



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102006901403369
Data Deposito	06/04/2006
Data Pubblicazione	06/10/2007

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J		

Titolo

PROCESSO PER PREPARARE PERFLUOROPOLIETERI MONO-CARBOSSILICI AD ELEVATA
PUREZZA

CN ✓

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

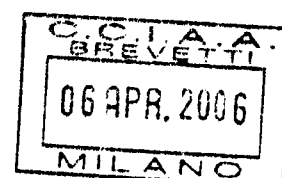
MI 2006A 000681

La presente invenzione riguarda un processo per l'ottenimento di composti perfluoropolieterei (PFPE) monofunzionali carbossilici ad elevata purezza mediante fluorurazione dei corrispondenti composti di-carbonilici aventi opportune distribuzioni di peso molecolare.

Più specificamente l'invenzione riguarda un processo per l'ottenimento di composti perfluoropolieterei (PFPE) monofunzionali di tipo acido o estereo con purezza superiore al 98%.

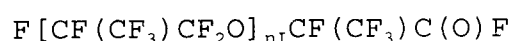
I PFPE carbossilici monofunzionali vengono generalmente utilizzati come tensioattivi, agenti di trattamento per superfici oppure come precursori di derivati aventi varie funzionalità, quali ad esempio ammidi o alcoli. Questi ultimi possono essere ulteriormente trasformati in altri derivati perfluoropolieterei, ad esempio acrilici, utili per la preparazione di polimeri. In quest'ultimo caso i perfluoropolieterei carbossilici monofunzionali e i loro derivati devono avere elevata purezza. Per esempio, nella preparazione di polimeri acrilici la presenza di perfluoropolieterei bifunzionali crea problemi durante la sintesi in quanto il composto bifunzionale porta alla reticolazione del polimero.

Inoltre anche la presenza di PFPE con terminali non reat-



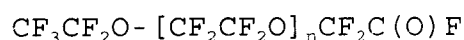
tivi (neutri) può dare effetti indesiderati, ad esempio nei polimeri acrilici si ha un'alterazione delle proprietà ottiche.

Al fine di ottenere PFPE monocarbonilici (per)fluorurati con purezza elevata, in particolare sostanzialmente esenti da PFPE di-carbonilici e neutri, sono stati sviluppati nell'arte appropriati processi. Ad esempio USP 3.250.808 descrive perfluoromonoacilfluoruri di formula:



dove nI è un numero intero compreso tra 1 e 100, ottenuti a partire dall'eossido del perfluoropropene (HFPO). Questo processo richiede l'impiego di eossido molto puro. In genere questo viene ottenuto per ossidazione controllata del perfluoropropene. Un ulteriore inconveniente é che il solvente utilizzato per la polimerizzazione deve essere aprotico dipolare sostanzialmente anidro.

USP 3.125.599 descrive perfluoromonoacilfluoruri di formula:

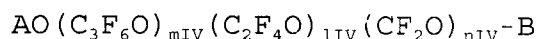


dove n è un numero intero compreso tra 0 e 50, ottenuti dall'eossido del tetrafluoroetilene (TFEO). Anche questo processo presenta gli stessi svantaggi citati per il processo che impiega l'eossido di propilene. Inoltre è ben noto che il TFEO è particolarmente pericoloso in quanto esplosivo, per cui occorre operare in modo appropriato.

Un altro metodo di sintesi diretta di PFPE monofunzionali

carbonilici è quello descritto nei brevetti USP 5.143.589, EP 393.230 e prevede l'utilizzo di clorotrifluoroetilene durante la fotoossidazione del tetrafluoroetilene (TFE) e/o esafluoropropene (HFP). Tuttavia questo processo ha lo svantaggio di portare anche all'ottenimento di PFPE con terminali $-\text{CF}_2\text{Cl}$. Questo provoca una riduzione delle prestazioni, ad esempio oleorepellenza, quando la miscela di PFPE ottenuta viene impiegata nel trattamento di superfici.

Altri processi dell'arte nota si basano sulla preparazione di miscele di perfluoropolieteri monocarbonilici, bicarbonilici e neutri e successiva separazione dei composti monofunzionali. Ad esempio USP 3.847.978 descrive la preparazione di perfluoropolieteri carbossilici di formula:



dove A e B, uguali o diversi, possono essere $-\text{CF}_2\text{COOH}$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $-\text{CF}_3$, mediante riduzione di perfluoropolieteri perossidici. In questo processo la selettività in monofunzionale di tipo acido è bassa; inoltre si esemplifica anche la possibilità di ottenere dai precursori chetonici PFPE monofunzionali carbossilici in cui l'altro terminale è $-\text{OCF}_2\text{H}$. Tuttavia, come è noto, i PFPE monofunzionali di questo tipo hanno lo svantaggio di avere scarse proprietà di oleorepellenza.

Altri metodi di preparazione di PFPE monofunzionali carbossilici sono descritti in US 2004/0147778 e in US

2004/0147780.

US 2004/0147778 descrive un processo a più fasi per la preparazione di PFPE monofunzionali carbonilici a partire dai corrispondenti composti di-carbonilici comprendente la fluorurazione catalitica parziale a bassa temperatura del PFPE carbonilico bifunzionale acilfluoruro a dare il corrispondente ipofluorito e la successiva decomposizione dell'ipofluorito. Questo processo risulta oneroso in quanto presenta più fasi. Inoltre, per prodotti aventi una bassa temperatura di ebollizione, la fase di decomposizione dell'ipofluorito deve essere condotta in pressione per evitare perdite di prodotto. In aggiunta la decomposizione dell'ipofluorito può risultare pericolosa a causa dell'elevata esplosività dello stesso.

US 2004/0147780 prevede un'unica fase di fluorurazione selettiva del PFPE diacil fluoruro con fluoro elementare su opportuno catalizzatore fino alla conversione totale del diacilfluoruro. In questo modo si evita il problema della decomposizione dell'ipofluorito della domanda di brevetto precedente. Questo processo permette di ottenere PFPE monocarbonilici con alte rese con un procedimento semplificato nel numero di fasi rispetto all'US 2004/0147778, ma tuttavia presenta inconvenienti simili a quelli di detta domanda. Infatti il processo opera a temperature preferibilmente comprese tra 40°C e 200°C e pertanto, per prodotti a bassa temperatura di ebollizione, si deve operare in pressione per evitare perdite di prodotto. Inoltre,



in questo campo di temperature, la presenza contemporanea di fluoro elementare e PFPE in fase gassosa comporta rischi di esplosione. Inoltre entrambi i processi di US 2004/0147778 e US 2004/0147780 hanno lo svantaggio di richiedere un elevato consumo di fluoro. Infatti, per separare efficacemente i PFPE monocarbossilici puri, è necessaria la completa conversione dei precursori di-carbonilici. Questo comporta l'ulteriore svantaggio di portare ad una elevata produzione di PFPE neutri.

Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che, se dopo fluorurazione la conversione dei composti di-carbonilici non è completa, si è in presenza di una miscela costituita dai PFPE monofunzionali, bifunzionali e neutri, dalla quale è impossibile separare i composti monofunzionali con elevata purezza, superiore al 98%, anche se si effettuano numerose distillazioni e rettifiche sia sulla miscela di composti carbonilici ottenuti dopo fluorurazione che sulla miscela finale contenente composti carbossilici. Si vedano gli esempi di confronto. Inoltre il processo descritto in US 2004/0147780 mostra che, nonostante la conversione dei PFPE bifunzionali di partenza sia completa, quando i pesi molecolari sono superiori a 1.000, la purezza dei perfluoropolietteri monocarbossilici risulta inferiore al 98% (si vedano gli esempi di detta domanda di brevetto).

E' anche noto separare perfluoropolietteri monofunzionali dai corrispondenti bifunzionali e neutri mediante metodi croma-

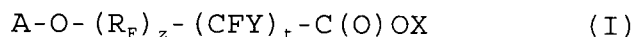
tografici o di adsorbimento su silice. Si vedano ad esempio USP 5.246.588, USP 5.262.057, USP 5.910.614, EP 1.614.703. Tuttavia questi metodi sono applicabili solo quando la funzionalità dei PFPE è alcolica o amminica e non si possono applicare alle funzionalità carbossiliche (si veda l'esempio di confronto).

Era quindi sentita l'esigenza di disporre di un processo per ottenere perfluoropolietteri mono-carbossilici che presentasse la seguente combinazione di proprietà:

- permettesse di raggiungere un'elevata purezza in componenti monofunzionali carbossilici, preferibilmente maggiore o uguale al 98%, più preferibilmente maggiore o uguale al 99%, anche aventi pesi molecolari elevati, ad esempio maggiori di 1.000;
- ottenimento di PFPE monofunzionali in cui i terminali non contenessero sostanzialmente cloro e idrogeno;
- non richiedesse come componente essenziale l'uso di solventi;
- permettesse di ottenere perfluoropolietteri monofunzionali carbossilici sia lineari che ramificati;
- impiegasse reagenti o intermedi non esplosivi e utilizzasse operazioni semplici di separazione.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un procedimento per preparare perfluoropolietteri mono-carbossilici ad elevata purezza che risolve il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di perfluoropolietteri mono-carbossilici, acidi o esteri, di formula:



in cui:

X = H, un radicale R alchilico con un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 10, lineare o ramificato, quando possibile, oppure un radicale ciclico C₅-C₇, opzionalmente contenente eteroatomi, ad esempio ossigeno; oppure un radicale arilico, preferibilmente benzilico;

Y = F, CF₃;

t è un numero intero da 1 a 3, t = 1 quando Y = CF₃; t = 1, 2 oppure 3 quando Y = F;

A è un terminale perfluoroalchilico C₁-C₄, lineare o ramificato, quando possibile, potendo un atomo di fluoro essere sostituito da un atomo di cloro ed essendo i terminali contenenti cloro, quando presenti, preferibilmente inferiori al 2% molare rispetto al totale dei terminali A;

z è un intero 0 oppure 1;

R_F è una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

(C₃F₆O), scelta tra (CF₂CF(CF₃)O) oppure (CF(CF₃)CF₂O);

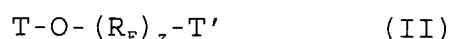
(CFYO), in cui Y è F oppure CF₃; (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O);

(CF₂CF₂CF₂CF₂O);

aventi peso molecolare o molecolare medio numerico compreso tra 180 e 8.000, preferibilmente tra 180 e 3.000, più preferibilmente tra 200 e 1.600,

comprendente le seguenti fasi:

- a) una o più distillazioni di perfluoropolietteri di formula



in cui:

z e R_F sono come sopra definiti;

T, T', uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i terminali funzionali $-CF_2COF$, $-CF(CF_3)COF$, $-CF_2CF_2COF$, $-CF_2CF_2CF_2COF$, $-CF_2C(O)CF_3$, $-COF$, e i terminali non funzionali (neutri) $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$, un atomo di fluoro potendo essere sostituito da un atomo di cloro, con la condizione che, quando presenti, i terminali neutri sono al massimo il 20% molare rispetto al totale dei terminali T e T'; preferibilmente i terminali contenenti cloro, quando presenti, sono inferiori all'1% molare rispetto al totale dei terminali T e T';

in modo da ottenere una frazione di PFPE di formula (II) in cui la differenza tra il peso molecolare minimo e il peso molecolare massimo dei componenti, definito come delta di peso molecolare, è inferiore o uguale a 600, operando in un intervallo di temperatura compreso tra $-50^\circ C$ e $+300^\circ C$ e ad una pressione compresa tra 10^{-3} mbar a 4 bar;

- b) fluorurazione parziale della frazione ottenuta in a) fino

ad ottenere un contenuto di terminali neutri dal 40% al 60% molare rispetto al totale dei terminali;

c) esterificazione c1) o idrolisi c2) come segue:

c1) esterificazione della miscela ottenuta in b) con un alcool R-OH in cui R è come sopra definito, in quantità stechiometrica con i terminali funzionali acilfluoruri della miscela ottenuta in b) e distillazione dell'HF che si forma;

oppure

c2) idrolisi della miscela ottenuta in b) con acqua utilizzata in rapporto stechiometrico con i terminali funzionali acilfluoruri della miscela ottenuta in b) e distillazione dell'HF che si forma;

d) distillazione del prodotto ottenuto in c1) o in c2) operando a temperature comprese tra +20°C e +300°C e ad una pressione compresa tra 10^{-3} mbar e 4 bar, preferibilmente tra 10^{-3} mbar e pressione atmosferica, in modo da ottenere una miscela di composti di formula (I) in cui il delta di peso molecolare dei componenti della miscela è lo stesso della frazione di perfluoropolietere di formula (II) ottenuta nella distillazione a).

La frazione di PFPE di formula (II) ottenuta nello step a) ha una differenza tra il peso molecolare minimo e il peso molecolare massimo dei componenti, delta di peso molecolare, inferiore o uguale a 600, preferibilmente inferiore o uguale a 300, più preferibilmente inferiore o uguale a 200.

La miscela di polimeri di formula (I) ottenuti nello step d) ha un delta corrispondente a quello dei PFPE di partenza di formula (II) ottenuti nello step a).

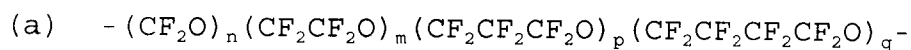
L'unità (C_3F_6O) può essere scelta tra $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$.

Nella fase a) e nella fase d) si può impiegare la comune distillazione e/o la distillazione con rettifica.

Come detto, la fase a) viene condotta in modo da ottenere un PFPE carbonilico di formula (II) avente un delta di pesi molecolari ben definito. Tale intervallo viene scelto in funzione del tipo di composto monofunzionale di formula (I) (acido o estere) che si vuole ottenere. Normalmente l'intervallo di pesi molecolari dei composti monocarbossilici (I) che si vogliono ottenere è funzione del tipo di applicazione. Infatti, a seconda del tipo di applicazione, può essere richiesta una distribuzione (delta) molto stretta o una più ampia; inoltre possono essere richiesti pesi molecolari più elevati o più bassi.

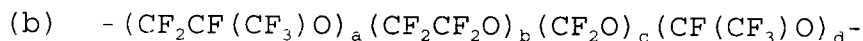
Pertanto in funzione di queste esigenze vengono scelte le condizioni di distillazione e/o rettifica della fase a) e i reagenti di esterificazione o idrolisi della fase c1) o c2).

R_F è preferibilmente scelto tra le seguenti classi:

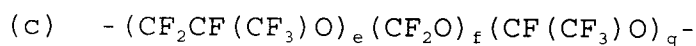


in cui m, n, p, q sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando n è diverso da zero m/n è preferibilmente

compreso tra 0,1 e 20; quando $(m+n)$ è diverso da zero $(p+q)/(m+n)$ è preferibilmente compreso tra 0 e 0,2, estremi inclusi;



in cui a, b, c, d sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando b è diverso da zero a/b è preferibilmente compreso tra 0,1 e 10; quando $(a+b)$ è diverso da zero $(c+d)/(a+b)$ è preferibilmente compreso tra 0,01 e 0,5, più preferibilmente tra 0,01 e 0,2;



in cui e, f, g sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando e è diverso da zero $(f+g)/e$ è preferibilmente compreso tra 0,01 e 0,5, più preferibilmente tra 0,01 e 0,2.

Nella fase b) la fluorurazione può essere condotta per via fotochimica e/o termica e/o catalitica secondo quanto descritto in USP 4.664.766; GB 1.226.566, USP 5.319.147, preferibilmente per via fotochimica. La fluorurazione viene condotta in modo parziale, in quanto è stato trovato che nell'intervallo sopra indicato si massimizza il contenuto di composti monofunzionali nella miscela. Difatti la Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che non è necessario fluorurare fino alla completa scomparsa del precursore bifunzionale per ottene-



re monofunzionali a purezza maggiore del 98%.

Pertanto con il processo della presente invenzione si ha un consumo di fluoro inferiore rispetto all'arte nota, con un risparmio di fluoro di circa il 20% e una produzione di composti neutri pari al massimo al 25% rispetto al totale dei componenti della miscela. In particolare è preferito fluorurare fino ad ottenere un contenuto di terminali neutri compreso tra il 40% e il 50%. La percentuale dei terminali neutri rispetto ai terminali totali viene determinata mediante analisi strutturale NMR ^{19}F .

La fase c1) di esterificazione e il suo reagente o la fase di idrolisi c2) vengono scelti a seconda del composto finale che si desidera ottenere. In particolare, per ottenere elevate purezze, superiori al 98%, maggiore è il delta di peso molecolare ottenuto nella fase a) (delta prefissato), maggiore dovrà essere il peso molecolare del reagente di esterificazione della fase c1). Inoltre, a parità di reagente di esterificazione, tanto maggiore è la purezza del monofunzionale di formula (I) richiesta, tanto minore dovrà essere il delta di peso molecolare della frazione ottenuta in a).

Il delta di peso molecolare dei composti ottenuti in a) viene determinato analiticamente mediante tecniche gascromatografiche, nel caso di prodotti aventi pesi molecolari inferiori a 1.200, e con GPC (Gel Permeation Chromatography) quando i pesi molecolari superano 1.200. Queste tecniche possono essere

utilizzate anche in combinazione tra loro.

Nel caso di esterificazione, cioè quando $X = R$ in formula (I), come detto, il PFPE di formula (II) è distillato/rettificato nella fase a) in modo da avere un delta di peso molecolare prefissato inferiore o uguale a 600. In particolare, per avere purezze superiori al 98%, preferibilmente superiori al 99%, sono preferite le seguenti condizioni:

- quando il delta è inferiore o uguale a 200

R è un gruppo alchilico C_1-C_{10} , lineare, ramificato, quando possibile, o ciclico, quando possibile, opzionalmente contenente uno o più atomi di eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 200 e 300 (incluso 300)

R = alchile C_4-C_{10} , lineare, ramificato, quando possibile, o ciclico, quando possibile, opzionalmente contenente uno o più atomi eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 300 e 400 (incluso 400)

R = alchile C_6-C_{10} , lineare, ramificato o ciclico, opzionalmente contenente uno o più atomi eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 400 e 500 (incluso 500)

R = alchile C_7-C_{10} , lineare, ramificato o ciclico, opzio-

nalmente contenente uno o più atomi eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 500 e 600 (incluso 600)

R alchilico C_8-C_{10} , lineare, ramificato o ciclico, opzionalmente contenente uno o più atomi eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico.

Nel caso in cui si effettui l'idrolisi c2), cioè quando $X = H$ in formula (I), per ottenere purezze superiori al 98%, preferibilmente 99%, è preferibile che il delta di peso molecolare dei PFPE di formula (II) ottenuti dalla fase a) sia inferiore o uguale a 300.

I PFPE dicarbonilici di formula (II) utilizzati nella fase a) sono noti. Essi possono essere preparati, ad esempio, a partire da PFPE perossidici secondo quanto descritto in EP 1.568.730. In alternativa, i PFPE dicarbonilici di formula (II) possono essere preparati secondo quanto ad esempio descritto nei brevetti USP 5.258.110, USP 5.488.181 mediante polimerizzazione di fluoroolefine quali C_3F_6 e/o C_2F_4 con ossigeno a bassa temperatura in presenza di iniziatori radicalici, quali fluoro o ipofluoriti, opzionalmente in presenza di luce UV, e successiva riduzione, ad esempio con idrogeno su un opportuno catalizzatore contenente palladio, come ad esempio descritto in USP 6.127.498.

I PFPE carbonilici di formula (II) ottenuti con i procedimenti noti presentano un'ampia distribuzione di pesi molecolari generalmente compresa tra 210 e 8.000.

Come già detto, la Richiedente ha sorprendentemente trovato che, se si sottopone a fluorurazione PFPE di-carbonilici aventi un delta di peso molecolare inferiore o uguale a 600, è possibile ottenere i corrispondenti composti monofunzionali carbossilici con elevate purezze, superiori a quelle ottenibili nell'arte nota, anche superiori al 98%, preferibilmente superiori al 99%, combinate con alte rese, preferibilmente maggiori del 90%.

Utilizzando i delta individuati dalla Richiedente è stato trovato che, per avere elevate purezze e rese in monofunzionale (dove per resa si intende la resa di recupero del monofunzionale dalla miscela), non è necessario effettuare la fluorurazione fino alla completa conversione dei PFPE di-carbonilici di formula (II) come invece insegnato nell'arte nota, con i vantaggi sopra indicati.

Inoltre è stato trovato dalla Richiedente che è possibile utilizzare nello step b) anche fluorurazioni non catalitiche, quali quella fotochimica e termica in assenza di catalizzatore, che, come ben noto, non sono selettive in monofunzionale in quanto puramente statistiche.

Nel processo della presente invenzione, infatti, per separare i monofunzionali carbossilici con elevate purezze è suffi-

ciente una conversione del 40% dei terminali carbonilici del PFPE di partenza anziché una conversione di circa il 70% dei terminali come insegnato nell'arte nota (corrispondente alla conversione completa dei composti di-carbonilici). Si vedano gli esempi della domanda di brevetto US 2004/0147780.

Inoltre il processo della presente invenzione permette di ottenere monofunzionali carbossilici con elevata purezza, superiore al 98% e con una resa superiore al 90%, anche nel caso di composti ad alto peso molecolare medio numerico, ad esempio superiore a 1.000.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPI

Caratterizzazione

Resa in perfluoropolieteri monocarbossilici

Si intende la quantità percentuale in peso di composti monofunzionali carbossilici recuperati dopo distillazione rispetto alla quantità di composti monofunzionali carbossilici contenuti nella miscela fluorurata nella fase b).

Distribuzione dei pesi molecolari

La distribuzione dei pesi molecolari dei prodotti viene determinata con tecniche analitiche diverse in funzione del peso molecolare.

Nel caso di pesi molecolari inferiori a 1.200 si utilizza l'analisi gascromatografica del campione precedentemente tra-

sformato nel corrispondente estere metilico.

Nel caso di pesi molecolari superiori a 1.200 si utilizza la tecnica GPC applicata al corrispondente estere metilico. Nel caso in cui la distribuzione comprende pesi molecolari sia inferiori che superiori a 1.200 le due tecniche possono essere combinate.

Determinazione della struttura dei composti

La determinazione della struttura dei composti esaminati è effettuata mediante analisi NMR ^{19}F e ^1H . Inoltre, con tale analisi, è possibile determinare le quantità relative dei terminali carbonilici e dei terminali neutri e quindi le relative percentuali.

Determinazione della purezza

Per purezza si intende il contenuto percentuale ponderale di composti monofunzionali carbossilici nel campione analizzato (campione ottenuto dalla distillazione d).

La purezza dei prodotti è determinata mediante analisi gascromatografica del corrispondente estere metilico se il peso molecolare non supera 1.200.

Per pesi molecolari superiori a 1.200 (fino a pesi molecolari di 3.000) la purezza è determinata utilizzando il metodo qui di seguito descritto applicato all'acido carbossilico.

Si pesano 0,5 g di campione e 1 g di esafluorossilene in una provetta da centrifuga da 10 ml. Si aggiungono 5 g di soluzione acquosa contenente il 10% in peso di polietilenimina con

peso molecolare medio numerico di 2.000. La miscela è agitata e quindi centrifugata per separare le fasi.

La fase inferiore costituita essenzialmente dai prodotti non funzionali è analizzata mediante analisi NMR ^{19}F . Si determina la struttura, il peso molecolare medio numerale e la concentrazione di composti neutri contenuti nel campione in esame.

La fase superiore, costituita dalla soluzione acquosa dei componenti funzionali, è lavata 2 volte con esafluorossilene per eliminare le ultime tracce di composti neutri. La fase acquosa risultante, non contenente più i componenti neutri, è addizionata con 1 g di esafluorossilene, acidificata poi con 5 g di acido cloridrico al 37%, ed infine viene centrifugata per recuperare la fase inferiore. Quest'ultima viene analizzata mediante analisi NMR ^{19}F . Si determina la struttura ed il peso molecolare medio numerale. Dal rapporto tra terminali funzionali (acidi carbossilici) e terminali neutri viene calcolato il contenuto di composti bifunzionali.

Il contenuto di composti neutri e bifunzionali determina la purezza in componenti monofunzionali.

Determinazione della composizione della miscela

La determinazione del contenuto in percentuale di composti bicarbonilici, monocarbonilici e neutri nella miscela di riferimento viene effettuata utilizzando i metodi analitici già descritti per la determinazione della purezza, ovvero gascromatografia della miscela in forma di estere metilico e tecnica di

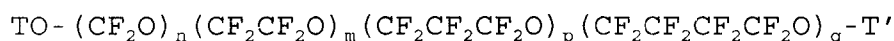
separazione della miscela in forma di acido carbossilico.

Esempio 1

Preparazione di frazioni di PFPE diacilfluoruri di formula (II) aventi una distribuzione di pesi molecolari di ampiezza inferiore o uguale a 600

Per preparare le frazioni di cui sopra si procede operando con il seguente procedimento.

Seguendo l'insegnamento di US 2005/0192413 A1 si prepara un PFPE perossidico che successivamente viene ridotto chimicamente mediante idrogenazione catalitica come descritto in US 2004/0024153, ottenendo un PFPE diacilfluoruro avente la formula generale



in cui $m/n = 1,94$ e $(p+q)/(m+n) = 0,014$;

T e T' sono i terminali di catena $-\text{CF}_2\text{COF}$ e avente un peso molecolare medio numerico di 790.

12,9 kg del diacilfluoruro sopra ottenuto vengono distillati a pressione atmosferica portando la temperatura di caldaia fino a 290°C ottenendo una frazione distillata (FD) da 5,4 kg e una frazione di residuo (FR) da 7,0 kg. In trappola fredda a -70°C sono recuperati 263 g di frazione leggera (FL).

La frazione FR ha la struttura definita sopra con peso molecolare medio numerale (M_n) pari a 1.434 in cui $m/n = 2,08$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0108$ ed ha i terminali $-\text{CF}_2\text{COF}$.

La frazione FD ha la struttura definita sopra con $M_n = 538$

in cui $m/n = 1,97$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0061$ ed ha i terminali $-CF_2COF$.

La frazione FL è costituita essenzialmente da una miscela dei seguenti diacil fluoruri: $FC(O)CF_2OCF_2COF$ (85,3% molare), $FC(O)CF_2OCF_2OCF_2COF$ (13,3% molare) e $FC(O)CF_2OCF_2CF_2OCF_2COF$ (1,4% molare).

La frazione distillata FD è analizzata mediante analisi gascromatografica del corrispondente estere metilico e l'analisi mostra che la miscela è costituita essenzialmente da 20 composti di formula (II) aventi pesi molecolari compresi tra 276 e 1.000.

3 kg di diacilfluoruro frazione distillata FD sono rettificati a pressione atmosferica su colonna in AISI 316 a 5 piatti operando con un rapporto di riflusso pari a 2. Dalla rettifica si ottengono tre frazioni, ciascuna avente un delta di pesi molecolari inferiore a 600 come riportato in tabella 1.

Tabella 1

Frazione	1	2	3 (residuo)
Temperatura di testa (°C)	40-88	88-174	>174
Temperatura di caldaia (°C)	127-149	149-204	>204
Campo di pesi molecolari	< 400	400-700	700-1.000
Peso della frazione (grammi)	740	1.370	880
Resa (% peso)	25	46	29
Mn	345	542	847
m/n	1,97	1,96	1,98
$(p+q)/(m+n)$	0,0012	0,0060	0,0031

Successivamente vengono sottoposti a rettifica 2,15 kg di diacilfluoruro frazione residuo FR ottenuta in precedenza alla pressione di 0,5-0,75 mbar. La rettifica avviene in colonna in AISI 316 a 2 piatti operando con rapporto di riflusso pari a 5.

Dalla rettifica della frazione residuo FR si ottengono tre frazioni come riportato in tabella 2

Tabella 2

Frazione	4	5	6 (residuo)
Temperatura di testa (°C)	52-107	107-158	>158
Temperatura di caldaia (°C)	82-132	132-203	>203
Campo di pesi molecolari	1.000-1.300	1.300-1.600	> 1.600
Peso della frazione (grammi)	510	650	970
Resa (% peso)	24	30	46
Mn	1.086	1.438	1.807
m/n	1,97	1,98	1,98
(p+q) / (m+n)	0,013	0,011	0,010

La frazione 4 e la frazione 5 presentano un delta di pesi molecolari inferiore a 600.

Successivamente 1,2 kg di diacilfluoruro frazione distillata FD sono sottoposti a rettifica a pressione atmosferica nelle condizioni riportate in tabella 3, su una colonna in AISI 316 a 5 piatti operando con rapporto di riflusso pari a 2. Dalla rettifica si ottengono due frazioni come riportato in tabella 3.

Tabella 3

Frazione	7	8 (residuo)
Temperatura di testa (°C)	40-88	> 88
Temperatura di caldaia (°C)	127-149	> 149
Campo di pesi molecolari	< 400	400-1.000
Peso della frazione (grammi)	297	898
Resa (% peso)	25	75
Mn	345	661
m/n	1,97	1,96
(p+q) / (m+n)	0,0012	0,0044

La frazione 8 presenta un delta di pesi molecolari di ampiezza pari a 600.

Esempio 2

Preparazione di una frazione di acidi carbossilici monofunzionali di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 370 e 670

500 g della frazione 2 ottenuta nell'esempio 1 ed avente peso molecolare compreso tra 400 e 700 sono fluorurati (fase b) mediante fluorurazione fotochimica secondo quanto descritto nel brevetto USP 4.664.766, alimentando a pressione atmosferica 2,5 Nl/h di F₂ gassoso nel reattore mantenuto a -20°C. La reazione è attivata mediante l'utilizzo di una lampada UV da 150 W. Il decorso della reazione è seguito mediante analisi NMR. Dopo 10 ore di reazione si ottiene un prodotto contenente il 50% di terminali alchilici perfluorurati determinato mediante analisi NMR.

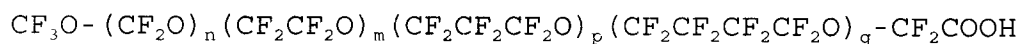
Successivamente 250 g di prodotto fluorurato avente un peso equivalente di 514 sono idrolizzati (fase c2) a $T = 0^{\circ}\text{C}$ in un reattore costruito in PFA (fluoropolimero) aggiungendo 8,75 g di acqua che rappresentano la quantità stechiometrica di acqua necessaria all'idrolisi dei terminali acilfluoruro. L'HF che si genera è distillato fino a 70°C .

Un'aliquota di 218,5 g di miscela ottenuta da idrolisi che, analizzata mediante gascromatografia come descritto nella caratterizzazione, risulta contenere il 50% in peso di composti monofunzionali, viene poi rettificata (fase d) in una colonna in vetro con riempimento ad anelli Raschig di diametro 3 cm e altezza 20 cm.

Si distilla a 51 mbar fino 108°C ottenendo 52,8 g di una frazione costituita da composti aventi entrambi i terminali alchilici perfluorurati (composti neutri) aventi pesi molecolari compresi tra 350 e 650; quindi si distilla a 0,23 mbar tra 38°C e 79°C ottenendo 106,2 g di una frazione contenente PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) avente pesi molecolari compresi tra 370 e 670.

Quest'ultima frazione risulta avere una purezza in PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) del 99,2% e contiene lo 0,8% di composti neutri.

La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 96,4% in peso rispetto a quanto contenuto nella miscela. La struttura dell'acido carbossilico monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0060$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 517.

Rimane un residuo di distillazione della fase d) pari a 54,1 g costituito dal 99,1% di componenti bifunzionali con peso molecolare compreso tra 400 e 700.

Esempio 3 (confronto)

Preparazione di acidi carbossilici monofunzionali di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 250 e 970

E' stato ripetuto l'esempio 2 ma sottoponendo a fluorurazione la frazione FD preparata nell'esempio 1 avente pesi molecolari compresi tra 276 e 1.000 e quindi con un delta di pesi molecolari maggiore di 600.

250 g della frazione FD vengono fluorurati (fase b) fotochimicamente a -20°C per 8 ore con 1,5 Nl/h di F_2 gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 49% dei terminali neutri (alchilici perfluorurati).

209 g di questo prodotto, avente peso equivalente pari a 500, sono quindi idrolizzati (fase c2) con 7,51 g di acqua secondo la metodica indicata nell'esempio 2.

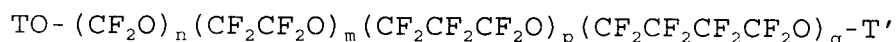
Utilizzando la colonna di rettifica descritta nell'esempio 2 si rettificano (fase d) 187 g di prodotto idrolizzato che all'analisi gascromatografica risulta contenere il 50% in peso di composti monofunzionali.

Distillando fino a 107°C con un vuoto di 50 mbar si ottiene una prima frazione (frazione A) da 38,6 g costituita da una miscela di composti neutri e monofunzionali.

Distillando tra 46°C a 0,65 mbar e 79°C a 0,23 mbar si ottengono 68,1 grammi di frazione (frazione B) contenente acidi monofunzionali con pesi molecolari compresi tra 370 e 670. L'analisi gascromatografica mostra che la frazione B ha una purezza in componenti monofunzionali pari al 63,1%; il complemento a 100 è costituito da una miscela di composti bifunzionali e di composti neutri.

La resa di composti monofunzionali presenti nella frazione B è risultata pari al 46,0% in peso di quanto contenuto nella miscela distillata (in 187 g).

La struttura dell'acido carbossilico determinata mediante NMR risulta:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0063$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 502;

T e T' sono i terminali di catena $-\text{CF}_2\text{COOH}$ (49,5% molare) e CF_3 (50,5% molare).

Il tentativo di purificare ulteriormente questa miscela (frazione B) con colonne di rettifica non ha dato sostanziali miglioramenti della purezza del prodotto.

Il residuo (frazione C) risulta costituito prevalentemente da composti monofunzionali con pesi molecolari compresi tra 670

e 970 e dai bifunzionali con pesi molecolari compresi tra 400 e 1.000. Anche da quest'ultimo residuo non è stato inoltre possibile recuperare i componenti monofunzionali con un grado di purezza elevato, maggiore del 98%.

Dal confronto dei dati dell'esempio 2 con quelli dell'esempio 3 (confronto) risulta evidente che la fluorurazione dei terminali carbonilici di frazioni aventi un'ampiezza di distribuzione di pesi molecolari al di fuori degli intervalli definiti nella presente invenzione non permette l'ottenimento di monofunzionali carbossilici ad elevata purezza pur incrementando l'efficienza dell'operazione di rettifica finale.

Pertanto l'ottenimento mediante la fase di distillazione a) di frazioni aventi un delta di pesi molecolari inferiore a 600 e la successiva fluorurazione dei terminali carbonilici risulta essenziale per poter ottenere composti carbossilici monofunzionali ad elevata purezza.

Esempio 4 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 3 (confronto) ma utilizzando un differente metodo di fluorurazione ed effettuando una distillazione dei composti carbonilici secondo quanto insegnato da US 2004/0147780.

120 g della frazione FD preparata nell'esempio 1, avente pesi molecolari compresi tra 276 e 1.000 e con un delta di pesi molecolari maggiore di 600, vengono fluorurati cataliticamente con la metodica indicata in US 2004/0147780.

La miscela iniziale è caricata in un reattore da 200 ml assieme a 3 g di CsF precedentemente anidridificati. La reazione è condotta a 70°C alimentando 1 Nl/h di F₂ gassoso per 6 ore fino ad ottenere 112 g una miscela di prodotti contenente il 50% di terminali alchilici perfluorurati.

La miscela ottenuta risulta avere un peso equivalente di 510 ed un contenuto molare di composti neutri del 26%, di monofunzionali del 50% e di bifunzionali del 24%.

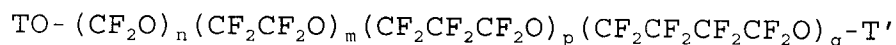
95,2 g di detta miscela vengono poi idrolizzati con 3,36 g di acqua.

Dopo eliminazione dell'HF, 88,2 g di prodotto idrolizzato sono distillati utilizzando la colonna di rettifica descritta nell'esempio 2.

Distillando tra 42°C (a 0,3 mbar) e 79°C (a 0,25 mbar) si ottengono 41,3 g di una frazione contenente monofunzionali avente pesi molecolari compresi tra 370 e 670. L'analisi gascromatografica di questa frazione mostra che essa ha una purezza in componenti monofunzionali pari al 62,9%, la parte rimanente essendo costituita dal 20,6% di composti neutri e dal 16,5% di composti bifunzionali.

La resa di composti monofunzionali isolati mediante distillazione è risultata pari al 59% in peso di quanto contenuto nella miscela distillata.

La struttura dell'acido carbossilico risulta:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0064$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 496;

T e T' sono i terminali di catena $-\text{CF}_2\text{COOH}$ (48,5% molare) e CF_3 (51,5% molare).

Il tentativo di purificare ulteriormente questa miscela con colonne di rettifica non ha dato sostanziali miglioramenti della purezza del prodotto.

Il residuo di tale distillazione è costituito da una miscela di composti monofunzionali con pesi molecolari compresi tra 670 e 970 e da bifunzionali con pesi molecolari compresi tra 400 e 1.000.

Anche in questo caso, il tentativo di purificare ulteriormente la miscela con colonne di rettifica non ha dato sostanziali miglioramenti nella purezza, non ottenendo purezze elevate, superiori al 98%.

Dal confronto dei dati dell'esempio 2 con quelli dell'esempio 4 (confronto) risulta che la fase di distillazione a) del processo della presente invenzione effettuato prima della fluorurazione è essenziale per poter ottenere monofunzionali carbossilici ad elevata purezza.

Ciò risulta inaspettato in quanto l'arte nota non insegna ad ottenere monofunzionali carbossilici ad elevata purezza e resa sottoponendo a fluorurazione diacilfluoruri (dicarbonili) aventi una prefissata ampiezza di distribuzione di pesi molecolari.

Infatti risulta evidente dagli esempi che, partendo da diacil fluoruri aventi un delta di pesi molecolari al di fuori dell'intervallo rivendicato, non è possibile ottenere monofunzionali carbossilici ad elevata purezza pur incrementando l'efficienza dell'operazione di rettifica e impiegando una tecnica di fluorurazione catalitica, come descritto in US 2004/0147780, che è nota essere selettiva per la sintesi di monofunzionali.

Esempio 5 (confronto)

Separazione di monofunzionali carbossilici mediante gel di silice

10 g della miscela ottenuta dalla fase di idrolisi dell'esempio 2 contenente acidi carbossilici vengono caricati in una colonna cromatografica avente diametro 2,5 cm e altezza 60 cm e caricata con 100 grammi di gel di silice utilizzando la stessa procedura di separazione descritta nei brevetti USP 5.246.588, USP 5.262.057 e USP 5.910.614, per separare i monofunzionali dai bifunzionali e neutri senza essere sottoposti alla fase di rettifica d).

L'eluizione con miscele di solventi fluorurati e solventi polari, come suggerito dal brevetto USP 5.910.614, permette la separazione dei componenti neutri (2,4 g con resa 96% in peso) ma i componenti acidi (mono e bifunzionali) non possono essere nè recuperati nè separati in quanto rimangono adsorbiti sul gel di silice della colonna.

**Esempio 6**

Preparazione di una frazione di acidi carbossilici monofunzionali di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 670 e 970

210 g della frazione 3 (residuo) di diacilfluoruri ottenuta nell'esempio 1, aventi peso molecolare compreso tra 700 e 1.000, sono fluorurati (fase b) fotochimicamente a 20°C per 6,5 ore con 1 Nl/h di F₂ gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 51% di terminali neutri e peso equivalente 834.

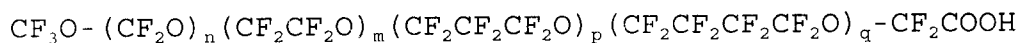
192 g di prodotto fluorurato sono quindi idrolizzati (fase c) con 4,15 g di acqua secondo la metodica indicata nell'esempio 2.

188,9 g della miscela così ottenuta, che, analizzata mediante gascromatografia, risulta contenere il 50% in peso di composti monofunzionali carbossilici, sono rettificati (fase d) alla pressione di 0,22 mbar nel campo di temperatura compreso tra 79°C e 107°C.

Si ottengono 89,7 g di prodotto che, sottoposto ad analisi gascromatografica, mostra una purezza in componenti monofunzionali carbossilici pari al 98,7% ed avente pesi molecolari compresi tra 670 e 970.

La resa nel monofunzionale recuperato in distillazione è pari al 93,8%.

La struttura dell'acido carbossilico monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,98$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0031$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 818.

Una seconda rettifica di questo prodotto ha incrementato la purezza ottenendo un valore superiore al 99,9%.

Esempio 7

Preparazione di una frazione di acidi carbossilici monofunzionali di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 970 e 1.270

260 g della frazione 4 ottenuta nell'esempio 1, contenente diacilfluoruri aventi peso molecolare compreso tra 1.000 e 1.300, sono fluorurati (fase b) fotochimicamente a 20°C per 4,5 ore con 1,5 Nl/h di F_2 gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 51% di terminali neutri ed avente un peso equivalente pari a 1.079.

243 g del prodotto fluorurato vengono poi idrolizzati (fase c2) con 4,06 g di acqua secondo la metodica indicata nell'esempio 2.

239 g di prodotto ottenuto, contenente il 50,8% in peso di composti monofunzionali carbossilici, sono rettificati (fase d) alla pressione di 0,21 mbar nel campo di temperatura compreso tra 106°C e 137°C.

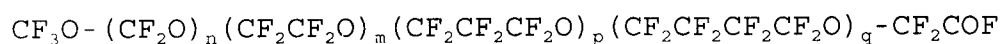
Si ottengono 115,6 g di prodotto che, sottoposto ad analisi gascromatografica, mostra una purezza in componenti monofunzionali carbossilici pari al 98,2% ed avente pesi molecolari



compresi tra 970 e 1.270.

La resa nel monofunzionale carbossilico recuperato in distillazione è pari al 93,5%.

La struttura dell'acido carbossilico monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,98$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0116$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 1.059.

Una seconda distillazione di questo prodotto ha incrementato la purezza ottenendo un valore pari a 99,8%.

Esempio 8

Preparazione di una frazione di esteri benzilici di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 460 e 1.060

215 g della frazione 8 dell'esempio 1, contenente diacilfluoruri aventi peso molecolare compreso tra 400 e 1.000, vengono fluorurati fotochimicamente a -20°C per 5,5 ore con 1,5 Nl/h di F_2 gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 48% dei terminali neutri e avente peso equivalente di 610.

192 g di prodotto fluorurato vengono poi esterificati con 34,01 g (quantità stechiometrica) di alcol benzilico applicando la metodica indicata nell'esempio 2.

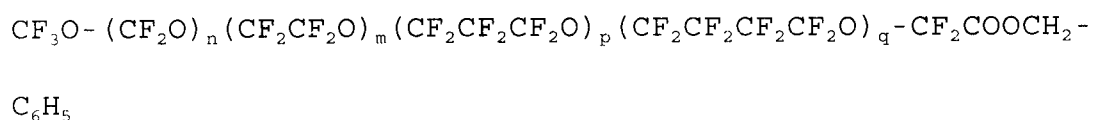
Utilizzando la colonna di rettifica descritta nell'esempio 2 si rettificano 191 g di prodotto contenente il 49,6% in peso di esteri benzilici monofunzionali.

Distillando tra 108°C (a 0,26 mbar) e 149°C (a 0,23 mbar) si ottengono 93,6 g di frazione di estere monofunzionale (frazione B) avente pesi molecolari compresi tra 460 e 1.060.

L'analisi GC di questa frazione mostra che essa ha una purezza in componenti monofunzionali pari al 99,5%, il resto essendo non funzionali.

La resa di composti monofunzionali isolati mediante distillazione è risultata pari al 98,3% in peso di quanto contenuto nella miscela distillata (191 g).

La formula dell'estere monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0045$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 720.

Il risultato ottenuto in questo esempio mostra che, se si ha un delta di pesi molecolari pari a 600, è possibile ottenere una purezza in monocarbossile molto elevata, superiore al 99%, utilizzando come agente di esterificazione l'alcol benzilico.

Esempio 9

Preparazione di una frazione di esteri butilici di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 420 e 720

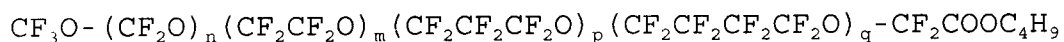
142,3 g di prodotto fluorurato ottenuto nell'esempio 2, contenente il 50% di terminali neutri ed avente un peso equivalente pari a 514, vengono esterificati facendoli reagire con

20,5 g di 1-butanolo e distillando l'HF formato secondo le modalità descritte in precedenza. L'estere ottenuto, analizzato mediante gascromatografia, risulta contenere il 50% in peso di composti monofunzionali.

143,8 g del prodotto ottenuto dall'esterificazione sono rettificati utilizzando la colonna di rettifica descritta nell'esempio 2 alla pressione di 47-48 mbar nel campo di temperatura compreso tra 105°C e 147°C.

Si ottengono 70,6 g di prodotto che all'analisi gascromatografica mostra una purezza in componenti monofunzionali esterei pari al 99,1%. La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 97,3%.

La struttura dell'estere carbossilico monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0060$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 569.

Un seconda rettifica di questo prodotto ha incrementato la purezza ottenendo un valore superiore al 99,9%.

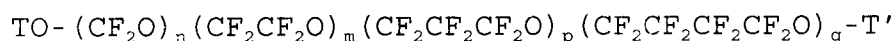
Esempio 10

Preparazione di una frazione di esteri metilici di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 480 e 680

295 g della frazione 2 ottenuta nell'esempio 1 sono rettificati a pressione atmosferica su una colonna in AISI a 5 piat-

ti fino alla temperatura di 112°C in modo da ottenere una frazione avente un delta di peso molecolare molto basso, intorno a 200.

Si ottengono 209,5 g di una frazione avente pesi molecolari compresi tra 500 e 700 e che all'analisi risulta avere una struttura:



in cui $m/n = 1,96$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0053$,

T e T' sono i terminali di catena $-\text{CF}_2\text{COF}$ e avente un peso molecolare medio numerico di 591.

122 g della frazione di diacilfluoruri sopra ottenuta sono fluorurati fotochimicamente a -25°C per 5,5 ore con 1 Nl/h di F_2 gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 53% di terminali neutri ed avente peso equivalente pari a 596.

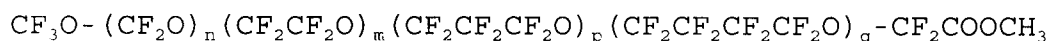
Il prodotto fluorurato (115,5 g) è quindi esterificato con 6,2 g di metanolo seguendo la stessa metodica utilizzata per l'idrolisi nell'esempio 2.

98,1 g di prodotto esterificato, che all'analisi gascromatografica mostra un contenuto di componenti monofunzionali carbossilici pari al 49,8% in peso, sono rettificati alla pressione di 51 mbar nel campo di temperatura compreso tra 96°C e 138°C.

Si ottengono 47,9 g del prodotto che all'analisi gascromatografica mostra una purezza in componenti monofunzionali carbossilici pari al 98,9% aventi pesi molecolari compresi tra 480

e 680. La resa nel monofunzionale recuperato è pari al 97%.

La struttura dell'estere metilico monofunzionale risulta:



in cui $m/n = 1,97$ e $(p+q)/(m+n) = 0,0052$,

e avente un peso molecolare medio numerico di 578.

Una seconda rettifica di questo prodotto ha incrementato la purezza ottenendo un valore superiore al 99,9%.

Esempio 11

Preparazione di una frazione di esteri metilici di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 194 e 260

100,4 g della frazione leggera FL di acilfluoruri ottenuta nell'esempio 1, costituita essenzialmente da una miscela di

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 85,3% molare,

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 13,3% molare,

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 1,4% molare,

sono fluorurati fotochimicamente a -40°C con 1 Nl/h di F_2 per 13 ore fino a convertire il 55% dei terminali acilfluoruro della specie $\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$.

La miscela fluorurata (69,5 grammi) ha la seguente composizione molare:

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 22,5%

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 3,5%

$\text{FCOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ 0,4%

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{COF}$ 54,9%

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$	8,6%
$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$	0,9%
CF_3OCF_3	3,4%
$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_3$	5,3%
$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$	0,5%

La miscela viene esterificata facendola reagire con 13 g di metanolo a -20°C , distillando successivamente l'HF formato secondo le modalità già descritte.

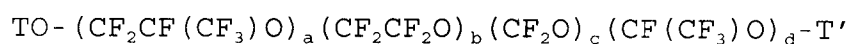
Si ottengono 64,8 g di una miscela che viene rettificata a pressione atmosferica ottenendo 34,0 g (resa 96,8%) dell'estere $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ con purezza GC superiore al 99,9% e 7,3 g (resa 96,1%) dell'estere $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ con purezza del 99,0%.

5 g dell'estere $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ sono rettificati su colonna SPALTHOR Fisher (90 piatti teorici). La purezza del prodotto ottenuto risulta superiore al 99,9%.

Esempio 12

Preparazione di una frazione di acidi carbossilici a catena ramificata di formula (I) aventi una distribuzione di pesi molecolari nell'intervallo compreso tra 570 e 870

Seguendo quanto descritto nel brevetto USP 5.488.181 e nel brevetto USP 3.847.978, si preparano 980 g di acilfluoruro avente la formula generale:



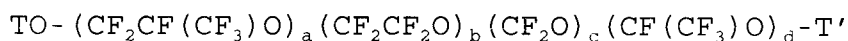
in cui $a/b = 1,44$ e $(c+d)/(a+b) = 0,1053$,

T e T' sono i terminali di catena CF_3 (9,8% molare), CF_2CF_3 (1,2% molare), CF_2COCF_3 (13,0% molare), $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (16,5% molare) e CF_2COF (59,5% molare).

Ad esso corrisponde un peso molecolare medio numerico (M_n) pari a 501.

900 g di diacilfluoruro ottenuto come descritto è rettificato nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 tra 140°C e 210°C a pressione atmosferica. Si ottiene una frazione da 197,6 g avente pesi molecolari compresi tra 600 e 900.

Questa frazione ha formula:



in cui $a/b = 1,45$ e $(c+d)/(a+b) = 0,1049$,

T e T' sono i terminali di catena $-\text{CF}_3$ (9,0% molare), $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (1,2% molare), $-\text{CF}_2\text{COCF}_3$ (12,5% molare), $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (17,0% molare) e $-\text{CF}_2\text{COF}$ (60,3% molare).

Ad essa corrisponde un M_n pari a 744.

153,7 g di questa frazione sono fluorurati fotochimicamente a 20°C per 6 ore con 1 Nl/h di F_2 gassoso fino ad ottenere un prodotto contenente il 60% dei terminali neutri con peso equivalente pari a 878.

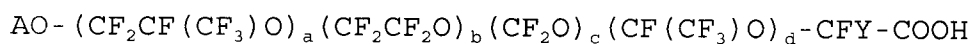
143,4 g di questo prodotto sono idrolizzati con 2,94 g di acqua secondo la metodica indicata nell'esempio 2. L'acido fluoridrico che si genera è distillato fino a 70°C.

81 g di prodotto idrolizzato, che all'analisi gascromatografica mostra un contenuto di monofunzionali carbossilici del

47,8% in peso, vengono rettificati con una colonna in vetro con riempimento ad anelli Rashig di diametro 3 cm e altezza 30 cm operando alla pressione di 0,22-0,23 mbar nel campo di temperatura compreso tra 64°C e 101°C.

Si ottengono 37,6 g di prodotto, che all'analisi gascromatografica mostra una purezza in monofunzionali del 99,6% ed avente pesi molecolari compresi tra 570 e 870. La resa nel monofunzionale recuperato è pari al 96,7%.

La struttura dell'acido carbossilico monofunzionale risulta:



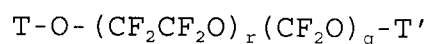
in cui $a/b = 1,44$ e $(c+d)/(a+b) = 0,1053$,

A sono i terminali neutri $-\text{CF}_3$ (99%) e $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (1%) e $-\text{CFY}-\text{COOH}$ sono i terminali acidi $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (20,1%) e $-\text{CF}_2\text{COOH}$ (79,9% molare),

e avente un peso molecolare medio numerico di 699.

Esempio 13 (confronto)

Seguendo l'insegnamento dei brevetti USP 3.715.378 e USP 4.451.646 si prepara un PFPE perossidico che successivamente viene ridotto chimicamente mediante idrogenazione catalitica descritta in US 2004/0024153 ottenendo 2,5 kg di un PFPE diacilfluoruro di formula (II), in cui R_f è la struttura (a), detto diacilfluoruro avente formula:



in cui

$r/q = 2,5$; T, T' , uguali o diversi tra loro, sono i seguenti terminali di catena: $-CF_3$ (1,2% molare); $-CF_2COF$ (98,8% molare). Il peso molecolare medio numerico è 620.

Il diacilfluoruro viene poi sottoposto a distillazione per ricavare 2 tagli aventi la stessa distribuzione di pesi molecolari di quelli utilizzati industrialmente per preparare prodotti commerciali: il primo taglio, avente pesi molecolari tra 250 e 900, viene utilizzato industrialmente come intermedio per preparare i prodotti commerciali H-Galden®. Il secondo taglio, avente pesi molecolari compresi tra 900 e 3.500, viene utilizzato industrialmente come intermedio per preparare i prodotti commerciali Fluorolink®.

Il primo taglio, avente pesi molecolari tra 250 e 900 e peso molecolare medio numerico di 462, viene quindi utilizzato come precursore di PFPE monofunzionali carbossilici e sottoposto a fluorurazione fotochimica, idrolisi e distillazione secondo la seguente procedura.

250 g del primo taglio sono fluorurati (fase b) mediante fluorurazione fotochimica alimentando a pressione atmosferica 1,5 Nl/h di F_2 gassoso nel reattore mantenuto a $-20^\circ C$. Dopo 7,5 ore di reazione si ottiene un prodotto contenente il 42,8% di terminali alchilici perfluorurati $-CF_3$.

Successivamente 108 g di prodotto fluorurato avente un peso equivalente di 383 sono idrolizzati (fase c2), seguendo la metodica indicata negli esempi precedenti, si aggiungono 5,08 g

SV

di acqua. Un'aliquota di 87 g di miscela ottenuta da idrolisi, che risulta contenere il 48,5% in peso di composti monofunzionali, viene poi rettificata (fase d) in una colonna in vetro. Si distilla a pressione atmosferica fino a 133°C ottenendo 6,7 g di una frazione costituita da composti neutri aventi pesi molecolari compresi tra 200 e 500; quindi si distilla a 46 mbar tra 74°C e 139°C ottenendo 30,7 g di una frazione contenente PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) avente pesi molecolari compresi tra 220 e 570.

Quest'ultima frazione risulta avere una purezza in PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) del 74% e contiene il 26% di composti neutri.

La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 46,2% in peso rispetto a quanto contenuto nella miscela. Il residuo di distillazione della fase d), pari a 49,1 g, è costituito dal 61% di componenti bifunzionali con peso molecolare compreso tra 250 e 900. Il restante 39% è composto prevalentemente da composti monofunzionali aventi pesi molecolari compresi tra 570 e 870.

Un'altra aliquota da 120 g di prodotto fluorurato con peso molecolare compreso tra 250 e 900 e avente un peso equivalente di 303 è esterificata (fase c1) con i metodi indicati negli esempi precedenti, aggiungendo 33,85 g di alcol benzilico.

108 g di questa miscela di esteri, che risultano contenere il 47,4% in peso di composti monofunzionali, sono rettificati (fa-

se d) in una colonna in vetro.

Si distilla a pressione atmosferica fino a 210°C ottenendo 14,9 g di una frazione costituita da composti neutri aventi pesi molecolari compresi tra 200 e 850; quindi si distilla a 0,23 mbar tra 98°C e 144°C ottenendo 53,7 g di una frazione contenente PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) avente pesi molecolari compresi tra 310 e 950.

Quest'ultima frazione ha una purezza in PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) del 94% e contiene il 6% di composti bifunzionali aventi pesi molecolari inferiori a 480. La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 98,5% in peso rispetto a quanto contenuto nella miscela.

I tentativi di purificare questa frazione con successive distillazioni su colonne di rettifica non hanno permesso l'ottenimento di miglioramenti nella purezza del monofunzionale sopra il 94%.

Il residuo di distillazione, pari a 38,4 g, è costituito dal 97,9% di componenti bifunzionali con peso molecolare compreso tra 480 e 1.080. Il restante 2,3% è costituito da composti monofunzionali carbossilici con peso molecolare superiore a 950.

Esempio 14 (confronto)

Il secondo taglio di diacilfluoruro ottenuto nell'esempio 13, avente pesi molecolari compresi tra 900 e 3.500 e peso molecolare medio numerico 1.560, viene utilizzato come precursore



di PFPE monofunzionali carbossilici e sottoposto quindi a fluorurazione fotochimica, esterificazione e distillazione secondo la seguente procedura.

200 g del secondo taglio sono fluorurati mediante fluorurazione fotochimica secondo quanto descritto nel brevetto USP 4.664.766, alimentando a pressione atmosferica 1 Nl/h di F_2 gassoso nel reattore mantenuto a $-20^\circ C$. Dopo 3 ore di reazione si ottiene un prodotto contenente il 45% di terminali alchilici perfluorurati $-CF_3$.

Successivamente 102 g di prodotto fluorurato, avente un peso equivalente di 1.390, sono idrolizzati con 1,32 g di acqua. Un'aliquota di 95 g di miscela ottenuta da idrolisi, che contiene il 49,4% in peso di composti monofunzionali, viene poi rettificata.

Si distilla a 0,20 mbar fino a $92^\circ C$ ottenendo 2,3 g di una frazione costituita da composti neutri aventi pesi molecolari compresi tra 850 e 1.150; quindi si distilla a 0,32 mbar tra $95^\circ C$ e $127^\circ C$ ottenendo 7,6 g di una frazione contenente PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) avente pesi molecolari compresi tra 870 e 1.170.

Quest'ultima frazione ha una purezza in PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) del 71,3% e contiene il 28,7% di composti neutri con peso molecolare compreso tra 1.170 e 1.470.

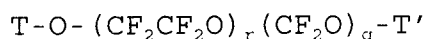
La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 12%

in peso rispetto a quanto contenuto nella miscela.

Rimane un residuo di distillazione, pari a 82,3 g, costituito dal 34% di componenti bifunzionali con peso molecolare compreso tra 900 e 3.500. Il restante 66% è costituito da composti monofunzionali con peso molecolare superiore a 1.270 e da composti neutri con peso molecolare superiore a 1.450.

Esempio 15 (confronto)

Come riportato nell'esempio 1 della domanda di brevetto US 2004/0147780, seguendo l'insegnamento dei brevetti USP 5.258.110 e USP 3.847.978, si preparano 500 g di un PFPE diacilfluoruro di formula (II) in cui R_F è la struttura (a), la cui formula determinata mediante NMR è:



in cui $r/q = 4,3$,

T, T', uguali o diversi tra loro, sono i seguenti terminali di catena: $-CF_2CF_3$ (9% molare); $-CF_2COF$ (91% molare). Il peso molecolare medio numerico è 620 e i pesi molecolari sono compresi tra 210 e 3.000.

100 g di diacilfluoruro vengono fluorurati cataliticamente con la metodica indicata nella domanda di brevetto US 2004/0147780.

La miscela iniziale è caricata in un reattore da 200 ml assieme a 12,5 g di CsF precedentemente anidrificati. La reazione è condotta a 90°C alimentando 500 Nml/h di F_2 gassoso, diluito con pari portata di elio, per 8,5 ore fino ad ottenere

una miscela di prodotti contenente il 51% di terminali alchilici perfluorurati $-\text{CF}_3$ (42%) e $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (9%).

La miscela ottenuta risulta avere un peso equivalente di 608 ed un contenuto molare di composti neutri del 23%, di monofunzionali del 56% e di bifunzionali del 21%.

20,5 g di questa miscela contenenti composti carbonilici vengono separati mediante distillazione frazionata in una colonna Spaltror-Fisher a 90 piatti teorici: si raccolgono 10 frazioni di 2 g cadauna, le quali, analizzate mediante gascromatografia, presentano una composizione ponderale relativa di composti monofunzionali, bifunzionali e neutri sostanzialmente identica a quella della miscela alimentata in colonna.

Ciò è indice dell'impossibilità di separare i monoacilfluoruri dai corrispondenti diacilfluoruri con elevata purezza. 75 g di detta miscela vengono poi idrolizzati con 2,24 g di acqua.

Dopo eliminazione dell' HF , 68 g di prodotto idrolizzato sono distillati utilizzando la colonna di rettifica descritta nell'esempio 2.

Distillando a pressione atmosferica fino a 112°C si ottengono 1,4 g di composti neutri con peso molecolare inferiore a 450. Successivamente si distilla a 54 mbar tra 62°C e 126°C e si ottengono 5,6 g di una frazione contenente monofunzionali con pesi molecolari inferiori a 470. L'analisi gascromatografica di questa frazione mostra che essa ha una purezza in compo-



nenti monofunzionali pari al 71%, la parte rimanente essendo costituita dal 29% di composti neutri aventi pesi molecolari compresi tra 450 e 750. La resa di composti monofunzionali isolati mediante distillazione è risultata pari al 10% in peso di quanto contenuto nella miscela distillata.

Il tentativo di purificare ulteriormente questa miscela con colonne di rettifica non ha dato sostanziali miglioramenti della purezza del prodotto.

Il residuo di tale distillazione è costituito da una miscela dei composti neutri con peso molecolare superiore a 750, dei composti monofunzionali con pesi molecolari superiori a 470 e dai bifunzionali con pesi molecolari compresi tra 210 e 3.000.

Anche in questo caso, il tentativo di purificare ulteriormente la miscela con colonne di rettifica non ha dato sostanziali miglioramenti nella purezza, non ottenendo purezze elevate, superiori al 98%.

Dal confronto dei dati di questo esempio con quelli degli esempi secondo l'invenzione risulta che la fase di distillazione a) del processo della presente invenzione, effettuato prima della fluorurazione, è essenziale per poter ottenere monofunzionali carbossilici ad elevata purezza.

Esempio 16

Il taglio del diacilfluoruro dell'esempio 13, avente pesi molecolari tra 250 e 900 e peso molecolare medio numerico 462,



viene sottoposto alla fase a) di rettifica fino ad ottenere una frazione avente un delta di pesi molecolari inferiore a 600.

Il prodotto ottenuto, avente pesi molecolari tra 350 e 900 e peso molecolare medio numerico di 493, viene poi sottoposto a fluorurazione fotochimica, esterificazione e distillazione secondo la seguente procedura.

250 g della frazione sopra preparata, avente peso molecolare medio numerico (Mn) pari a 493, sono fluorurati fotochimicamente alimentando a pressione atmosferica 1,5 Nl/h di F_2 gassoso nel reattore mantenuto a $-20^\circ C$. Dopo 8 Ore di reazione si ottiene un prodotto contenente il 43,0% di terminali alchilici perfluorurati $-CF_3$.

120 g del prodotto fluorurato, avente un peso equivalente di 410, sono esterificati aggiungendo la quantità stechiometrica di alcol benzilico (31,51 g). Un'aliquota di 117 g di miscela ottenuta da esterificazione, che risulta contenere il 48,7% in peso di composti monofunzionali, viene poi rettificata in una colonna in vetro.

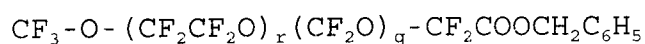
Si distilla a pressione atmosferica fino a $210^\circ C$ ottenendo 20,2 g di una frazione costituita da composti neutri aventi pesi molecolari compresi tra 300 e 850; quindi si distilla a 0,22 mbar tra $104^\circ C$ e $144^\circ C$ ottenendo 57,2 g di una frazione contenente PFPE monofunzionali carbossilici di formula (I) avente pesi molecolari compresi tra 410 e 960.

Quest'ultima frazione ha una purezza in PFPE monofunzio-

nali carbossilici di formula (I) del 99,3% e contiene lo 0,7% di composti neutri.

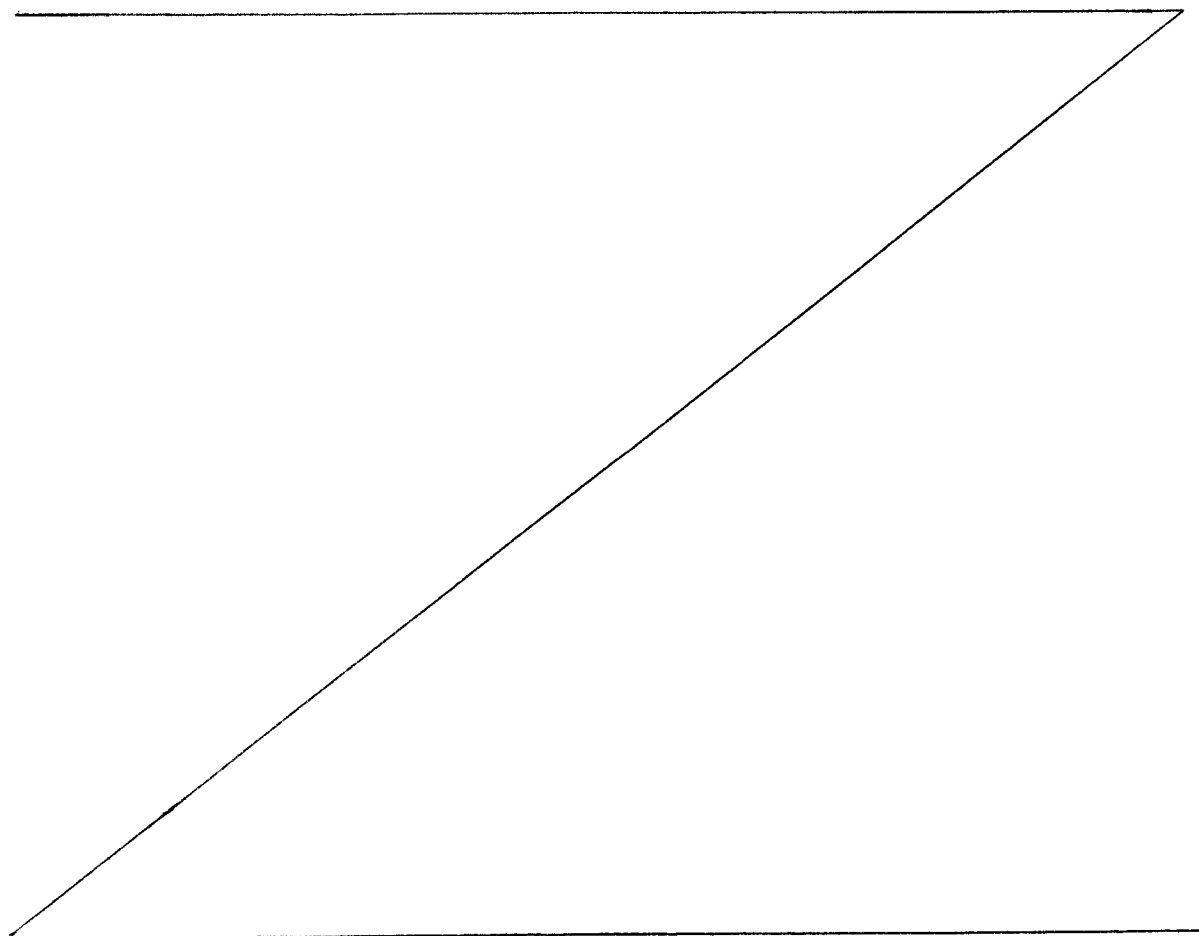
La resa nel monofunzionale recuperato risulta pari al 95,8% in peso rispetto a quanto contenuto nella miscela distillata.

La formula di struttura dell'estere determinata mediante NMR risulta:



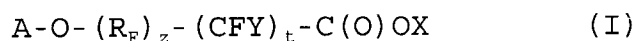
in cui $r/q = 2,5$. Il peso molecolare medio numerico è 553.

Il residuo di distillazione pesa 41,3 g ed è costituito dal 94,2% di componenti bifunzionali con peso molecolare compreso tra 530 e 1.080.



RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di perfluoropolietteri monocarbossilici di formula:



in cui:

X = H, un radicale R alchilico con un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 10, lineare, ramificato quando possibile, oppure un radicale ciclico C₅-C₇, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un radicale arilico, preferibilmente benzilico;

Y = F, CF₃;

t è un numero intero da 1 a 3; t = 1 quando Y = CF₃; t = 1, 2 oppure 3 quando Y = F;

A è un terminale perfluoroalchilico C₁-C₄, lineare o ramificato quando possibile, potendo un atomo di fluoro essere sostituito da un atomo di cloro ed essendo i terminali contenenti cloro, quando presenti, preferibilmente inferiori al 2% molare rispetto al totale dei terminali A;

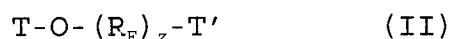
z è un intero 0 oppure 1;

R_F è una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena: (C₃F₆O), (CFYO) in cui Y è F oppure CF₃; (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O),

aventi un peso molecolare o molecolare medio numerico compreso tra 180 e 8.000, preferibilmente tra 180 e 3.000, più preferibilmente tra 200 e 1.600;

comprendente le seguenti fasi:

- a) una o più distillazioni di perfluoropolietteri di formula



in cui:

z e R_F sono come sopra definiti;

T, T', uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i terminali funzionali $-CF_2COF$, $-CF(CF_3)COF$, $-CF_2CF_2COF$, $-CF_2CF_2CF_2COF$, $-CF_2C(O)CF_3$, $-COF$, e i terminali non funzionali (neutri) $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$, un atomo di fluoro potendo essere sostituito da un atomo di cloro, con la condizione che, quando presenti, i terminali neutri sono al massimo il 20% molare rispetto al totale dei terminali T e T'; preferibilmente i terminali contenenti cloro, quando presenti, sono inferiori all'1% molare rispetto al totale dei terminali T e T';

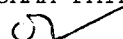
in modo da ottenere una frazione di PFPE di formula (II) in cui la differenza tra il peso molecolare minimo e il peso molecolare massimo dei componenti, definito come delta di peso molecolare, è inferiore o uguale a 600, operando a temperature comprese tra

-50°C e +300°C e ad una pressione compresa tra 10^{-3} mbar a 4 bar;

- b) fluorurazione parziale della frazione ottenuta in a) fino ad ottenere un contenuto di terminali neutri dal 40% al 60% molare rispetto al totale dei terminali;
- c) esterificazione c1) o idrolisi c2) come segue:
 - c1) esterificazione della miscela ottenuta in b) con un alcool di formula R-OH, in cui R è come sopra definito, in quantità stechiometrica con i terminali funzionali acilfluoruri della miscela ottenuta in b) e distillazione dell'HF che si forma;

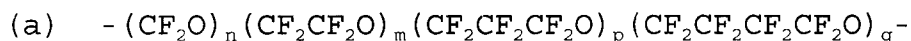
oppure

- c2) idrolisi della miscela ottenuta in b) con acqua utilizzata in rapporto stechiometrico con i terminali funzionali acilfluoruri della miscela ottenuta in b), distillando l'HF che si forma;
- d) distillazione del prodotto ottenuto in c1) o c2) operando a temperature compreso tra +20°C e +300°C e ad una pressione compresa tra 10^{-3} mbar e 4 bar, preferibilmente tra 10^{-3} mbar e pressione atmosferica, in modo da ottenere una miscela di composti di formula (I) in cui il delta di peso molecolare dei componenti della miscela è lo stesso della frazione di perfluoropolietieri di formula (II) ottenuta in

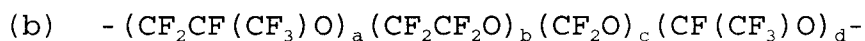


a).

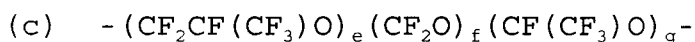
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui R_F è scelto tra le seguenti classi:



in cui m, n, p, q sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando n è diverso da zero m/n è preferibilmente compreso tra 0,1 e 10; quando $(m+n)$ è diverso da zero $(p+q)/(m+n)$ è preferibilmente compreso tra 0 e 0,2, estremi inclusi;



in cui a, b, c, d sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando b è diverso da zero a/b è preferibilmente compreso tra 0,1 e 10; quando $(a+b)$ è diverso da zero $(c+d)/(a+b)$ è preferibilmente compreso tra 0,01 e 0,5, più preferibilmente tra 0,01 e 0,2;



in cui e, f, g sono numeri interi, compreso lo zero, tali da dare i pesi molecolari medi numerici come sopra definiti; quando e è diverso da zero $(f+g)/e$ è preferibilmente compreso tra 0,01 e 0,5, più preferibilmente tra 0,01 e 0,2.

3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2, in cui la fase b)



può essere condotta per via fotochimica e/o termica e/o catalitica, preferibilmente fotochimica.

4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3, in cui nella fase b) si effettua la fluorurazione fino ad ottenere un contenuto di terminali neutri compreso tra il 40% e il 50%.
5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4, in cui, quando si effettua l'esterificazione c1), il gruppo R viene scelto tra:

- quando il delta è inferiore o uguale a 200

R è un gruppo alchilico C_1-C_{10} , lineare, ramificato quando possibile o ciclico, quando possibile, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 200 e 300 (incluso 300)

R = alchile C_4-C_{10} , lineare, ramificato o ciclico, quando possibile, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 300 e 400 (incluso 400)

R = alchile C_6-C_{10} , lineare, ramificato o ciclico, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 400 e 500 (incluso 500)

R = alchile C₇-C₁₀, lineare, ramificato o ciclico, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

- quando il delta è compreso tra 500 e 600 (incluso 600)

R = alchile C₈-C₁₀, lineare, ramificato o ciclico, opzionalmente contenente uno o più eteroatomi, preferibilmente ossigeno; oppure un gruppo arilico, preferibilmente benzilico;

6. Processo secondo le rivendicazioni 1-4, in cui, quando si effettua l'idrolisi c2), il delta di peso molecolare dei composti di formula (II) ottenuti dalla fase a) è inferiore o uguale a 300.

Milano, - 6 APR. 2006

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

