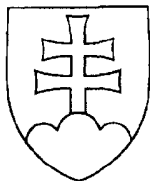


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286506

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

C07F 7/00

C08G 77/00

- (21) Číslo prihlášky: **419-2002**
- (22) Dátum podania prihlášky: **5. 10. 2000**
- (24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **5. 12. 2008**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2008**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/416 266**
- (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **12. 10. 1999**
- (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
- (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **10. 9. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **09/2002**
- (47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **12. 11. 2008**
- (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
- (67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
- (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/F100/00858**
- (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/27121**
- (96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

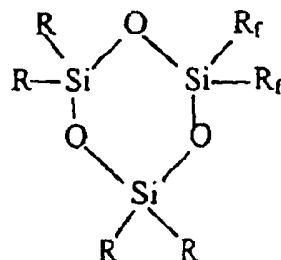
(73) Majiteľ: **UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA, Los Angeles, CA, US;**

(72) Pôvodca: **Paulasaari Jyri Kalevi, Turku, FI;**
Weber William P., Los Angeles, CA, US;

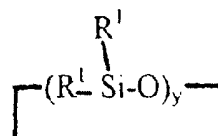
(74) Zástupca: **Guniš Jaroslav, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Fluóralkylsubstituované cyklotrisiloxány, ich použitie na prípravu polymérov a polyméry**

(57) Anotácia:
Fluóralkylsubstituované cyklotrisiloxány všeobecného vzorca (Ia), v ktorých R je C₁-C₄-alkyl a R_f je skupina -(CH₂)₂-(CR'₂)_n-CR'₃, kde všetky alebo niektoré z R' substituentov sú fluór, zostávajúce R' substituenty sú vodík a n je celé číslo od 0 do 8. Opísaný je aj spôsob prípravy homopolyméru aniónovou alebo kationovou polymerizáciou zlúčeniny všeobecného vzorca (Ia) a spôsob prípravy blokového kopolyméru alebo nepravidelného kopolyméru aniónovou alebo kationovou polymerizáciou zlúčeniny všeobecného vzorca (Ia) a cyklotrisiloxánu všeobecného vzorca (II), v ktorom y je 3, 4 alebo 5 a všetky alebo niektoré R¹ substituenty sú C₁-C₄-alkyl, vinyl alebo fenyl, alebo kde jeden R¹ má význam ako je definovaný pre R_f a zostávajúce R¹ substituenty sú C₁-C₄-alkyl, vinyl alebo fenyl.



(Ia)



(II)

SK 286506 B6

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka fluóralkylsubstituovaných cyklotrisiloxánov, homopolymérov a blokových kopolymérov odvodených od cyklotrisiloxánov a ich prípravy.

5

Doterajší stav techniky

Publikácie a ďalšie materiály použité v tomto dokumente slúžia na vysvetlenie doterajšieho stavu techniky a odkazom sú tu zahrnuté najmä prípady, ktoré poskytujú ďalšie detaily týkajúce sa praxe.

10

Jediný komerčne dostupný fluóralkylsiloxán je poly(trifluórpropylmetyl-siloxán). Pripravuje sa aniónovou alebo kationovou polymerizáciou otvorením kruhu cyklotri(trifluórpropylmetylsiloxánu). Kryštalický fluóralkylmetylpolysiloxán sa obdrží z monoméru čistého cis-izoméru. ^{1,2}Prekurzorom cyklotri(trifluórpropylmetyl-siloxánu) je trifluórpropylmetyldichlórsilán, pripravený obvykle s použitím platiny (H_2PtCl_6) katalyzovanej hydrosilačnej reakcie medzi metyldichlórsilánom a 3,3,3-trifluórpropénom. ³Reakcia sa tiež aplikovala na prípravu bis(trifluórpropyl)dichlórsilánu použitím dichlórsilánu namiesto metyldichlórsilánu. Na rozdiel od nefluorovaných alkénov (etén, propén), ktoré poskytnú dobré výťažky medzi 60 a 79 % ⁴, poskytuje 3,3,3-trifluórpropén len nízke výťažky, 26...36 % pri príprave disubstituovaného silikónu. ⁵Bis(1H, 1H, 2H-perfluórhexyl)dichlórsiloxán sa získa v celkovom výťažku 42 % dvojstadiovým procesom, kde sa použije tak $Co_2(CO)_8$, ako aj platínium cyklovinylnmetylsiloxánový komplex pre hydrosilylačnú reakciu medzi dichlórsilánom a 1H, 1H, 2H-perfluórhexánom. ⁶Vysoké výťažky sa získajú radikálovou reakciou katalyzovanou UV svetlom.

15

20

3-(Pentafluórphenyl)etylmetyldichlórsilán sa pripraví v 70 % výťažku z metyldichlórsilánu a pentafluórstyrenu. ¹⁰Cyklické zlúčeniny majúce tak dimetylsiloxo, ako 3-(pentafluórphenyl)etylmetylsiloxánové jednotky sa pripravili podľa Matsui a kol. ¹¹ hydrosilačnou reakciou medzi pentafluórstyrenom a cyklami obsahujúcimi jednotky dimetylsiloxo a metylsiloxo. Polymerizácia týchto cyklov sa katalyzuje tetrametylamóniumhydroxidom, polymér $M_w/M_n = 38\,000/21\,000$ g/mol. Pozri schéma 1.

25

Matsui tiež pripravil heterocyklické zlúčeniny z dimetyldichlórsilánu a 3,3,3-trifluórpropylmetyldichlórsilánu alebo 1H, 1H, 2H, 2H-perfluórdecylmetyldichlórsilánu pomocou spoločnej hydrolýzy v éteri. Polymerizácia sa uskutočnila ako v predchádzajúcom prípade.

30

Európska patentová publikácia EP 0563902 od Dow Corning ¹² opisuje spôsob prípravy blokových kopolymérov z D_3 a D_3 -typu cyklických monomérov obsahujúcich 1H, 1H, 2H, 2H-perfluóralkylmetylsiloxánové skupiny a/alebo vinylmetylsiloxánové skupiny. Pozri schému 2.

USA patent č. 4 814 418 ¹³ opisuje podobný postup, ale namiesto postupného pridávania monomérov sa monoméry pridávajú súčasne a získa sa tak kopolymér, ktorý nie je blokový. Patent zahŕňa použitie cyklických trimérov $\{[F(CF_2)_aC_2H_4](CH_3)SiO\}_3$ a $\{[H(CF_2)_aC_2H_4](CH_3)SiO\}_3$ ($a = 1...16$) s alebo bez D_x ($x = 3...6$) a/alebo D_x^{MeVi} ($x = 3...6$, Vi = alkenylová skupina). Patent nárokuje polyméry s vyššími molekulovými hmotnosťami s použitím kombinácie fázového prenosu katalyzátor/iniciátor namiesto samotného iniciátora. Katalyzátor fázového prenosu je kvartérna amóniová alebo fosfóniová soľ a môže byť reprezentovaná vzorcami $R_4N^+X^-$ alebo $R_4P^+X^-$, kde R je alkyl, cykloalkyl alebo fenylová skupina a X^- je Cl^- alebo Br^- .

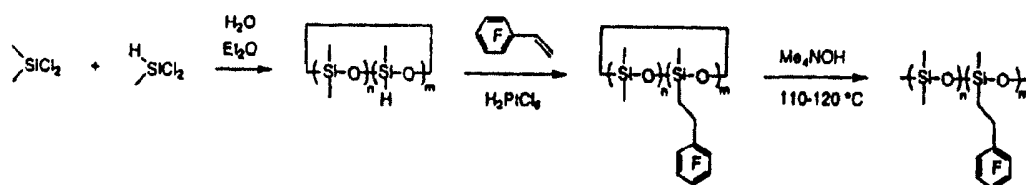
40

Odkazy

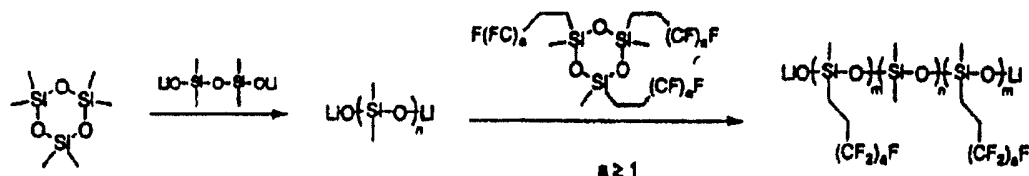
1. Kuo, C.-M.; Saam, J.C.; Taylor, R.B., Polymer Int., (1994), 33, 187.
2. Battjes, K.P.; Kuo, C.-H.; Miller, R.L.; Saam, J.C., Macromolecules, (1995) 28, 790.
3. Tarrant, P.T.; Dyckes, G.W.; Dunmire, R.; Butler, G.B., J. Am. Chem. Soc., (1957) 79, 6536.
4. Petrov, A.D.; Ponomarenko, V.A.; Odabashyan, G.V., Izv. Akad., Nauk. USSR, (1959), 443.
5. Petrov, A.D.; Ponomarenko, V.A.; Odabashyan, G.V., Izv. Akad., Nauk. SSSR, (1962), 174.
6. Out, G.J.J.; Klok, H.-A.; Schwegler, L.; Frey, H.; Möller, M., Macromol. Chem. Phys., (1995) 196, 185.
7. Geyer, A.M.; Haszeldine, R.N.; Leedham, K.; Marklow, R.J., J. Chem. Soc., (1957), 4472.
8. McBee, E.T.; Roberts, C.W.; Judd, G.F.; Chao, T.S., J. Am. Chem. Soc., (1955) 77, 1292.
9. Haszeldine, R.N., Brit. 895, 592, 05-02-1962,
10. Boutevin, B.; Pietrasanta, V.; Youssef, B., J. Fluór. Chem., (1986) 31, 57.
11. Nagase, Y.; Ochiai, J.; Matsui, K., Polymer, (1988) 29, 740.
12. Kobayashi, H., EP 0 563 902 A1, 03-30-1993.
13. Miyake, H.; Shin-ya, S.; Furukawa, Y., US 4, 814, 418, 03-21-1989.
14. Harris, G.I., J. Chem. Soc. 1963, 5978.
15. Lu, P.; Paulasaari, J.K.; Weber, W.P., Organometallics (1996) 15, 4649.
16. Goossens, J.C., French Patent 1, 456, 981, Oct. 1, 1964, CA: 67:54259 (1967).

55

Schéma 1



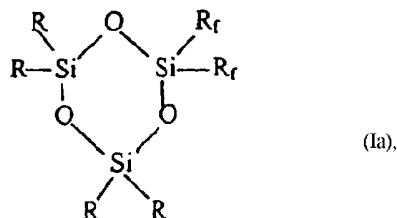
5 Schéma 2



10 Podstata vynálezu

Cieľom tohto vynálezu je poskytnúť nové fluóralkylsubstituované cyklotrisiloxány a nové polyméry z nich vyrobené, buď homopolyméry vyrobené aniónovou alebo kationovou polymerizáciou, alebo blokové kopolyméry vyrobené aniónovou polymerizáciou fluóralkylsubstituovaných cyklotrisiloxánov.

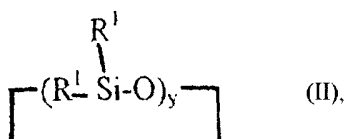
15 Podľa jedného aspektu tento vynález poskytuje nové fluóralkylsubstituované cyklotrisiloxány všeobecného vzorca (Ia)



20 kde R je nižší alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka a R_f má všeobecný vzorec (CH₂)₂-(CR')_n-CR'₃, kde všetky alebo niektoré z R' substituentov sú F, zvyšujúce R' substituenty sú H a n je celé číslo od 0 do 8.

Podľa ďalšieho aspektu tento vynález poskytuje spôsob prípravy homopolyméru, kde sa na zlúčeninu všeobecného vzorca (Ia) pôsobí aniónovou alebo kationovou polymerizáciou v hmote alebo vo vhodnom rozpúšťadle za poskytnutia homopolyméru.

25 Podľa ďalšieho aspektu tento vynález poskytuje spôsob prípravy blokového kopolyméru alebo nepravidelného kopolyméru, kde zlúčenina všeobecného vzorca (Ia) a cyklotrisiloxány všeobecného vzorca (II)



30 kde y je 3, 4 alebo 5 a všetky alebo niektoré z R' substituentov sú alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka, vinyl alebo fenyľ, alebo kde jeden R' je R_f ako je definované a zvyšné R' substituenty sú alkyl s 1 až 4 C-atómami, vinyl alebo fenyľ, sa podrobí aniónovej alebo kationovej polymerizácii za poskytnutia blokového alebo nepravidelného kopolyméru.

35 Vynález tiež poskytuje nové homopolyméry, blokové kopolyméry a nepravidelné kopolyméry.

Najvýhodnejšie zlúčeniny všeobecného vzorca (Ia) sú tie, kde každý R' substituent v $(CH_2)_2-(CR'_2)_n-CR'_3$ (R') je F.

Polymerizácia sa môže uskutočniť buď v hmote, alebo vo vhodnom rozpúšťadle.

Katiónová polymerizácia sa výhodne iniciuje trifluórmétánsulfónovou kyselinou (triflic acid).

Aniónová polymerizácia sa výhodne iniciuje bázou obsahujúcou lítium, napríklad dilitiumdifenylsilanolát alebo dilitiumtetrametyldisiloxanolát.

Zlúčeniny Ia a II môžu byť proti sebe polymerizované v ľubovoľnom poradí. Môžu byť teda navzájom zmiešané pred iniciáciou polymerizácie.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález bude detailnejšie opísaný v nasledujúcej experimentálnej časti v príkladoch, ktoré nie sú limitujúce pre tento vynález.

Experimentálna časť

Spektroskopická analýza

1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{29}Si NMR spektrá sa získali na Bruker AMX-500 MHz spektrometri. Štyridsať percentné hmotn./obj. roztoky v acetóne- d_6 sa použili na získanie spektier. ^{13}C a ^{19}F NMR spektrá sa získali pomocou širokého pásma zrušenia spin-spinovej interakcie protónov. Na zistenie ^{29}Si NMR spektier sa použila invertovaná pulzná sekvencia rušiaca spin-spinovú interakciu s oneskorením 60 sekúnd. Tetrametylsilán (TMS) sa použil ako vnútorný štandard pre 1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{29}Si NMR spektrá a $CFCl_3$ pre ^{19}F spektrá. IR spektrá na čistých filmoch na NaCl doskách sa zaznamenali na Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-IR spektrometri.

Príklad 1

Príprava 1,1-bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -perfluóroktyl)-3,3,5,5-tetrametylcyklotrisiloxán

a) bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -Perfluóroktyl)dichlórsilán

Dichlórsilán (5,2 ml, 63 mmol), 1H,1H,2H-perfluór-1-oktén (27,7 ml, 126 mmol), 3 kvapky 10 % H_2PtCl_6 v roztoku THF/MeOH a 100 μ l Pt/divinyltetrametyl-disiloxánového komplexu v toluéne sa umiestni do Ace tlakovej trubice na 24 hodín. Destilácia poskytne 13,0 g požadovaného produktu, teplota varu 96 °C/0,2 mm. Výťažok 27,5 %. 1H NMR δ : 1,66 (m, 4H), 2,47 (m, 4H). ^{13}C NMR δ : 11,04, 25,61 (t, J = 24 Hz), 106-123 (m). ^{19}F NMR δ : -122,55 (m, 4F), -119,46 (br s, 4F), -119,09 (br s, 4F), -118,07 (br s, 4F), -111,89 (p, 4F, J = 15 Hz), -77,63 (t, 6F, J = 10 Hz). ^{29}Si NMR δ : 32,63. IR ν : 2956, 2910, 2877, 1444, 1410, 1364, 1319, 1296, 1237, 1202, 1146, 1121, 1073, 1019, 902, 812, 708, 649, 566, 533 cm^{-1} .

b) 1,1-bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -Perfluóroktyl)-3,3,5,5-tetrametylcyklotrisiloxán

bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -Perfluóroktyl)dichlórsilán z kroku a) (20,0 g, 25 mmol) v 15 ml Et_2O a tetrametyldisiloxandiol 14 (4,19 g, 25 mmol) v 15 ml Et_2O sa súčasne prikvpávajú počas 1 hodiny do roztoku Et_3N (8,0 ml, 57 mmol) a 100 ml Et_2O . Po filtrácii sa roztok premyje vodou, vysuší nad $MgSO_4$ a rozpúšťadlá sa odstránia odparením. Frakčná destilácia poskytne 11,33 g (50,7 % výťažok), teplota varu 113 °C/0,2 mm, teplota topenia 56 °C. Reakcia sa uskutoční pri teplote miestnosti. 1H NMR δ : 0,21 (s, 12H), 1,01 (m, 4H), 2,29 (m, 4H). ^{13}C NMR δ : 0,68, 5,98, 25,51 (t, J_{C-F} = 23 Hz), 106-123 (m). ^{19}F NMR δ : -127,05 (s, 4F), -124,21 (s, 4F), -123,56 (s, 4F), -122,53 (s, 4F), -117,00 (t, 4F, J = 16 Hz), -82,16 (t, 6F, J = 10 Hz). ^{29}Si NMR δ : -13,35 (1Si), -7,08 (2Si). IR ν : 2969, 2947, 2913, 1445, 1367, 1316, 1260, 1247, 1212, 1185, 1145, 1067, 1020, 808, 735, 691, 648, 605, 566, 528 cm^{-1} .

Príklad 2

Aniónová polymerizácia 1,1-bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -perfluóroktyl)-3,3,5,5-tetra-metylcyklotrisiloxánu

Iniciátor pre aniónovú polymerizáciu:

Dilitiumdifenylsilanolát sa pripraví reakciou difenylsilándiolu s n-butyllitiom v THF. Styren sa použije ako indikátor.²

Tetrametyldisiloxandiol sa môže použiť namiesto difenylsilándiolu, aby zlepšil rozpustnosť iniciátora pri nízkoteplotných polymerizáciách.

Monomér (1,1-bis(1' H ,1' H ,2' H ,2' H -perfluóroktyl)-3,3,5,5-tetrametylcyklotrisiloxán) (2,0 g, 2,3 mmol), iniciátor (159 μ l, 40 μ mol) sa nechajú reagovať v 0,6 ml THF pri teplote miestnosti počas 2,5-hodiny. Polymer sa zakončí trimetylchlórsilánom a trikrát sa vyzráža s $CFCl_3$ s roztokom hexán/acetón. Po vysušení pod vákuom sa získa 1,95 g (98 % výťažok). T_g = -64 °C. 1H NMR δ : 0,19 (m, 12H), 0,94 (m, 4H), 2,23 (m, 4H). ^{13}C NMR δ : 1,10, 6,02, 25,67 (t, J = 23 Hz), 102-125 (m). ^{19}F NMR δ : -126,45 (4F), -123,34 (4F), -122,99 (4F), -121,96 (4F), -116,29 (4F), -81,47 (6F). ^{29}Si NMR δ : -26,35, -26,21, -25,85, -25,80, -25,76, -20,84, -20,337, -20,25, -20,02, -19,97, -19,77, -19,62, -19,60, -19,54, -19,45, -19,21, -18,84. IR ν : 2966,

2912, 1444, 1423, 1420, 1363, 1352, 1317, 1296, 1264, 1240, 1210, 1197, 1167, 1146, 1119, 1104, 1073, 1018, 950, 905, 844, 807, 747, 738, 707, 651, 566, 532 cm⁻¹.

Príklad 3

- 5 Katiónová polymerizácia 1,1-bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)-3,3,5,5-tetrametylcyklotrisiloxánu

Monomér (1,1-bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)-3,3,5,5-tetrametylcyklotrisiloxán) (2,0 g, 2,3 mmol) a CFCI₃ (1 ml) sa hermeticky uzatvoria do 10 ml skúmavky vybavenej magnetickým miešadlom a gumovou priehradkou. Systém sa ochladí na -9 °C a vstriedku sa 2 µl roztoku obsahujúceho 50 µl trifluórmétánsulfónovej kyseliny (triflic acid) v 2 ml toluénu. Polymerizácia sa nechá pokračovať 1 hodinu a potom sa polymér
10 vyzráža v uvedenom výťažku 1,7 g (85 %). Vlastnosti polyméru sú uvedené.

Príklad 4

Hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)ciklotrisiloxán

Roztok bis(1,1,2,2-tetrahydroperfluórokyt)dichlórsilánu (10,6 g, 13,4 mmol) a 25 ml suchého CHCl₃ sa umiestni do 50 ml rb banky vybavenej 10 ml deliacim lievikom. DMSO, (2,10 g, 26,9 mmol) v 6 ml CHCl₃ sa prikľapkáva do roztoku po dobu 30 minút pri teplote miestnosti a reakcia sa nechá pokračovať 5 hodín. Banka sa potom ochladí na 0 °C a horná vrstva sa oddekuje. ^{15,16}Dolná vrstva sa raz premyje 30 ml CHCl₃. ²⁹Si NMR ukázalo zloženie monomérov 81 % D₃ a 19 % D₄-typu surového reakčného produktu. Toto sa destiluje cez destilačný prístroj s krátkou cestou. Zoberie sa hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)ciklotrisiloxán (6,00 g, výťažok 61 %), teplota varu 200 °C/0,01 mm. ¹H NMR δ: 1,19 (m, 8H), 2,37 (m, 8H). ¹³C NMR δ: 6,51, 25,84 (t, J_{C-F} = 24 Hz), 107,61-122,55 (m). ¹⁹F NMR δ: -126,16 (s, 8F), -123,02 (s, 8F), -122,64 (s, 8F), -121,61 (s, 8F), -115,95 (t, 8F, J = 13 Hz), -81,31 (t, 12F, J = 11 Hz). ²⁹Si NMR δ: -10,27 (s, 3Si). IR ν: 2981, 2950, 2913, 2871, 1443, 1422, 1353, 1318, 1298, 1238, 1192, 1144, 1074, 1012, 952, 909, 897, 811, 777, 747, 727, 708, 651, 566, 528 cm⁻¹.
25

Príklad 5

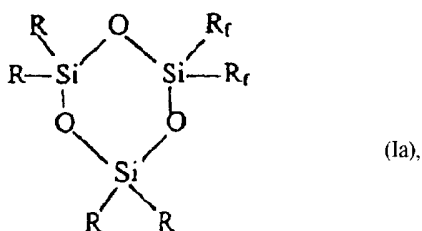
Poly[bis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)siloxán-ko-dimetylsiloxán]

Hexakis(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluórokyt)ciklotrisiloxán (0,78 g, 0,35 mmol), oktametylcyklotetrasiloxán (1,05 g, 3,6 mmol) a trifluórmétánsulfónová kyselina (triflic acid) (40 µl, 0,24 mmol) sa umiestni do skúmavky s magnetickým miešadlom potiahnutým teflónom a s gumovým septom. Systém sa zahreje na 100 °C a nechá sa reagovať počas 7 hodín. Skúmavka s obsahom sa ochladí na teplotu miestnosti. Pridá sa hexametyldisilazán (100 µl, 0,47 mmol) na neutralizáciu kyseliny. Surový roztok polyméru je zakalený. Dvakrát sa premyje acetónom, perfluórhexánom, toluénom a metanolom a suší sa vo vákuu 6 hodín. Touto cestou sa získa číry, bezfarebný materiál, M_w/M_n = 20 010/13 190, T_g = -123 °C, 0,50 g (27 %). ¹H NMR δ: 0,11 (s, 24H), 1,01 (m, 1,33H), 2,25 (m, 1,33H). ¹³C NMR δ: 1,35, 5,96, 25,41 (m), 106,78-121,76 (m). ¹⁹F NMR δ: -126,37 (2F), -123,17 (2F), -122,98 (2F), -121,96 (2F), -116,12 (2F), -81,29 (3F). ²⁹Si NMR δ: -26,66 (6,5Si), -24,82 (4,5Si), -24,18 (10,0Si), -23,52 (5,4Si), -21,99 (100,0Si), -21,74 (7,9Si), -21,56 (8,3Si), -21,14 (7,7Si), -20,67 (2,6Si), -20,38 (6,4Si), -20,18 (9,2Si), -19,31 (3,4Si), -18,71 (7,4Si), -18,30 (1,4Si), -4,76 (1,9Si). IR ν: 2964, 2908, 1262, 1240, 1210, 1146, 1096, 1020, 865, 802, 746, 707 cm⁻¹. TGA (v N₂): Polymér je stály do 250 °C, 90 % zostalo pri 345 °C. Pri 430 °C zostalo 50 % materiálu. Nad 500 °C zostalo 32 % zvyšku.
40

Bolo by vhodné, aby spôsoby podľa vynálezu mohli byť začlenené vo forme rôznych uskutočnení, pričom tu ich je uvedených len niekoľko. Odborníkovi v odbore bude zrejmé, že existujú ďalšie uskutočnenia a neodchýľujú sa od myšlienky vynálezu. Preto opísané uskutočnenia vynálezu sú ilustratívne a nemali by byť
45 pochopené ako obmedzujúce.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 50 1. Fluóralkylsubstituovaný ciklotrisiloxán všeobecného vzorca (Ia)

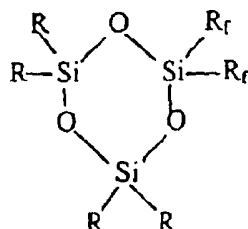


kde R je nižší alkyl s 1 až 4 atómy uhlíka a R_f má všeobecný vzorec $(CH_2)_2-(CR'_2)_n-CR'_3$, kde všechny alebo niektoré z R' substituentov sú F, zostávajúce R' substituenty sú H a n je celé číslo od 0 do 8.

2. Zlúčenina podľa nároku 1, kde každý z R' -substituentov je F.

3. Zlúčenina podľa nároku 1, kde každý z R' -substituentov je F, R je metyl a n je 5.

5 4. Spôsob prípravy homopolyméru, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že zlúčenina všeobecného vzorca (Ia)



(Ia),

10 kde R je nižší alkyl s 1 až 4 atómy uhlíka a R_f má všeobecný vzorec $(CH_2)_2-(CR'_2)_n-CR'_3$, kde všetky alebo niektoré z R' substituentov sú F, zostávajúce R' substituenty sú H a n je celé číslo od 0 do 8, je podrobená aniónovej alebo kationovej polymerizácii v hmote alebo vo vhodnom rozpúšťadle za poskytnutia homopolyméru.

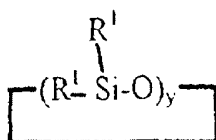
5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že polymerizácia je kationová polymerizácia iniciovaná trifluórmetylsulfónovou kyselinou.

15 6. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že polymerizácia je aniónová polymerizácia iniciovaná bázou obsahujúcou lítium.

7. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že bázou obsahujúcou lítium je dilítiumdifenylsilanolát alebo dilítiumtetrametyldisiloxanolát.

20 8. Homopolymér pripravený podľa ktoréhokoľvek z nárokov 4 až 7.

9. Spôsob prípravy blokového kopolyméru alebo nepravidelného kopolyméru, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že zlúčeniny všeobecného vzorca (Ia) a cyklotrisiloxánu všeobecného vzorca (II)



(II),

25 kde y je 3, 4 alebo 5 a všetky alebo niektoré R' substituenty sú alkyl s 1 až 4 atómy uhlíka, vinyl alebo fenyl, alebo kde jeden R' je R_f , ako je definované a zostávajúce R' substituenty sú alkyl s 1 až 4 C-atómy, vinyl alebo fenyl, sú podrobené aniónovej alebo kationovej polymerizácii za poskytnutia blokového alebo nepravidelného kopolyméru.

30 10. Spôsob podľa nároku 9, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že aniónová polymerizácia je iniciovaná bázou obsahujúcou lítium.

11. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a ě u j ů c i s a t ý m**, že báza obsahujúca lítium je dilítiumdifenylsilanolát alebo dilítiumtetrametyldisiloxanolát.

35 12. Blokový kopolymér alebo nepravidelný kopolymér pripravený podľa ktoréhokoľvek z nárokov 9 až 11.

Koniec dokumentu