



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 953

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 06 78
(21) PV 3736-78

(51) Int. Cl.³ C 08 F 14/18

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 01 02 83

(75)
Autor vynálezu DĚDEK VÁCLAV, prof. ing. CSc. a
CHVÁTAL ZDENĚK, ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy fluoropolyenů

1

Vynález se týká způsobu přípravy fluoropolyenů obecného vzorce $\text{CF}=\text{CF}/\text{CF}=\text{CF}/_{x+y-2}$ $\text{CF}=\text{CF}_2$ a $\text{CF}_2=\text{CF}/\text{CClFCF}_2/_{x+y-2}$ $\text{CF}=\text{CF}_2$, kde $x+y$ je v rozmezí 2 až 10.

Reakce používaná pro přípravu fluoropolyenů bývá dehalogenace vhodných fluorhalogenalkanů. Nejschůdnější preparativní cestou na perfluor-1,3-butadien bývá dehalogenace halogenbutanů, připravovaných dimerisacemi příslušných halogenjodethanů v přítomnosti anorganického akceptoru atomů jodu, přičemž výchozí halogenethany se získávají adicemi chlorjodu nebo bromjodu na chlortrifluorethylen /viz T.L.Knunjanta, G.C. Jakobson: Sintéziflororganických sojedinění, Izd. Chimia, Moskva, 1973/.

Příprava perfluor-1,3,5-hexatrienu byla zatím popsána jen v jediném patentu /US 2 705 229/1975/ pětistupňovou syntézou vycházející z 1,2-dichlor-1,2-difluorethylenu.

Uvedené nedostatky známého stavu techniky v daném oboru řeší způsob přípravy fluoropolyenů obecného vzorce $\text{CF}_2=\text{CF}/\text{CF}=\text{CF}/_{x+y-2}$ $\text{CF}=\text{CF}_2$ a $\text{CF}_2=\text{CF}/\text{CClFCF}_2/_{x+y-2}$ $\text{CF}=\text{CF}_2$, kde $x+y$ je v rozmezí 2 až 10, dehalogenací, jehož podstatou je, že se do reakční směsi, obsahující 1,2-dibrom-1-chlortrifluorethan vhání plynný chlortrifluorethylen za působení ultrafialového záření, načež se získané α,ω -dibromchlorfluoralkany obecného vzorce $\text{Br}/\text{CF}_2\text{C Cl F}/_x/\text{CCl F C F}_2/_y\text{Br}$, kde x plus y je v rozmezí

200 853

2 až 10, dehalogenují.

α, ω -Dibrompolyfluorchloralkany připravené podle vynálezu lze snadno dehalogenovat běžnými postupy, např. zinkem v ethanolu, na fluorpolyeny. Známou dehalogenací 1,4-dibrom-2,3-dichlorhexafluorbutanu / $x, y = 1$ / lze získat perfluor-1,3-butadien. Dehalogenace 1,6-dibrom-2,3,5-trichlornonafluorhexanu / $x = 2, y = 1$ / poskytují podle reakčních podmínek perfluor-1,3,5-hexatrien, 3-chlornonafluor-1,5-hexadien nebo směs obou sloučenin.

Popsaný způsob přípravy perfluor-1,3-butadienu a perfluor-1,3,5-hexatrienu je proti dosud publikovaným metodám výhodný tím, že se vyhýbá používání agresivních a dražších chemikálií, náročnějším reakčním podmínkám a nákladnějším zařízením. Syntézu způsobem podle vynálezu lze uskutečnit ve třech reakčních stupních za dosažení lepšího celkového výtěžku vycházející z komerčně dostupného chlortrifluorethylenu. Prvním reakčním stupněm je přitom snadná příprava 1,2-dibrom-1-chlortrifluorethanu adicí bromu na chlortrifluorethylen.

Vynález blíže objasňují následující příklady konkrétního provedení způsobu přípravy.

Příklad 1:

Roztok 15,8 g /0,04 mol/ 1,4-dibrom-2,3-dichlorhexafluorbutanu v ethanolu /20 ml/ byl přidáván k vroucí směsi ethanolu /100 ml/ a práškového zinku /40 g, 0,6 g atom/ aktivovaného stopou ledové kyseliny octové a směs byla dále zahřívána 5 h na vodní lázni pod zpětným chladičem. Těkavé podíly byly přitom zachyceny ve vymrazovací chlazené směsi suchého ledu a ethanolu a po vytřepání se směsí vody a ledové tříště byly vysušeny molekulárním sítem a předestilovány metodou "trap to trap". Bylo získáno 5,1 g /80% hexafluor-1,3-butadienu, jehož identita byla potvrzena IR a NMR spektry.

Příklad 2:

Roztok 20 g /0,04 mol/ 1,6-dibrom-2,3,5-trichlornonafluorhexanu v ethanolu /30 ml/ byl přikapáván do vroucí směsi ethanolu /150 ml/ a aktivovaného zinkového prachu /60 g, 0,9 g atom/. Směs byla ještě zahřívána 6 h na vroucí vodní lázni se současným pomalým odběru reakčních produktů refluxujícími při 65 až 78 °C v hlavě kolony. Vydestilovaná frakce byla protřepána s vodou /3 x 30 ml/ a vysušena chloridem vápenatým. Rektifikací bylo získáno 6,9 g frakce 65 až 72 °C, která byla směsí 65 % oktafluor-1,3,5-hexatrienu a 35 % 3-chlornonafluor-1,5-hexadienu.

Fluorované polyeny jsou meziprodukty pro přípravu polymerních materiálů a pro další syntézy; mají rovněž biocidní vlastnosti a nacházejí uplatnění také v textilní technologii.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy fluorpolyenů obecného vzorce $\text{CF}_2=\text{CF}/\text{CF}=\text{CF}/_{x+y-2} \text{CF}=\text{CF}_2$ a $\text{CF}_2=\text{CF}/\text{C Cl F CF}_2/_{x+y-2} \text{CF}=\text{CF}_2$, kde $x + y$ je v rozmezí 2 až 10 dehalogenací, vyznačující se tím, že se do reakční směsi, obsahující 1,2-dibrom-1-chlortrifluor-ethan vhání plynný chlortrifluorethylen za působení ultrafialového záření, načež se získané α, ω -dibromchlorfluoralkany obecného vzorce $\text{Br}/\text{CF}_2 \text{ C Cl F}/_x / \text{C Cl F C F}_2/_y \text{ Br}$, kde x plus y je v rozmezí 2 až 10, dehalogenují.