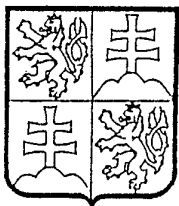


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 014

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 2694-89. 0
(22) Přihlášeno : 02 05 89
(30) Prioritní data : 02 05 88 - IT - 88/20407
(40) Zveřejněno : 14 05 91
(47) Uděleno : 22 01 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 08 G 79/06
C 08 G 65/32

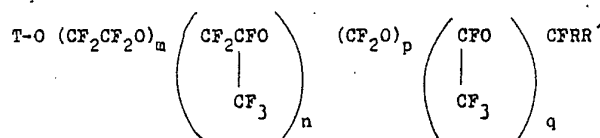
(73) Majitel patentu : AUSIMONT, S. r. l., MILÁN (IT)

(72) Původce vynálezu : MARCHIONNI GIUSEPPE, MILÁN,
STACCIONE ANNA, MILÁN (IT)

(54) Název vynálezu : Způsob výroby perfluoropolyetherů
s perfluoralkylovými nebo perfluorchloralkylovými
koncovými skupinami

(57) Anotace :

Řešení se týká způsobu výroby perfluoropolyetherů obecného vzorce I, kde T znamená perhalogenalkylovou skupinu, popřípadě obsahující atom chloru, zejména některou ze skupin CF_2Y -, CF_2ACF_2 -, ACF_2 -, $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -, $\text{TCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -, v nichž Y znamená atom fluoru nebo chloru, R a R' stejné nebo různé, znamenají atom fluoru nebo chloru, m a n jsou čísla v rozmezí 0 až 20, p znamená číslo 0 až 40 a q znamená číslo 0 až 10, tak, že se provádí následující stupně, a) fotooxidace perfluoropropenu a/nebo tetrafluorethylenu v kapalně reakční fázi za současného působení ultrafialového záření a b) fluorace plyným fluorem, čímž se získají ve vysokém výtěžku produkty s řízenou molekulovou hmotností. Produkty se užívají při zkouškách elektronických zařízení a při výrobě mazacích materiálů.



(I)

Vynález se týká způsobu výroby perfluoropolyetherů s perfluoralkylovými nebo perfluor-chloralkylovými koncovými skupinami. Tyto skupiny mohou obsahovat jeden nebo dva atomy chloru.

Je znám způsob výroby perfluoropolyetherů s perfluoralkylovými neutrálními koncovými skupinami fotooxidací fluorolefinů s následnou fluorací působením plynného fluoru za přítomnosti ultrafialového světla, čímž se dosáhne vypuštění peroxidových skupin a přeměny koncových kyselých skupin na perfluoralkylové skupiny.

Tímto způsobem se obvykle získají směsi výsledných produktů s různou molekulovou hmotností a velmi širokou distribucí molekulové hmotnosti. Podíl produktů s vysokou molekulovou hmotností je obvykle podstatný.

Způsoby tohoto typu byly popsány v US patentových spisech č. 3 442 942, 3 665 041, 3 683 027 a v evropském patentovém spisu č. EP 193 028.

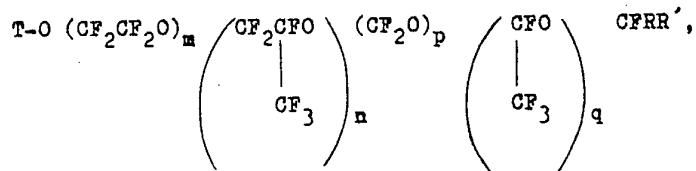
Pro řadu použití v průmyslu je zapotřebí mít k dispozici dostupné produkty s poměrně nízkou molekulovou hmotností a vyšší homogenitou. Bylo tedy zapotřebí použít postupy pro snížení molekulové hmotnosti, založené na tepelné katalytické frakcionaci produktu za přítomnosti příslušného katalyzátoru způsobem, který byl uveden v evropských patentových spisech č. 167 258 a 223 238.

Tento postup je z průmyslového hlediska velmi důležitý, protože dovoluje plně využít produkty fotooxidace, které obvykle jinak mají vysokou průměrnou molekulovou hmotnost a není možno je přímo účinně použít.

Na druhé straně oddělení produktu s poměrně nízkou molekulovou hmotností ze surové směsi po fotosyntéze je velmi komplikované a nesnadno se provádí v průmyslovém měřítku. Místo je výtěžek použitelný v produktu s nízkou molekulovou hmotností velmi nízký, přibližně 10 až 20 %.

Bylo by tedy zapotřebí navrhnout jiný průmyslový postup, jímž by bylo možno získat ve vysokém výtěžku produkty s molekulovou hmotností v požadovaném rozmezí přímo při fotooxidačním postupu bez nutnosti použití následných stupňů pro regulaci molekulové hmotnosti.

Vynález se týká způsobu výroby perfluoropolyetherů obecného vzorce



kde

T znamená perhalogenalkylovou skupinu, popřípadě obsahující atom chloru, zejména některou ze skupin CF_2Y- , CF_2YCF_2- , $YCF_2CF(CF_3)-$, $YCF(CF_3)CF_2-$, kde Y znamená atom fluoru nebo chloru,

R a R' stejné nebo různé znamenají atom fluoru nebo atom chloru,

m a n jsou čísla v rozmezí 0 až 20,

p znamená čísla 0 až 40 a

q znamená čísla 0 až 10, přičemž

v případě, že $m = 0$, znamená n čísla 1 až 20 a $p+q$ znamená čísla 0,01 až 0,5,

v případě, že $n = 0$, znamená q také 0, m se pohybuje v rozmezí 1 až 20 a poměr p/m je v rozmezí 0,5 až 2,

v případě, že n a m mají význam, odlišný od 0, znamená $m+n$ čísla 1 až 20 a poměr $p+q/m+n$ se pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,05,

všechna shora uvedená čísla se vždy rozumí včetně svých hraničních hodnot.

Způsob podle vynálezu se provádí v následujících základních stupních:

a) Fotooxidace perfluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu v kapalné reakční fázi, sestávající na počátku z C_3F_6 a/nebo popřípadě z chlorfluorvodíkového rozpouštědla a za přítomnosti plně halogenovaného ethylenu s obsahem 1 až 4, s výhodou 1 nebo 2 atomů chlóru nebo bromu nebo jodu, působením plynného molekulárního kyslíku za ozáření ultrafialovým světlem s vlnovou délkou 2 až 6×10^{-7} m, kapalná reakční směs se udržuje na teplotě -20 až -100 °C, s výhodou -50 až -60 °C. Halogenovaný ethylen se do reakční směsi přivádí současně s proudem kyslíku v množství 50 % molárních, vztaženo na perfluorolefiny (C_3F_6 a/nebo C_2F_4), obvykle v množství, nepřevyšujícím 20 %. Jako halogenované ethyleny je možno užít zejména $CF_2 = CFC1$, $CFC1 = CFC1$, $CF_2 = CCl_2$ nebo $CF_2 = CBr_2$.

b) Fluorace surového produktu, získaného ve stupni a) působením plynného fluoru při teplotě v rozmezí 100 až 250 °C nebo 0 až 120 °C za současného ozáření ultrafialovým světlem. Tento postup se provádí známým způsobem, popsaným například v US patentových spisech č. 3 665 041 a 4 664 766. V průběhu fluorace probíhá kromě přeměny kyselých koncových skupin na neutrální perfluoralkylové skupiny také substituce všech atomů bromu a jodu, popřípadě přítomných v produktu fotooxidace. Pokud jde o chlor, je substituce jen velmi omezená. Mimoto také dochází k rozkladu peroxidových skupin, obsažených v surovém produktu fotooxidace.

Způsobem podle vynálezu je možné získat ve vysokém výtěžku plně fluorované výsledné produkty nebo produkty, které v koncových skupinách obsahují pouze chlor. Tyto produkty mají vysokou chemickou stálost a vysokou stálost při tepelných změnách a jsou plně srovnatelné co do svého praktického použití se známými perfluoropolyethery s perfluoralkylovými koncovými skupinami. Je tedy možno je použít například při zkouškách elektronických zařízení, například při testu na tepelný šok nebo při testu na nedoléhání součástí podle evropského patentového spisu č. 203 348.

Další aplikace těchto látek je při výrobě mazacích materiálů podle US patentového spisu č. 4 472 290.

Praktické provedení způsobu podle vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

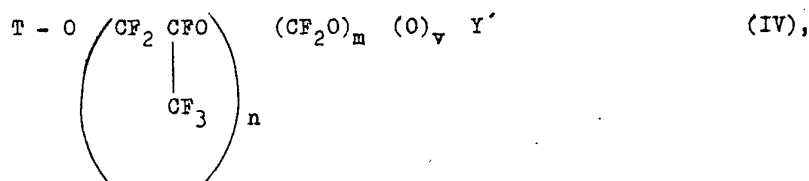
Příklad 1

A) Fotooxidace

Do válcového skleněného reaktoru s objemem 1000 ml, světelná dráha 2 ml, opatřeného vnitřním koaxiálním křemíkovým vyložení a vnořenou trubicí pro zavedení plynů s manžetou, spojenou s termočlánkem pro udržování vnitřní teploty a se zpětným chladičem, udržovaným na teplotě -80 °C se při teplotě -60 °C vloží 1600 g C_3F_6 . Pak se vnořenou trubicí přivádí plynná směs, a to 27 litrů/h molekulárního kyslíku a 3 litry/h C_2F_3Cl . Chladičí lázní vně reaktoru se teplota kapalné reakční směsi udržuje po celou dobu na teplotě -60 °C.

Do křemíkového vyložení se zavede zdroj ultrafialového světla (Hanau TQ 150) o výkonu 47 W ultrafialového záření s vlnovou délkou 2 až 3×10^{-7} m, zdroj se zapne a ozařování a přivádění reakčních plynů pak trvá 5 hodin.

Po 5 hodinách ozařování se zdroj ultrafialového světla vypne, reakční směs se zbaví plynů a nezreagovaný C_3F_6 se z reaktoru odstraní odpařením při teplotě místnosti. Tímto způsobem se získá olejový polymerní zbytek. Výtěžek produktu je 1,041 g. Tento zbytek se podrobí jodometrické analýze k vypočítání množství účinného (peroxidového) kyslíku, toto množství je 0,32 % hmotnostních, dále se provádí NMR ^{19}F -analýza, kterou je možno prokázat, že zbytek sestává z polyetherových řetězců typu IV:



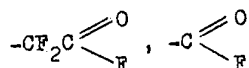
kde

T znamená některou ze skupin: $\text{ClCF}_2\text{CF}-$, ClCFCF_2- , nebo ClCF_2-

$$\begin{array}{cc} \text{CF}_3 & \text{CF}_3 \end{array}$$

s vyjádřenou převahou prvních dvou typů koncových skupin,

Y' znamená skupiny:

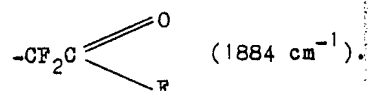


příčemž druhá z těchto skupin se vyskytuje v množství nižším než 5 % těchto koncových skupin,

m/n má velmi nízkou hodnotu (nižší než 0,05).

Viskozita produktu, stanovená při teplotě 20 °C viskosimetrem (Ostwald-Fenske) je 5,7.

Analýza v infračerveném světle obsahuje pásy, typické pro skupiny



Hmotová spektrometrie potvrzuje přítomnost koncových skupin, stanovených NMR-analýzou a nepřítomnost jednotek $-\text{CFClCF}_2\text{O}-$ v řetězci. Při NMR-analýze bylo možno prokázat, že hodnota poměru m/n je 0,01, molekulová hmotnost byla 960.

Při stanovení chloru bylo možno prokázat obsah chloru 4,2 % hmotnostních.

Za předpokladu, že výsledný produkt by měl obsahovat pouze jeden atom chloru v řetězci, jak je zřejmé ze shora uvedeného vzorce, byla vypočítána střední molekulová hmotnost 840.

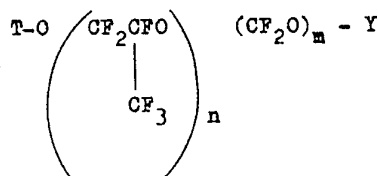
Produkt byl hydrolyzován proudem dusíku, nasyceným vodou. Po hydrolyze byla viskozita výsledného produktu při teplotě 20 °C rovna $31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Hydrolyzovaný produkt byl pak destilován ve vakuu při tlaku 2666 až 133 Pa při maximální teplotě 210 °C.

Získané frakce a jejich vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 1

	g	molekulová hmotnost	viskozita $\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
frakce I	130,6	400	4,8
frakce II	238,2	600	7,9
frakce III	552,3	1300	112

NMR ^{19}F analýza byla prováděna na všech třech vzorcích a potvrdila strukturu



kde

T znamená některou ze skupin $\text{ClCF}_2\text{CF}-$, ClCFCF_2- nebo ClCF_2-

$$\begin{array}{cc} \text{CF}_3 & \text{CF}_3 \end{array}$$

s význačnou převahou prvních dvou typů těchto koncových skupin a

Y znamená skupinu $-\text{CF}_2\text{COOH}$,

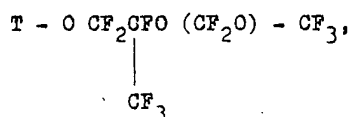
tato analýza také umožnila výpočet molekulové hmotnosti, tak jak je uvedeno v tabulce 1.

B) Fluorace

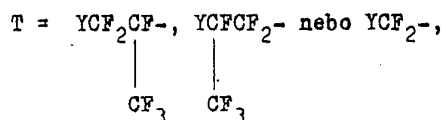
Do fotochemického reaktoru s objemem 100 ml, opatřeného křemíkovým pláštěm pro rtuťovou výbojku (Hanau TQ 150), probublávacím zařízením, magnetickým míchadlem, zachycovačem oxidu uhličitého a systému pro řízení teploty v reaktoru i v plášti bylo uloženo při použití FC 70^(R) a Galden DOZ^(R) 210,2 g perfluoropolyetherkyseliny s viskozitou $112,4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, materiál byl získán způsobem podle příkladu 1, frakce III. Po zapnutí výbojky byla prováděna fluorace při rychlosti přívodu fluoru 3 litry/h, teplota zařízení byla udržována na 90°C .

Po 6 hodinách byl získaný produkt zcela neutrální.

Při NMR ^{19}F -analýze, prováděné na vzorku výsledného produktu byla potvrzena struktura



kde



kde

Y znamená atom fluoru nebo chloru,

a poměr koncových skupin, v nichž Y znamená atom chloru k úplně perfluorovaným koncovým skupinám je 0,96.

Při provádění fluorace dalších 20 hodin byl tento poměr změněn na 0,53 a bylo získáno 189 g výsledného produktu s viskozitou $19 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Fotochemická fluorace, prováděná na frakci II vzorku, získaného v příkladu 1 za stejných podmínek jako shora, avšak při teplotě 10°C poskytovala po 10 hodinách zcela neutrální výsledný produkt, jehož viskozita při teplotě 20°C byla $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, výtěžek produktu byl 86 %.

Příklad 2

A) Fotooxidace $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{CFCI} = \text{CF}_2$

Do skleněného válcového reaktoru s průměrem 80 mm a objemem přibližně 600 ml, opatřeného vnitřním koaxiálním křemíkovým pláštěm s průměrem 20 mm, vnořenou trubicí pro přívádění plynů a zpětným chladičem, udržovaným na teplotě -80°C se vloží 600 ml prostředku A-12 (CF_2Cl_2). Vnořenou trubicí se pak do reaktoru přivádí plynná směs, sestávající z kyslíku, C_2F_4 a ClC_2F_3 . Chladičí lázní vně reaktoru byla kapalná reakční směs udržována na teplotě, uvedené v tabulce 2 po celou dobu pokusu. Do křemíkového pláště byla zavedena výbojka (Hanau TQ 150) s výkonem 47 W ultrafialového záření s vlnovou délkou 200 až 300 nm, žárovka byla zapnuta a ozařování a přívod reakčních složek trval 5 hodin.

Plyny, opouštějící reaktor byly proprány alkalickým roztokem a pak odváděny. Po 5 hodinách byla výbojka vypnuta a rozpouštědlo bylo odpařeno při teplotě místnosti, čímž byl získán olejovitý polymerní zbytek. Tento zbytek byl podroben jodometrické analýze ke stanovení obsahu aktivního kyslíku a NMR ^{19}F -analýze, která prokázala, že zbytek byl složen z polyetherových řetězců typu V:



kde

T' znamená $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- a

Y' znamená $-\text{CF}_2\text{COF}$, $-\text{COF}$.

Poměr m/n závisí na podmínkách syntézy, zejména teplotě a pohybuje se v rozmezí 0,6 až 2.

Viskozita produktu byla stanovena při 20 °C viskosimetrem (Ostwald-Fenske). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

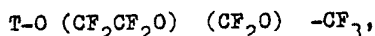
Tabulka 2

pokus č.	teplota (°C)	O ₂ /C ₂ F ₄	C ₂ F ₄ /CTFE	čas (h)	množství (g)	viskozita (x.10 ⁻⁶ m ² /s)	P. O.	molekulová hmotnost	$\frac{Y'}{T'(1)}$
1	-40	2,37	9,3	5	141	11	2,8	1 470	1,13
2	-40	2,35	11,0	5	145	15,1	2,6	1 610	1,15
3	-40	2,46	5,0	5	130	5,1	3,0	960	1,18
4	-60	3,5	19	5	163	40	2,5	2 700	1,2

(1) hodnoty v poměru, nižší než 1 prokazují, že některé neutrální koncové skupiny T' byly nahrazeny kyselémi skupinami Y'. Při obráceném výsledku je hodnota poměru větší než 1.

B) Fluorace

Při použití fotochemického reaktoru, například typu, popsaného v příkladu 1 B) za týchž podmínek, avšak při teplotě 60 °C byla provedena fluorace produktu, získaného způsobem podle příkladu 2 A) (test č. 4, tabulka 2) po hydrolyze peroxidových skupin a po tepelném zpracování. Výtěžek byl 78 %. Po fluoraci, trvající 12 hodin byl ve výtěžku 93 % získán výsledný produkt s viskozitou 7×10^{-6} m²/s při teplotě 20 °C, NMR ¹⁹F analýza prokázala, že polyether měl následující strukturu:



kde

T znamená YCF₂CF₂- nebo YCF₂- a

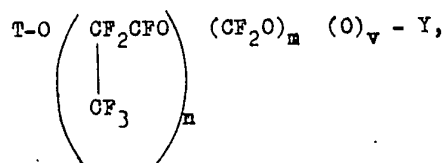
Y znamená atom chloru nebo fluoru.

Příklad 3

A) Fotooxidace C₃F₆ při použití CFBr = CF₂

Ve fotochemickém reaktoru, popsaném v příkladu 1 s náplní 800 g C₃F₆ se provádí fotosyntéza při teplotě -64 °C, přičemž se ponořenou trubicí přivádí kyslík a BrC₂F₃ v poměru 2,4 : 1 při celkovém průtoku 32 l/h, složky se přivádějí odděleně zředěné heliem. Reakční směs se ozařuje 5 hodin, načež se výbojka vypne a nezreagovaný C₃F₆ se odstraní. Tímto způsobem se získá 43,1 g olejovitého produktu. Jodometrickou analýzou je možno prokázat 0,48 % hmotnostních aktivního kyslíku.

Výsledný produkt měl viskozitu $6,95 \times 10^{-6}$ m²/s, NMR ¹⁹F analýza prokázala, že polyether sestával z perfluoretherové struktury typu



kde

T znamená BrCF₂CF₂-, BrCF₂CF₂- nebo CF₃-
 $\begin{array}{c} | \\ CF_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ CF_3 \end{array}$

s význačnou převahou dvou prvních typů skupin, přičemž Y znamená CF₂COF, nebo -COF, s význačnou převahou prvního typu skupin.

Molekulová hmotnost je 800, poměr m/n se rovná 0,005.

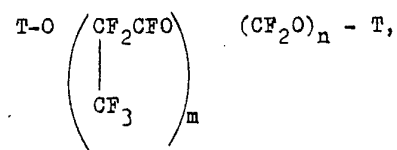
Poměr T/Y je 1. Analýza obsahu bromu prokázala hodnotu 8,9 %.

Za předpokladu, že výsledný produkt obsahuje pouze 1 atom bromu v molekule, je molekulová hmotnost 898.

B) Fluorace

Při použití téhož přístroje jako v příkladu 1 B) byla prováděna fluorace při teplotě 5 °C při použití směsi 20 g produktu, získaného způsobem podle příkladu 3 A) a 70 g FC 70 $[N(C_5F_{11})_3]$, perfluortripentylaminu, který byl použit jako rozpouštědlo.

Po 19 hodinách přivádění fluoru v množství 1 l/h bylo získáno z reaktoru 85,2 g výsledné směsi, z níž bylo destilací odděleno 15 g perfluoropolyetheru. NMR ^{19}F -analýzou bylo prokázáno, že tento perfluoropolyether sestával ze struktury typu

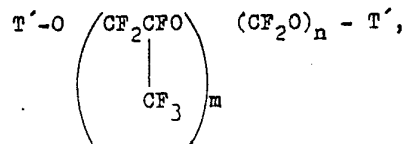


která již neobsahuje peroxidové skupiny, a v níž

T znamená některou ze skupin $BrCF_2CF-$, $BrCFCF_2-$, CF_3 , $CF_3CF_2CF_2-$, CF_3- ,
 $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_3 \end{array}$ $CF-$,

kde poměr mezi perfluorovanými neutrálními koncovými skupinami a neutrálními koncovými skupinami s obsahem bromu je 3.

Výsledný produkt byl ještě jednou podroben fluoraci při použití téhož reaktoru, pokus však byl prováděn při teplotě 50 °C při přivodu fluoru 3 l/h. Po 40 hodinách reakce bylo získáno 88 g směsi, z níž bylo odděleno 11 g perfluoropolyetheru. NMR ^{19}F -analýzou bylo prokázáno, že tento perfluoropolyether sestával ze struktury typu



kde

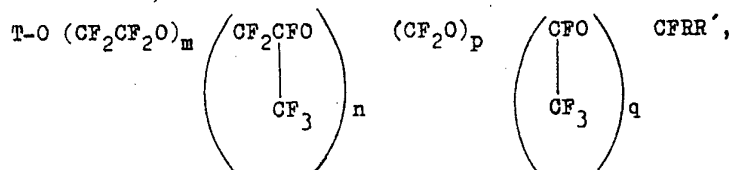
T' znamená $-CF(CF_3)_2$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF_3$

a molekulová hmotnost je 650.

Při tomto pokusu byla na výstupu z reaktoru uložena trubice, zchlazená na -80 °C k zachycení vedlejších produktů reakce, které měly žlutou barvu vzhledem k přítomnosti BrF a komplexů této látky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby perfluoropolyetherů s perfluoralkylovými nebo perfluorchloralkylovými koncovými skupinami obecného vzorce



kde

T znamená perhalogenalkylovou skupinu, popřípadě obsahující atom chloru, zejména některou ze skupin CF_2- , CF_2YCF_2- , $ACF_2CF(CF_3)-$, $TCF(CF_3)CF_2-$, v nichž Y znamená atom fluoru nebo chloru,

R a R' stejné nebo různé, znamenají atom fluoru nebo chloru,

m a n jsou čísla v rozmezí 0 až 20,

p znamená číslo 0 až 40 a

q znamená číslo 0 až 10, přičemž

v případě, že $m = 0$, znamená n čísla 1 až 20 a $p + q$ znamená čísla 0,01 až 0,5,

v případě, že $n = 0$, znamená q také 0, m se pohybuje v rozmezí 1 až 20 a poměr p/m je v rozmezí 0,5 až 2,

v případě, že n a m mají význam, odlišný od 0, znamená m a n čísla 1 až 20 a poměr $p+q/m+n$ se pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,05,

všechna shora uvedená čísla se vždy rozumí včetně svých hraničních hodnot, vyznačující se tím, že se

a) provede fotooxidace perfluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu v kapalně reakční fázi, popřípadě za použití chlorfluoruhlovodíku jako reakčního rozpouštědla, působením plynného kyslíku za ozáření ultrafialovým světlem při teplotě reakční směsi v rozmezí -20 až -100 °C za přítomnosti úplně halogenovaného ethylenu s obsahem 1 až 4, s výhodou 1 nebo 2 atomů chloru, bromu nebo jodu, přičemž halogenovaný ethylen se do reakční směsi přivádí v množství až 50 mol %, vztaženo na množství fluorolefinu,

b) provádí se fluorace působením plynného fluoru při teplotě v rozmezí 100 až 250 °C nebo 0 až 120 °C za současného ozáření ultrafialovým světlem.