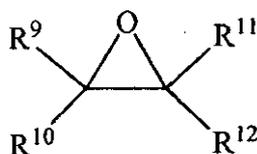
7. El método de la reivindicación 1, en el que:
 la fuente de yodo se usa en una cantidad de 0,05% a 10% en peso del fluoroalcohol.

8. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el fluoroalcohol tiene la estructura de F(CF₂)_m-OH o F(CF₂)_m-A-OH, en la que m es de 2 a 20, y A es un



en el que n es de 1 a 6, R¹ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de un hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo que contiene de 1-30 átomos de carbono, y R² y R³ se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alquileo que contiene de 2 a 30 átomos de carbono.

30 9. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el óxido de alquileo tiene la estructura:



en la que R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente uno de hidrógeno, un grupo alquilo, un alquil alcohol, un haluro de alquilo, un arilo, un alquilarilo o un éter alílico.

35 10. El método de la reivindicación 1, en el que:
 el óxido de alquileo se usa en una cantidad de 1% en moles a 100% moles por moles totales del

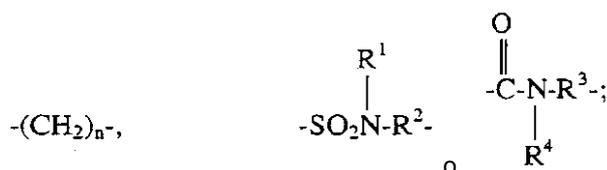
fluoroalcohol.

11. El método de la reivindicación 1, en el que:

el compuesto de boro se combina inicialmente con un no fluoroalcohol que subsiguientemente se sustituye por el fluoroalcohol.

5 12. El método de la reivindicación 1, que comprende combinar un compuesto de boro, seleccionado de al menos uno de un óxido de boro, un borato de alquilo, un ácido bórico, un anhídrido de ácido bórico, un ácido borónico, un ácido borínico, o sales o ésteres de dichos ácidos, o combinaciones de estos, y una fuente de yodo, con agentes reaccionantes de un fluoroalcohol y un óxido de alquileo en presencia de una base, y permitir que los agentes reaccionantes formen un producto de reacción de fluoroalcohol alcoxilado; y en el que el fluoroalcohol tiene la estructura $F(CF_2)_m-A-OH$, en la que m es de 2 a 20, y A es un

10



en el que n es de 1 a 6, R^1 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de un hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo que contiene de 1-30 átomos de carbono, y R^2 y R^3 se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alquileo que contiene de 2 a 30 átomos de carbono.

15 13. El método de la reivindicación 12, en el que:

el compuesto de boro es un borato de alquilo.

14. El método de la reivindicación 12, en el que:

20

el compuesto de boro se selecciona del grup que consiste en al menos un ácido bórico (H_3BO_3), ácido metabórico (HBO_2), ácido tetrabórico ($H_2B_4O_7$), óxido de boro (B_2O_3), borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de triisopropilo, borato de tripropilo, borato de tributilo, tetraborato de sodio, tetraborato de potasio, y combinaciones de estos.

15. El método de la reivindicación 12, en el que:

el compuesto de boro se usa en una cantidad de 0,01% en moles a 20% en moles por moles totales de fluoroalcohol.