

ČESkoslovenská
socialistická
republika
(19)



ÚKAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259538
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 17/26
C 07 C 19/00

(22) Přihlášeno 04 04 86
(21) (PV 2439-86.D)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 04 85
(20235 A/85) Itálie

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 05 89

(72)
Autor vynálezu

CAPORICCIO GERARDO dr., BARGIGIA GIANANGELO, MILÁN,
TONELLI CLAUDIO dr., CONCOREZZO, TORTELLI VITO, MILÁN
(Itálie)

(73)
Majitel patentu

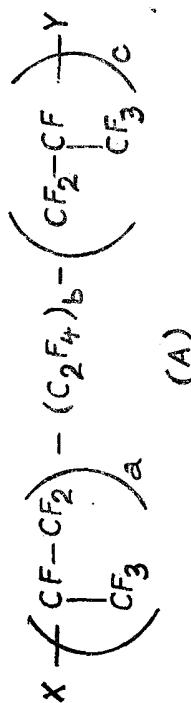
AUSIMONT S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob výroby nových perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů

1

Způsob výroby nových perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů obecného vzorce A, v němž a a c znamenají celá čísla od 0 do 4, přičemž jejich součet není nižší než 1 a není vyšší než 6, b znamená celé číslo od 1 do 5, součet a + b + c není vyšší než 8, X a Y znamenají atom jódu, bromu, chloru nebo fluoru; přičemž jednotky $-C_2F_4-$ mohou být ve struktuře molekuly přítomny také střídavě k jednotkám $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, vyznačující se tím, že se působením C_2F_6 a C_2F_4 telomerizuje prekursor sestávající z jedné nebo z několika jednotek $-CH_2CF_2-$ a obsahující na jednom konci atom jódu a na druhém konci atom halogenu zvolený ze skupiny, která je tvořena jódem, chlorem, bromem a fluorem, načež se popřípadě provede halogenační reakce působením fluoru, chloru nebo bromu. Vyroběné sloučeniny mají použití jako dielektrika v elektronice a mohou se používat také jako nosiče kyslíku biokompatibilní s krví.

2



Vynález se týká způsobu výroby nových perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů, pro něž je charakteristiká nízká teplota tání a vysoká tepelná a chemická stabilita. Tyto látky jsou tvořeny výhodně rozvětvenými perfluorovanými nebo halogenperfluorovanými řetězci.

Zvláště pak se vynález týká nových, výhodně rozvětvených perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů získaných z prekursorů, které obsahují ve svém řetězci dva stejné nebo rozdílné atomy halogenů, přičemž jedním z nich je nutně atom jódu.

Účelem vynálezu je poskytnout způsob syntézy uvedených, výhodně rozvětvených perfluoralkanů nebo halogenperfluoralkanů metodou, který může být snadno využit pro průmyslové účely.

Jsou známy perfluoralkany získávané elektrochemickým fluoračním postupem (Phillips) (srov. americké patentové spisy č. 3 511 760 a 3 511 761), který se může účelně používat pro syntézu některých sloučenin a mezi nimi rovněž perfluoralkanů. Omezení tohoto postupu spočívá jednak v nákladnosti, pokud se týče potřebného zařízení, instalace a především energetických nároků, a dále pak ze skutečnosti, že jím lze účelně fluorovat pouze sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností (sloučeniny do 6 atomů uhlíku).

Jsou známé rovněž perfluoralkany získávané aniontovou oligomerací perfluorolefinů (srov. americké patentové spisy č. 3 917 724 a 3 962 358) a následující fluoraci dvojných vazeb; tímto způsobem však lze jako užitečné produkty získat pouze perfluoralkany buď se 6 nebo s 9 atomy uhlíku, zatímco další oligomery, které v praxi vznikají, jsou více rozvětvené, což snižuje jejich stabilitu [srov. J. Fluor. Chem. 18, 417 (1981)].

Dále pak jsou známé perfluoralkany, které se získávají za použití aromatických uhlovodíků, jako například toluenu, jako výchozí látky, fluorací pomocí fluoridu kobaltitěho, avšak tato syntéza vyžaduje použití zvláště složitého zařízení, které by vydrželo jak účinky fluoru používaného k regeneraci fluoridu kobaltitěho, který se v průběhu syntézy redukuje, tak i vysoké teploty, které jsou pro průběh reakce ze substituce rozdílných atomů v uhlovodíků používaném jako prekursor připravovaných perfluorovaných sloučenin, stává stále obtížnější, takže vzniká neúplně fluorovaná kapalina obsahující vedlejší produkty, které stále ještě obsahují vodíkové atomy.

Přítomnost těchto vedlejších produktů snižuje mimo jiné tepelnou stabilitu, tepelnou a chemickou inertnost produktu, čímž je omezeno pole použití těchto fluorovaných kapalných produktů.

Navíc pak způsoby separace těchto neúplně fluorovaných vedlejších produktů jsou velmi nákladné a jejich provedení je obtížné.

Jódperfluoralkany lze získat telomerací tetrafluorethylenu s takovým telogenem, jako je CF_3J , $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$ a $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$.

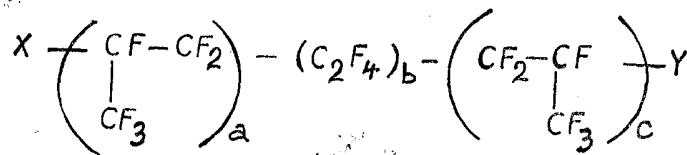
V tomto případě se vyskytuje obtíže, vzhledem k tomu, že CF_3J lze získat jen rozkladem CF_3COOAg v přítomnosti jódu (Hundieckerova reakce), a ostatní dvě reakční složky vyžadují použití JF , o němž je notoriicky známo, že jej lze obtížně syntetizovat a manipulace s ním je obtížná.

Postupem podle předloženého vynálezu se v podstatě splňují následující cíle:

- 1) poskytnutí všeobecných reakčních produktů majících strukturu výhodně rozvětvených dijódperfluoralkanů, snadno přeměnitelných na odpovídající chlor- nebo brom- nebo fluor-deriváty, částečnou nebo úplnou substitucí dvou atomů jódu;
- 2) umožnění přípravy středně rozvětvených perfluoralkanů pomocí velmi jednoduché metody, již se lze vyhnout jak elektrochemickému fluoračnímu postupu, tak i úplné fluoraci výchozí látky za použití elementárního fluoru;
- 3) příprava výhodně rozvětvených dichlor- nebo dibromperfluoralkanů, majících atomy chloru nebo bromu vázané na nesousedící atomy uhlíku;
- 4) přípravu perfluoralkanů substituovaných na dvou nesousedících atomech uhlíku dvěma rozdílnými atomy halogenu, zvolenými ze skupiny, která je tvořena jodem, bromem, chlorem a fluorem; v případě, že jeden ze dvou halogenů je fluor, musí být řetězec rozvětven.

Středně silné rozvětvení molekuly produktů podle vynálezu je výhodné, protože jak již bylo řečeno, takovéto produkty zůstávají v širokých teplotních intervalech kapalné, i když jejich teploty varu nejsou nijak výrazně odlišné, přičemž se nesnížuje jejich stabilita, jak k tomu dochází u vysoko rozvětvených produktů. Tak například, jak to popisuje v „Chemistry of Organic Fluorine Compounds“ M. Hudlický (1976), str. 532, má lineární perfluorovaný parafin s 9 atomy uhlíku teplotu tání popřípadě teplotu varu -20°C popřípadě $+125^\circ\text{C}$, zatímco perfluor-2,4-dimethylheptan má odpovídající hodnoty -77°C , popřípadě $+124$ stupňů Celsia (tato posléze uvedená data jsou výsledkem našeho měření).

Předmětem vynálezu je způsob výroby nových perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů obecného vzorce



v němž

a a c, které jsou stejné nebo navzájem rozdílné, znamenají celá čísla od 0 do 4 a výhodně od 0 do 2, jejich součet není nižší než 1 a není vyšší než 6, výhodně není vyšší než 3;

b znamená celé číslo od 1 do 5, výhodně od 1 do 3;

součet $a + b + c$ není vyšší než 8, a výhodně není vyšší než 5;

X a Y, které jsou stejné nebo navzájem rozdílné, znamenají jód, brom, chlor nebo fluor; s následujícím omezením:

X a Y mohou současně znamenat fluor jen v případě, když alespoň jeden ze dvou

indexů **a a c** znamená číslo 2 nebo číslo vyšší než 2;

X neznamená fluor, jestliže $a = 1$ a $c = 0$;

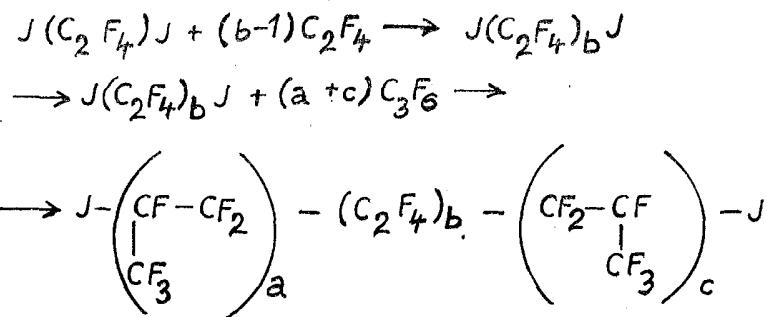
Y neznamená fluor, jestliže $c = 1$ a $a = 0$;

Y neznamená jód, jestliže $X = F$ a $c = 0$;

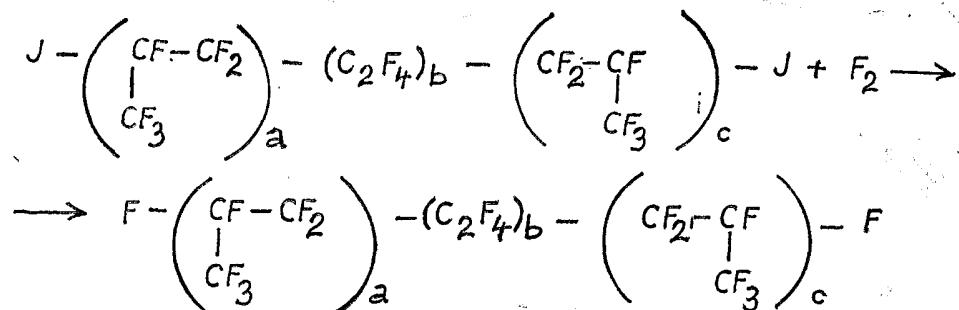
X neznamená J, jestliže $Y = F$ a $a = 0$.

Jednotky $-C_2F_4-$ mohou být ve struktuře molekuly přítomny také střídavě k jednotkám $-CF_2-CF(CF_3)-$.

Dijodidy podle předloženého vynálezu se získávají podle následujícího reakčního schématu:



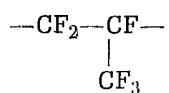
Odpovídající difluoridy se získají fluora cí, například působením elementárního fluoru, podle následující reakce:



Dichloridy a dibromidy se získají podobným způsobem reakcí shora uvedených dijodidů s elementárním chlorem nebo s elementárním bromem.

Sloučeniny podle předloženého vynálezu, ve kterých bud X nebo Y znamená jód, a druhý ze symbolů znamená fluor, chlor ne-

bo brom, se získají parciální halogenací shora uvedených dijodidů, a frakcionací destilací reakční směsi. Alternativní metoda spočívá v použití výchozího telogenu ClC_2F_4J nebo BrC_2F_4J , v tomto případě však zavedení rozvětvených skupin



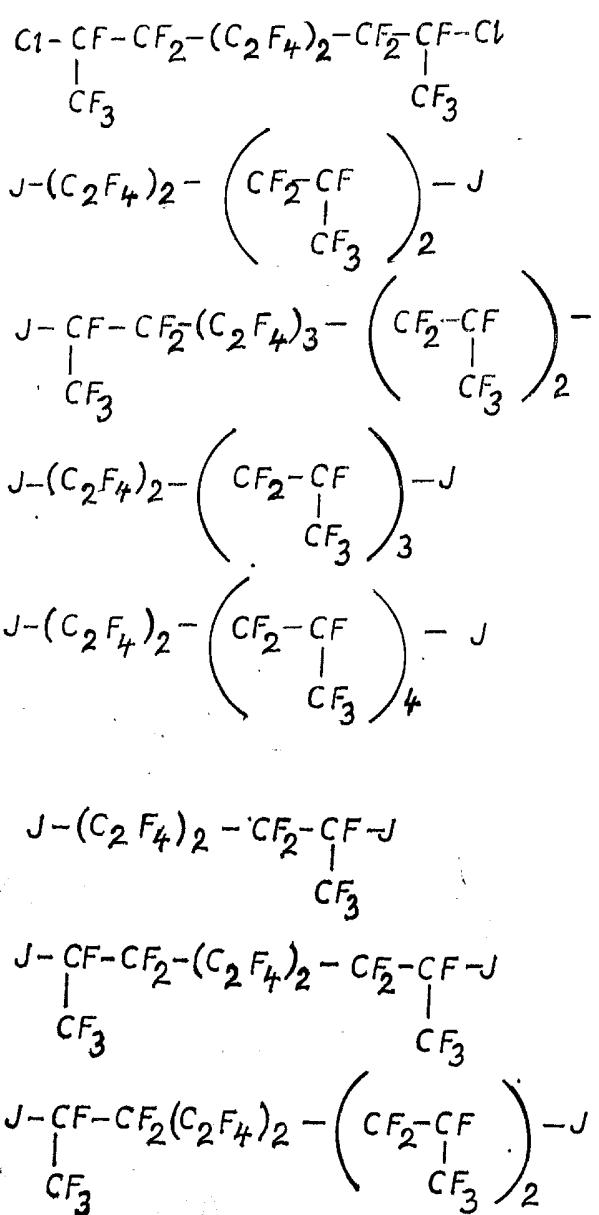
je možné pouze v místě postranního řetězce, který obsahuje jód.

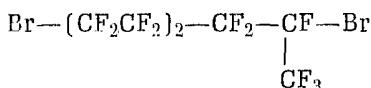
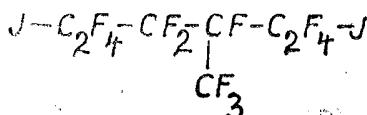
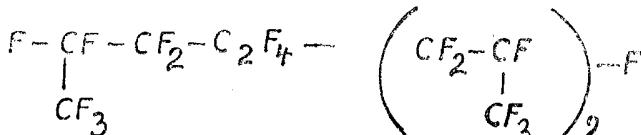
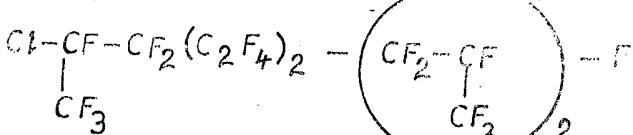
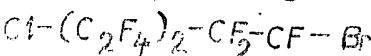
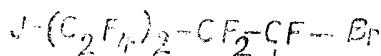
Sloučeniny podle předloženého vynálezu, ve kterých jeden ze dvou atomů halogenů X nebo Y znamená fluor, a druhý znamená buď chlor, nebo brom, je možno získat chlorací nebo bromací sloučenin, ve

kterých jeden ze dvou atomů halogenů X nebo Y znamená fluor, a druhý znamená jód.

Sloučeniny, ve kterých jeden ze dvou halogenů X nebo Y znamená chlor a druhý znamená brom, se získají bromací produkty, ve kterých X nebo Y znamená chlor, a druhý znamená jód.

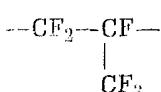
Jako příklady sloučenin vyrobiteLNÝCH podle tohoto vynálezu lze uvést:





Podle předloženého vynálezu se 1,2-di-jódtetrafluorethan $\text{JC}_2\text{F}_4\text{J}$ telomerizuje nejdříve s C_2F_4 , potom s C_3F_6 nebo se samotným C_3F_6 , při teplotě pohybující se v rozmezí od 150 °C do 250 °C, nebo při teplotě 45 °C až 150 °C v přítomnosti peroxidů, nebo také katalyzou systém, který je tvořen iontem kovu a aminem, jako je systém tvořený mědným iontem a ethanolaminem.

Používat se může také směs C_3F_6 s C_2F_4 , v tomto případě se získají sloučeniny ve kterých se jednotky $-\text{C}_2\text{F}_4-$ střídají v řetězci s jednotkami



Fluorace se může provádět elementárním fluorem v přítomnosti nebo za nepřítomnosti inertních rozpouštědel, za případného použití ultrafialového záření, nebo za použití fluoridů kovů, které mají své maximální oxiдаční číslo, přičemž se pracuje za podmínek značně mírnějších než jsou podmínky o sobě známých postupů.

Chlorace a bromace se může provádět elementárním chlorem nebo elementárním bromem, v autoklávu, při teplotách v rozmezí od 100 °C do 250 °C, nebo zaváděním proudu plynného halogenu do používaných jodidů jakožto výchozích látok, při teplotě 100 °C až 200 °C, nebo také v přítomnosti

ultrafialového záření při teplotách mezi 0 °C a +50 °C.

Sloučeniny vyrobiteľné podle vynálezu jsou vhodné pro použití ke značnému počtu aplikací. Tak například zcela fluorované sloučeniny (X a Y = F) jsou inertními kapalinami, které se mohou používat jako kapaliny pro dielektrika, a kapaliny pro elektronické zkoušení, například při testech „Thermal Shock Test“, „Burn in Test“, „Gross Leak Test“ a pro „Vapour Phase Soldering“ a jako nosiče kyslíku biokompatibilní s krví.

Dichloridy, které mají dva atomy chloru relativně vzdálené od sebe, a monochloridy (X = Cl, Y = F nebo naopak) jsou stabilními sloučeninami a mohou se používat pro některé aplikace perfluorovaných sloučenin (X a Y = F), jestliže podmínky použití nejsou příliš drastické, jakož i jako chladicí média pro elektronické obvody.

Dibromidy a monobromidy (s X = Br a Y = F, nebo naopak) se mohou používat v oblasti medicíny jako radiační štíty, nebo jako ohnivzdorné sloučeniny; kromě toho, vzhledem k jejich vysoké hustotě v důsledku přítomnosti bromu, se mohou uvedené látky používat jako kapaliny pro plnění podmořských kabelů nebo jako kapaliny pro gyroskopy.

Výchozí látky pro výrobu shora uvedených halogenovaných sloučenin jsou představovány, jak je zřejmé, dijodidy.

Následující příklady slouží k bližší ilustraci předloženého vynálezu. Tyto příklady však rozsah vynálezu v žádném směru neomezují.

Příklad 1

Do autoklávu o obsahu 250 ml se předloží 53 g (0,12 molu) $J(C_2F_4)_2J$, který byl získán známým způsobem telomerizací C_2F_4 s IC_2F_4J , a potom 80 g (0,53 molu) C_3F_6 .

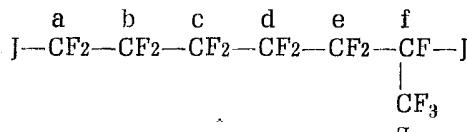
Směs se zahřívá po dobu 16 hodin na teplotu 200 °C za míchání. Tlak vystoupí až na 5,0 MPa a potom se postupně snižuje v průběhu reakce až na 4,0 MPa. Po ochlazení se vypustí nadbytek C_3F_6 a získá se 63 gramů surového produktu, který se promyje zředěným roztokem thiosíranu sodného.

Organická vrstva se frakcionuje rektifikací za tlaku 133,3 Pa za použití adiabatické kolony a při refluxním poměru 4 : 1. Jako níže vroucí produkty se získá 26,5 g produktu, který odpovídá nezreagovanému $J(C_2F_4)_2J$ a navíc se získají dvě frakce, tj. frakce A a B, s teplotami varu 42 °C a 72 stupňů Celsia, v množství 28,5 g a 7 g. Na dně kolony zbyde 1 g zbytkového produktu.

Na základě analytických dat získaných za použití plynové chromatografie a ^{19}F -

-NMR spektra ($CFCl_3$, ppm) mají frakce A a B následující složení:

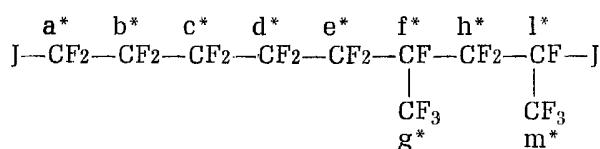
A) Sloučenina, odpovídající vzorci:



a	=	59 ppm
b	=	112 ppm
c + d	=	119–120 ppm
e	=	107 ppm
f	=	144 ppm
g	=	74 ppm

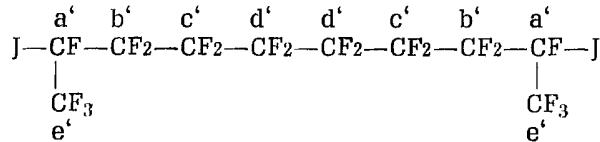
B) Sloučenina která na základě analýzy plynovou chromatografií, vykazuje dvě částečně se překrývající maxima v poměru 1 : 1, s retenční dobou delší než u sloučeniny A. Na základě ^{19}F -NMR spektra je struktura sloučeniny B následující:

B.1



a*	=	59 ppm
b*	=	112 ppm
c* + d* + e* + h*	=	110–120 ppm
f*	=	177–184 (široký) ppm
g*	=	70 ppm
l*	=	144 ppm
m*	=	73 ppm

B.2



a'	=	144 ppm
b'	=	107 ppm
c' + d'	=	119 a 120 ppm
e'	=	74 ppm

Příklad 2

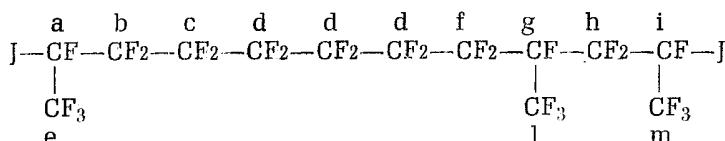
Za použití stejného zařízení a podmínek jako v příkladu 1 se předloží 36 g (0,079 molu) $J-(C_2F_4)_2J$ a 90 g (0,6 molu) C_3F_6 . Reakční směs se postupně zahřívá až na teplotu 220 °C až se dosáhne tlaku 7,0 MPa a reakce se provádí za postupně klesajícího tlaku až tlak klesne na hodnotu 5,0 MPa.

Reakční teplota se potom udržuje na 240 stupňů Celsia po dobu 5 hodin. Potom se reakční směs ochladí, plyny se vypustí ventilem a získaných 55 g produktu se promyje vodním roztokem thiosíranu sodného.

Potom se provádí frakcionace za použití Fischerovy dělicí kolony, přičemž se získají následující frakce:

frakce 1	9,0 g
frakce 2	18 g
frakce 3	14 g
zbytek	13,5 g

Podle ^{19}F -NMR spektra odpovídá frakce 1 produktu A z příkladu 1; frakce 2 je tvořena dvěma isomery B.1 a B.2 z příkladu 1



Chemické posuvy a, b, c, d a e odpovídají chemickým posuvům a', b', c', d', e' sloučeniny B.2, a chemické posuvy f, g, h, i, l a m odpovídají chemickým posuvům e*, f*, h*, l*, g*, m* sloučeniny B.1.

Zbytek v kotli je podle plynové chromatografie a ^{19}F -NMR spektra tvořen z 60 % sloučeninou obsahující 4 jednotky $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (dva isomery) a ze 40 % prakticky čisté sloučeniny obsahující 5 jednotek $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$.

Příklad 3

Za stejných podmínek jako jsou uvedeny v příkladu 1 a za použití stejného zařízení se nechá reagovat 73,5 g (0,16 molu) $\text{J}-(\text{C}_2\text{F}_4)_2-\text{J}$ a 130 g (0,87 molu) C_3F_6 po dobu 16 hodin při teplotě 220 °C.

Reakční produkt se izoluje způsobem popsaným v příkladu 1, přičemž se získá 115 gramů produktu.

Tento produkt sestává z následujících frakcí, které byly získány frakční destilací:

Frakce 1:

7,8 % nezreagovaného $\text{J}-(\text{C}_2\text{F}_4)_2-\text{J}$

Frakce 2:

28,8 % $\text{J}-(\text{C}_2\text{F}_4)_2(\text{C}_3\text{F}_6)-\text{J}$, shodná s produktem A z příkladu 1.

Frakce 3:

36,8 % $\text{J}-(\text{C}_3\text{F}_6)(\text{C}_2\text{F}_4)_2(\text{C}_3\text{F}_6)-\text{J}$
 $\text{J}-(\text{C}_2\text{F}_4)_2(\text{C}_3\text{F}_6)_2-\text{J}$,
v hmotnostním poměru 2,5/1, tyto sloučeniny odpovídají sloučeninám B.2 a B.1 z příkladu 1.

Frakce 4:

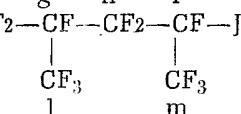
18,6 % $\text{J}-(\text{C}_3\text{F}_6)[\text{C}_2\text{F}_4]_2(\text{C}_3\text{F}_6)_2-\text{J}$
(frakce shodná s frakcí 3
z příkladu 2)
1,9 % $\text{J}-(\text{C}_2\text{F}_4)_2(\text{C}_3\text{F}_6)_3-\text{J}$

Frakce 4 byla identifikována pomocí NMR spektrální analýzy. Chemické posuvy stejné,

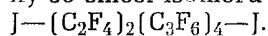
t. v.	42 až 43 °C/133 Pa
t. v.	72 °C/133 Pa
t. v.	99 °C/107 Pa

v hmotnostním poměru B.1/B.2 = 1/8.

Frakce 3 má následující složení:

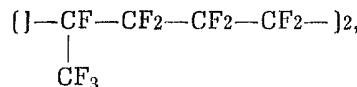


nehledě na integraci, jako odpovídající chemické posuvy jiných produktů, které již byly popsány v předcházejících příkladech. Zbytek v kotli, odpovídající 6,1 %, je shodný se směsí isomerů vzorce



Příklad 4

Do autoklávu o obsahu 250 ml (Inconel) se předloží 21 g (= 0,028 molu) sloučeniny vzorce

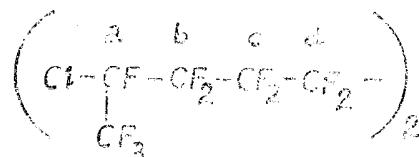


která byla získána způsobem popsaným v příkladu 1, společně s 20 g chloru (= 0,28 molu).

Po 12 hodinách reakce při teplotě 140 °C za shora uvedených podmínek se oddělí 16 gramů organické fáze.

Podle plynové chromatografie bylo zjištěno, že hlavní produkt je tvořen 98 % vlastního produktu a zbylé 2 % představují nezreagovaný výchozí materiál.

Produkt se čistí postupem popsaným v příkladu 1, přičemž se ^{19}F -NMR analýzou zjistilo následující složení produktu:



$$a = 138 \text{ ppm}$$

$$b = 115 \text{ ppm}$$

$$c + d = 119-120 \text{ ppm}$$

$$e = 78 \text{ ppm.}$$

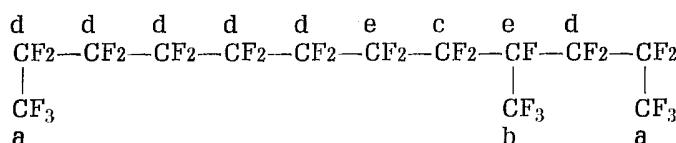
Příklad 5

Do trubkového reaktoru o průměru 5 cm, opatřeného na dně porésní membránou, s odlučovači a chladičem a vhodným měřicím a kontrolním systémem, se zavede 150 ml

trichlortrifluorethanu jako rozpouštědla spo-
lečně s 22 g jodidů, které byly získány po-
dle příkladu 2, a obohaceny destilací, takže
tentoto produkt sestával více než z 90 % ze
sloučeniny odpovídající frakci 3.

Po propláchnutí dusíkem a při teplotě 0
stupňů Celsia protéká porézní membránou
směs N_2/F_2 v objemovém poměru 2 : 1 a
při průtoku 3 l/h.

Přitom lze pozorovat počáteční zbarvení
směsi způsobené jódem a bezprostřední od-
barvení v důsledku vzniku jódfluoridů. V
témež čase lze rovněž pozorovat, že v dů-
sledku exotermního charakteru reakce se



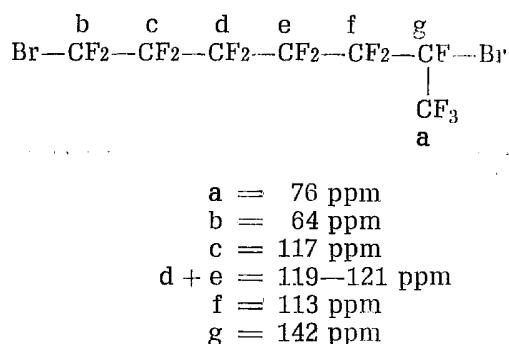
- a = 81 ppm
b = 71 ppm
c = 184 ppm
d = 118–125 ppm
e = 110 ppm

Příklad 6

Do autoklávu z oceli (AlSi) o obsahu 50
mililitrů se zavede 15 g (0,025 molu) slou-
čeniny A z příkladu 1 a 20 g (0,125 molu)
bromu. Směs se zahřívá na teplotu 150 °C
po dobu 9 hodin.

Po ochlazení se izoluje 11,8 g surového
produkту, který se promyje nejdříve 10%
roztokem hydroxidu draselného a potom 5%
roztokem thiosíranu sodného. Pak se produk-
tum rektifikuje (teplota varu 156 °C).

Při analýze plynovou chromatografií lze
pozorovat pouze jedno maximum, které po-
dle analýzy NMR (chemické posuvy a in-
tegrace) odpovídá sloučenině vzorce:



Příklad 7

Do ocelového (AlSi) autoklávu o obsa-
hu 50 ml se zavede 24 g (0,04 molu) slou-

teplota uvnitř reaktoru zvýší na 17 °C. Když
se potom teplota opět sníží, protéká další
hodinu čistý fluor.

Produkt se zneutralizuje 10% roztokem
hydroxidu sodného a potom se rektifikuje.
Izoluje se 14,1 g perfluorovaného produkту.

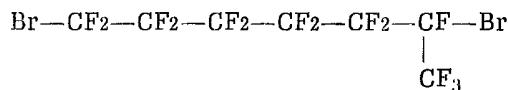
Podle plynové chromatografie a podle hod-
not ^{19}F -NMR spektra již nejsou přítomny jo-
didy použité jako výchozí látky, které byly
zcela fluorovány.

Jako hlavní produkt se izoluje sloučenina
o teplotě varu 194 °C následujícího slože-
ní:

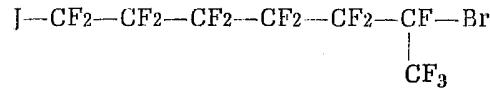
čeniny A z příkladu 1 a 12,8 g (0,08 molu)
bromu. Směs se zahřívá na teplotu 150 °C
po dobu 3 hodin.

Po ochlazení se izoluje surový produkt,
který se promyje nejdříve 10% roztokem
hydroxidu draselného a potom roztokem
thiosíranu sodného.

Podle analýzy plynovou chromatografií by-
la zjištěna dvě maxima v poměru 3 : 1. Žád-
né z nich neodpovídá dijodidu, který byl po-
užit jako výchozí látka. Jedno z těchto ma-
xiim s kratším retenčním časem je shodné
s maximem produktu podle příkladu 6, a to:



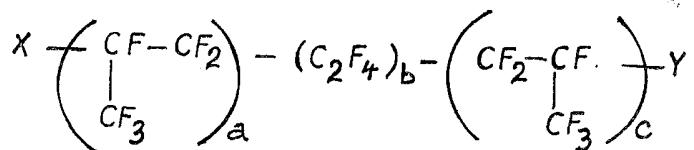
Produkt odpovídající druhému maximu se
izoluje rektifikací surové reakční směsi, a
odpovídá sloučenině vzorce:



přičemž z NMR spektra vyplývá, že chemické
posuny a integrace odpovídají hodnotám
předpokládaným s přihlédnutím k odpovídajícím produktem A z příkladu 1 a hodno-
tám pro dibromid z příkladu 6.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nových perfluoralkanů a halogenperfluoralkanů obecného vzorce



v němž

a a **c**, které jsou stejné nebo navzájem rozdílné, znamenají celá číslo od 0 do 4 a výhodně od 0 do 2, přičemž jejich součet není nižší než 1 a není vyšší než 6, výhodně není vyšší než 3;

b znamená celé číslo od 1 do 5, výhodně od 1 do 3;

součet **a** + **b** + **c** není vyšší než 8, a výhodně není vyšší než 5;

X a Y, které jsou stejné nebo vzájemně rozdílné, znamenají atom jádu, bromu, chlora nebo fluoru; s tím, že

X a Y mohou současně znamenat fluor jen v případě, když alespoň jeden ze dvou indexů **a** a **c** znamená číslo 2 nebo číslo vyšší než 2;

X neznamená fluor, jestliže **a** = 1 a **c** = 0;

Y neznamená fluor, jestliže **c** = 1 a **a** = 0;

Y neznamená jád, jestliže X = fluor a **c** = 0;

X neznamená jád, jestliže Y = fluor a **a** = 0, přičemž jednotky $-C_2F_4-$ mohou

být ve struktuře molekuly přítomny také střídavě k jednotkám $-CF_2-CF(CF_3)-$, vyznačující se tím, že se působením C_3F_6 nebo směsi C_3F_6 a C_2F_4 telomerizuje prekursor sestávající z jedné nebo z několika jednotek $-CF_2CF_2-$ a obsahující na jednom konci atom jádu a na druhém konci atom halogenu zvolený ze skupiny, která je tvořena jádem, chlorem, bromem a fluorinem, načež se za účelem nahradby atomu jádu popřípadě provede halogenační reakce působením fluoru, chloru nebo bromu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se telomerizace provádí termicky při teplotách 150 až 250 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se telomerizace provádí při teplotách 45 až 150 °C v přítomnosti peroxidů.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se telomerizace provádí v přítomnosti katalytického systému tvořeného směsi iontu kovu a aminu.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se halogenace provádí působením halogenu v elementárním stavu.