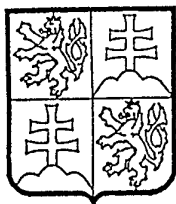


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 635

(21) Číslo přihlášky : 2693-89.M

(22) Přihlášeno : 02 05 89

(30) Prioritní data : 02 05 88 - IT - 88/20406

(40) Zveřejněno : 19 02 92

(47) Uděleno : 20 05 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 07 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 43/12

C 07 C 43/11

C 08 G 65/00

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

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

(54) Název vynálezu : Perfluorethery obsahující halogen odlišný od fluoru
s koncovou kyselou skupinou a způsob jejich výroby

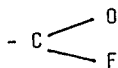
(57) Anotace :

Perfluoropolyethery obsahující kyselou koncovou skupinu typu acylfluoridu (nebo chloridu) nebo karboxylové kyseliny či jejího derivátu, přičemž zbývající koncovou skupinou je perfluoralkylová skupina obsahující jeden nebo dva halogenové atomy odlišné od atomů fluoru se připravují fotooxidací hexafluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu v přítomnosti perhalogenovaného ethylenu obsahujícího 1 až 4, přednostně 1 nebo 2 atomy halogenu odlišného od fluoru, načež se produkt fotooxidace podrobí následnému tepelnému nebo fotochemickému rozkladu peroxidových skupin, které jsou v něm obsaženy.

Vynález se týká perfluoretherů, které na jednom konci molekuly obsahují kyselou funkční skupinu, jako acylhalogenidovou nebo karboxylovou skupinu nebo její derivát (sůl, ester) a na druhém konci perfluoralkylskupinu obsahující atom halogenu odlišný od fluoru.

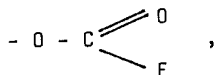
Produkty podle vynálezu se připravují fotooxidačním postupem z výchozího perfluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu a menšího množství perfluorhalogenovaného ethylenu, který obsahuje alespoň jeden halogenový atom odlišný od fluoru. Produkt fotooxidace se pak podrobí tepelnému nebo fotochemickému zpracování za účelem odstranění peroxidových skupin, které jsou v něm obsaženy.

Způsob fotooxidace perfluorolefinů, zejména hexafluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu je dobře znám ze starších patentů firmy Ausimont (GB 1 189 337, 1 104 482, US č. 3 683 027 a 3 715 378). Známými postupy fotooxidace hexafluorpropenu a následujícím tepelným rozkladem peroxidových skupin je možno získat směsi produktu s perfluorpolyetherovou strukturou, s neutrálními skupinami (perfluoralkylovými) a kyselými skupinami (acylfluoridovými skupinami vzorce



nebo jejich deriváty), jakožto koncovými skupinami. Posledně uvedené skupiny jsou přítomny v menším množství; obvykle nejsou přítomny na více než 30 % perfluoretherových řetězců.

Je tomu tak mj. z toho důvodu, že během fotooxidace vzniká mnoho kyselých koncových skupin typu fluorformiátů vzorce



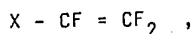
které během následujícího tepelného zpracování, prováděného za účelem rozložení peroxidických skupin, přecházejí na koncové ketoskupiny vzorce $-CF_2COCF_3$ (tedy seskupení, která neobsahují kyselé funkční skupiny).

Když se mají jako produkty získat látky obsahující kyselou koncovou skupinu, jejich separace ve formě frakce s vysokým obsahem monokyselin je velmi obtížná či prakticky nemožná, zvláště v případě produktů s nepříliš nízkou molekulovou hmotností.

V každém případě jsou tyto postupy velmi nákladné a málo zajímavé z průmyslového hlediska.

Nyní se v souvislosti s vynálezem překvapivě zjistilo, že za použití úplně halogenovaného ethylenu, typu specifikovaného dále, je možno připravovat perfluorpolyethery s kyselými koncovými skupinami ve velmi vysokém výtěžku, který činí alespoň 90 % hmotnostních.

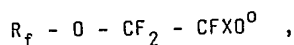
Při fotooxidačním postupu podle tohoto vynálezu halogenovaný ethylen, který se pro jednoduchost označuje vzorcem



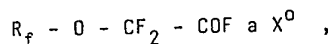
kde

X představuje chlor nebo brom,

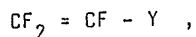
selektivně reaguje za vzniku sloučeniny vzorce



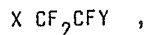
z níž kvantitativně vzniká směs látek vzorce



přičemž látka X^0 reaguje s olefinem b) vzorce

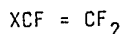


kde Y představuje fluor nebo trifluormethylskupinu za vzniku látky vzorce



která zahajuje růst nového řetězce.

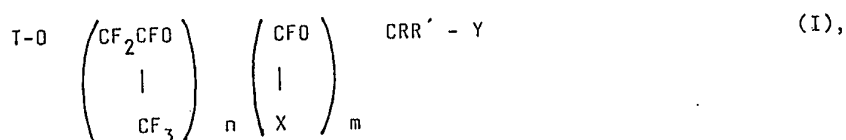
Fluorhalogenovaný ethylen vzorce



působí tedy jako přenašeč řetězce (čímž umožňuje regulovat molekulovou hmotnost), který generuje dvě stálé koncové skupiny, z nichž jedna obsahuje brom nebo chlor a druhá je kyselá.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu se vyznačují strukturou definovanou následujícími obecnými vzorci.

Pokud je výchozím perfluorolefinem hexafluorpropen, mají produkty získané způsobem podle vynálezu strukturu odpovídající obecnému vzorci I



kde

X představuje fluor nebo trifluormethylskupinu,

R představuje fluor, chlor, brom nebo jod,

R', který je stejný nebo různý od R, rovněž představuje fluor, chlor, brom nebo jod,

Y představuje skupinu vzorce $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow R \end{matrix}$,

kde R má shora uvedený význam a zejména představuje chlor nebo fluor nebo

Y představuje karboxylovou skupinu $-COOH$ nebo její sůl nebo ester, například ester alifatického alkoholu obsahujícího 1 až 10 atomů uhlíku,

T představuje perhalogenalkylskupinu obsahující jeden nebo dva atomy chloru, bromu nebo jodu, zejména pak skupinu vzorce $HalCF_2-$, $Hal CF CF_2-$ nebo $HalCF_2CF(CF_3)$,

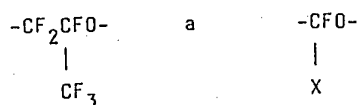


kde Hal představuje chlor, brom nebo jod,

n představuje číslo s hodnotou od 1 do 15, přičemž poměr

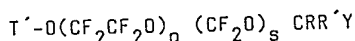
m/n má hodnotu v rozmezí od 0,01 do 0,5,

a kde jednotky vzorce



jsou distribuovány statisticky podél řetězce.

Když se jako výchozího perfluorolefinu použije tetrafluorethylenu, získají se produkty, jejichž struktura odpovídá obecnému vzorci II



(II),

kde

T' představuje skupinu vzorce

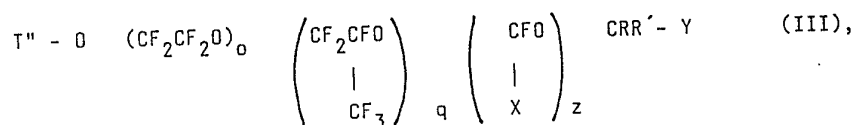
Hal CF₂CF₂-, Hal-CF₂- nebo Hal CF₂CF(Hal)-,

kde R', R, Hal a Y mají stejný význam jako u obecného vzorce I,

p představuje číslo od 1 do 20 a poměr

s/p leží v rozmezí od 0,5 do 2.

Když se jako výchozí látky použije směsi tetrafluorethylenu a hexafluorpropenu, získají se produkty se strukturou odpovídající obecnému vzorci III



kde

Y, X, R a R' mají stejný význam jako v obecném vzorci I,

T'' má stejný význam jako T nebo T',

o a q znamenají celá čísla, včetně nuly, přičemž

o + q má hodnotu v rozmezí od 1 do 20 a

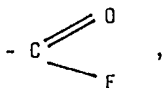
z/o + q má hodnotu v rozmezí od 0,01 do 0,05.

Pro n větší než 15 v obecném vzorci I, p větší než 20 v obecném vzorci II a (o + p) větší než 20 v obecném vzorci III, je možno získat vedle produktu I, II nebo III také produkty, jejichž struktura odpovídá uvedeným vzorcům, kde však oběma koncovými skupinami jsou perfluorhalogenalkylové skupiny nebo acylhalogenidové skupiny (tj. kyselé skupiny Y). V takových směsích, které obsahují alespoň 50 % hmotnostních produktu obecného vzorce I, II nebo III, je poměr koncových skupin T/Y vždy asi 1, jinými slovy, jejich funkčnost (vztažená na kyselé skupiny Y) je přibližně 1. Těchto směsí se může používat ve stejných aplikačních oblastech jako jsou dále uvedené oblasti aplikace sloučenin obecného vzorce I, II a III.

Způsob přípravy sloučenin podle tohoto vynálezu zahrnuje fotooxidaci perfluorolefinu (hexafluorpropenu a/nebo tetrafluorethylenu) v přítomnosti menšího množství (až do 50 % molárních a v případech skutečně praktického zájmu až do 20 % molárních) perhalogenovaného ethylenu obsahujícího alespoň jeden atom chloru, bromu nebo jodu, pomocí plynného kyslíku za ozařování ultrafialovým zářením (o vlnové délce od 200 do 600 nm), přičemž kapalná reakční směs se udržuje při teplotě v rozmezí od -20 do -100 °C, přednostně od -50 do -60 °C, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel. Kapalná reakční směs, která zpočátku sestává z hexafluorpropylenu a chlorfluorkarbonového rozpouštědla nebo jiných inertních rozpouštědel, se udržuje při shora uvedené teplotě. Perhalogenovaný ethylen se uvádí do reakční směsi současně s proudem kyslíku. Perhalogenované ethyleny přednostně obsahují 1 až 2 atomy halogenu odlišného od fluoru. Jako perhalogenovaného ethylenu je možno používat sloučenin vzorců CF₂ = CFCl, CFCl = CFCl, CF₂ = CCl₂, CFCI = CCl₂ nebo CF₂ = CFBr.

Produkt fotooxidace se podrobuje tepelnému zpracování při teplotě 180 až 220 °C nebo fotochemickému zpracování za použití ultrafialového záření po dobu postačující pro rozklad peroxidových skupin přítomných v perfluoropolyetherovém řetězci.

Místo toho, aby se tepelné nebo tofotochemické zpracování provádělo přímo na fotooxidačním produktu, může se provádět po hydrolýze skupiny vzorce



která se převede na karboxyskupinu -COOH, přičemž vznikne méně těkavý produkt.

Způsobem podle vynálezu, zejména když se vychází z' hexafluorpropenu, se mohou získat perfluorpolyethery, zejména obecného vzorce I, které nemají příliš vysokou molekulovou hmotnost a hodí se pro většinu praktických aplikací.

Pokud se týče aplikací, získaných produktů se používá především jako fluorovaných povrchově aktivních látek, přičemž monokarboxylové kyseliny se v tomto případě převádějí na sůl, jako amonnou sůl nebo sůl alkalického kovu. Dále je možno těchto produktů používat pro ochranu památek a obecně materiálů typu kamene proti působení atmosférických vlivů, jak je to popsáno v evropské patentové přihlášce č. EP 215 492.

Za použití tetrafluorethylenu, jako výchozího perfluorolefinu, je možno získat fotooxidační produkty, které nemají příliš vysokou molekulovou hmotnost nebo které mají alespoň regulovanou molekulovou hmotnost, jež je podstatně nižší než molekulová hmotnost dosahovaná při postupech prováděných v nepřítomnosti perhalogenovaného ethylenu. Je tedy molekulová hmotnost produktů podle vynálezu vhodná pro většinu možných použití přímo, bez toho, že by ji bylo nutno snižovat specifickým postupem štěpení řetězců.

Dostupné analytické metody, například NMR, hmotnostní spektrofotometrie a stanovení obsahu halogenu (odlišného od fluoru), neukazují, že jsou v řetězci přítomny oxyalkylenové jednotky odvozené od perhalogenovaného ethylenu použitého při fotooxidaci. Předpokládá se, že pouze když se syntetizují perfluorpolyetherové produkty s vysokou molekulovou hmotností, například molekulovou hmotností nad 2000, mohou být v řetězci uspořádána zanedbatelná množství, obvykle méně než 3 %, vztaženo na perfluorpolyether, shora uvedených oxyalkylenových skupin obsahujících jeden nebo více atomů halogenu odlišného od fluoru. Shora uvedené analytické metody však neumožňují přesná stanovení tak malých množství těchto jednotek v řetězci.

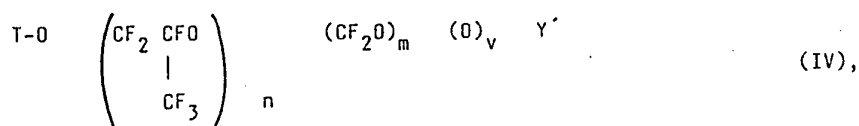
Vynález je blíže popsán v následujících příkladech. Příklady mají charakter pouze ilustrativní a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1 až 4

Fotooxidace hexafluorpropenu v přítomnosti monochlortrifluorethylenu

Do válcovitého skleněného reaktoru (objem 500 ml, optická dráha 1 cm) vybaveného vnitřním koaxiálním křemenným pláštěm, ponornou trubicí pro přivádění plynů, opláštěvaným thermočlánkem pro měření teploty uvnitř reaktoru a zpětným chladičem, udržovaného při teplotě -80 °C, se uvede 800 g perfluorpropenu o teplotě -60 °C. Ponornou trubicí se do reaktoru nechá probublávat plynná směs obsahující 27 l.h⁻¹ kyslíku a 3 l.h⁻¹ monochlortrifluorethylenu. Teplota reagující kapalně fáze se udržuje chladicí lázní umístěnou vně reaktoru po celou dobu pokusu na předem určené hodnotě, která je pro každou zkoušku uvedena v tabulce 1.

Do křemenného pláště se zavede zdroj ultrafialového záření Hanau TQ 150 (který emituje ultrafialové záření s vlnovou délkou v rozmezí od 200 do 300 nm a má výkon 47 W), zdroj se uvede do provozu a v ozařování a uvádění reakčních plynů se pokračuje po dobu 5 hodin. Po pěti hodinách ozařování se zdroj UV záření vypne, reaktor se odplyní a ne-reagovaný hexafluorpropen se z reaktoru získá odpařením při teplotě místnosti. Získá se olejovitý polymerní zbytek. Zbytek se podrobí jednometrické analýze za účelem stanovení obsahu reaktivního kyslíku (peroxyskupiny) a analýze NMR ¹⁹F. Na základě těchto analýz se zjistí, že zbytek je tvořen polyetherovými řetězci obecného vzorce IV



kde

T představuje skupinu vzorce $\text{ClCF}_2\text{CF}-$, ClCFCF_2- , nebo ClCF_2-

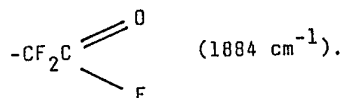
$$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array}$$

příčemž první dvě z těchto koncových skupin výrazně převažují,
Y' představuje skupinu vzorce



příčemž druhý typ skupin je zastoupen v koncových skupinách Y' v množství nižším než 5 %.

Poměr m/n je velmi nízký, tj. má hodnotu nižší než 0,05. Viskozita produktu při 20 °C, stanovená Ostwald-Fenskeho viskosimetrem je pro každý příklad uvedena v tabulce 1. Infračervená analýza obsahuje pásy typické pro skupiny vzorce



Reakční podmínky a vlastnosti získaných olejovitých produktů jsou uvedeny v tabulce 1.

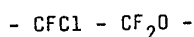
Tabulka 1

příklad č.	teplota (°C)	doba (h)	O_2 (l.h ⁻¹)	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}^{(1)}$ (l.h ⁻¹)	produkt P.O. ⁽²⁾ (g.h ⁻¹)	(% hmot.)	viskozita (m ² .s.10 ⁶)
1	-60	5	27	3	66	0,6	6,9
2	-60	5	27	3	72	0,5	5,7
3	-60	5	26	4	74	0,8	7,3
4	-50	5	27	3	65	0,6	4,5

(1) monochlorotrifluorethylen

(2) obsah peroxidového kyslíku v % hmotnostních.

Analýza hmotnostní spektrometrií potvrzuje jak přítomnost koncových skupin odhalených analýzou NMR, tak nepřítomnost jednotek vzorce

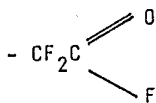


v řetězci. NMR analýzou produktu z příkladu 2 se zjistí, že hodnota poměru m/n je 0,01 a molekulová hmotnost je 960. Obsah chloru je 4,2 % hmotnostního. Na základě předpokladu, že produkt obsahuje v řetězci jen jeden atom chloru, jak to odpovídá shora uvedenému vzorci, bylo vypočteno, že molekulová hmotnost produktu je 840.

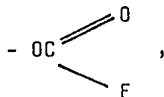
Příklad 5

Hydrolyza a tepelné zpracování

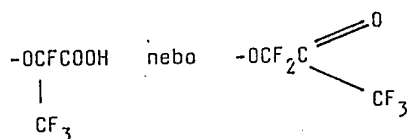
Na produkt získaný v příkladu 2 se působí proudem dusíku nasyceným vodou, aby se hydrolyzovaly převažující koncové skupiny vzorce



přítomné v množství vyšším než 95 %, vztaženo na celkové množství koncových skupiny Y',
na skupiny vzorce $-CF_2COOH$ a koncové skupiny vzorce



přítomné v množství nižším než 5 %, na skupiny vzorce



Hydrolýzovaný produkt se pak tepelně zpracovává zahříváním na 210 °C, aby se odstranily peroxidové skupiny. Tepelné zpracování se provádí až po hydrolýze, aby se nemusel při vysoké teplotě zpracovávat produkt s příliš vysokou těkavostí. Získá se 313,5 g produktu neobsahujícího peroxidové vazby (výtěžek 95 %).

Příklad 6

Destilace produktu

71 g množství produktu získaného v příkladu 5 se destiluje za atmosférického tlaku, aby se získaly informace o distribuci molekulových hmotností. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2, která ukazuje, že 50 % destilátu má molekulovou hmotnost v rozmezí od 400 do 700.

Tabulka 2

teplota ve vařáku (°C)	teplota destilátu (°C)	frakce (g)	molekulová hmotnost
113	80	-	-
190	115	7,2	180
245	170	7,1 ^x	400 ^x
262	190	7,3	540
290	194	7,0	540
320	209	7,4	540
360	218	7,2	680
zbytek	-	27,1	700

^x Frakce destilující při 170 °C, jejíž molekulová hmotnost zjištěná plynovou chromatografií je 400, obsahuje 8,1 % chloru. Za předpokladu, že produkt obsahuje v jedné molekule vždy jen jeden atom chloru, to odpovídá molekulové hmotnosti 440. Acidimetrickou titrací se zjistí ekvivalentní hmotnost 410 a na základě analýzy NMR se vypočítá molekulová hmotnost 400.

Příklad 7

Vyhodnocení neutrálních produktů

a) Na první část (184,2 g) produktu, získaného podle příkladu 5, se působí 120 ml vody a 15 g oxidu vápenatého a směs se nechá po dobu 6 hodin reagovat za míchání. Reakční směs se pak destiluje za atmosférického tlaku, při teplotě v hlavě 90 až 95 °C. Z destilá-

tu se odmísí 7,4 g perfluorpolyetherového oleje, pro který se na základě spektra NMR ^{19}F vypočítá molekulová hmotnost 1100. Infračervenou analýzou se potvrdí, že tento produkt neobsahuje karbonylové skupiny. Obsah chloru je 7,7 % hmotnostních, což odpovídá molekulové hmotnosti 920, za předpokladu, že jsou v molekule přítomny dva atomy chloru.

b) Část (21,2 g) produktu, získaného v příkladu 2, se rozpustí ve 100 ml methanolu a roztok se perkuluje kolonou (o průměru 100 mm a výšce 1000 mm) naplněnou 100 ml (asi 50 g) silně zásadité ionexové pryskyřice (Amberlit IRA 400), předem aktivované hydroxidem sodným a promyté vodou. Pryskyřice zachytí kyseliny a po odpaření eluátu se získá 0,78 g (což odpovídá 3,7 % hmotnostních, vztaženo na výchozí produkt) neutrálního produktu.

Příklad 8

Přečištění a charakteristika kyselin

Na soli získané podle odstavce a) příkladu 7 se působí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za zahřívání po dobu 5 hodin na 70°C a míchání. Po skončení reakce se oddělí 161 g (87,3 %) kyselých perfluorpolyetherů, jejichž strukturní analýza poskytuje tyto výsledky:

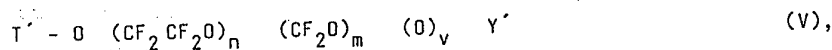
Molekulová hmotnost stanovená analýzou NMR je 860, přičemž struktura molekul odpovídá shora uvedenému obecnému vzorci (příklady 1 až 4), kde skupiny Y' jsou z 95 % tvořeny skupinami vzorce $-\text{CF}_2\text{COOH}$. Obsah chloru je 3,7 % hmotnostních, což odpovídá molekulové hmotnosti 960, za předpokladu, že by produkt obsahoval vždy jeden atom chloru v molekule. Ekvivalentní hmotnost stanovená acidimetrickou titrací je 950.

Příklady 9 až 19

Fotooxidace tetrafluorethylenu v přítomnosti chlortrifluorethylenu

Do válcovitého skleněného reaktoru (o průměru 80 mm a objemu asi 500 ml) vybaveného vnitřním koaxiálním křemenným pláštěm o průměru 20 mm a dále obsahujícího ponornou trubku pro uvádění plynů a zpětný chladič, udržovaného při teplotě -80°C se uvede 500 ml difluordichlormethanu (A-12). Ponornou trubkou se reaktorem probublává plynná směs obsahující kyslík, tetrafluorethylen a chlortrifluorethylen. Teplota reagující kapalné fáze se udržuje chladičí lázní umístěnou vně reaktoru po celou dobu pokusu na předem určené hodnotě, která je pro každou zkoušku uvedena v tabulce 3.

Do křemenného pláště se zavede zdroj ultrafialového záření Hanau TQ 150 (který emituje ultrafialové záření s vlnovou délkou v rozmezí od 200 do 300 nm a má výkon 47 W), zdroj se uvede do provozu a v ozařování a uvádění reakčních plynů se pokračuje po dobu 5 hodin. Plyny opouštějící reaktor se promývají v alkalické lázni a pak vypouštějí. Po pětihodinovém ozařování se zdroj UV světla vypne a rozpouštědlo se z reaktoru odstraní odpařením při teplotě místnosti. Získá se olejovitý polymerní zbytek. Zbytek se podrobí jodometrické analýze za účelem stanovení obsahu reaktivního kyslíku a analýze NMR ^{19}F . Na základě těchto analýz se zjistí, že zbytek je tvořen polyetherovými řetězci obecného vzorce



kde

T' představuje skupinu vzorce $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$ nebo ClCF_2- a

Y' představuje skupinu vzorce $-\text{CF}_2\text{COF}$ nebo $-\text{COF}$.

Hodnota poměru m/n závisí na podmínkách syntézy (teplotě) a leží v intervalu od 0,5 do 2. Viskozita produktu při 20°C se stanovuje pomocí Ostwald-Fenskeho viskosimetru. Reakční podmínky a vlastnosti takto získaného oleje jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

příklad číslo	teplota (°C)	O ₂ /C ₂ F ₄	C ₂ F ₄ /C ₂ F ₃ Cl	dobu (h)	množství produktu (g)	viskozita (m ² .s.10 ⁶)	P.O. (% hmot.)	molekulová hmotnost	$\frac{Y'}{T'}$ (1)
9	-40	2	-	5	163	24 000	2,9	-	-
10	-40	2	53	5	207	550	3,1	7 300	1,1
11	-40	2	27	5	188	93	3,0	3 940	1,1
12	-40	2	14	5	185,5	44	3,0	2 240	1,2
13	-40	2,33	22	5	184,0	49	3,0	3 100	1,06
14	-40	2,37	9,3	5	141	11	2,8	1 470	1,13
15	-40	2,35	11,0	5	145	15,1	2,6	1 610	1,15
16	-40	2,46	5,0	5	130	5,1	3,0	960	1,18
17	-60	3,5	36	5	173	164	-	5 000	1,1
18	-60	3,5	19	5	163	40	2,5	2 700	1,2
19	-45	3	50	5	neměřeno	176	2,0	5 000	0,9

(1) Poznámka: Hodnoty poměru větší než 1 ukazují, že některé koncové skupiny T' sestávají z kyselých skupin Y'. Když má poměr hodnotu nižší než 1, je tomu naopak.

Příklad 20

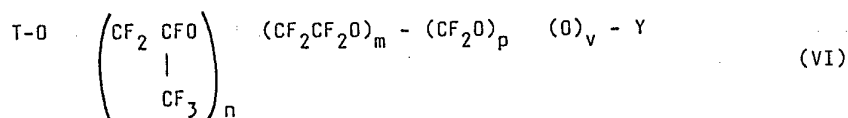
Produkt získaný v příkladu 19 se tepelně zpracovává (po dobu 3 hodin, až při teplotě 220 °C, přičemž hmotnostní úbytek činí 20 %), aby se odstranil peroxidický kyslík. Po tomto zpracování má vzorek viskozitu 56.10⁻⁶ m².s. Na část takto získaného produktu se působí vlhkým vzduchem, dokud nedojde k úplné hydrolýze koncových skupin na 100 % skupin -CF₂COF. Po tomto zpracování se produkt podrobí analýze NMR ¹⁹F, kterou se potvrdí, že je tvořen perfluorpolyetherovými řetězci se strukturou odpovídající shora uvedenému obecnému vzorci V, kde v znamená číslo 0, Y' představuje skupinu -CF₂COOH a T' představuje skupinu -CF₂Cl- a -CF₂CFCl, přičemž poměr Y'/T má hodnotu 0,9, poměr m/n má hodnotu 1,4 a molekulová hmotnost produktu je 5000.

Část tepelně zpracovaného produktu se esterifikuje methanolem. Výsledný esterifikovaný produkt, v němž Y' představuje skupinu -COOCH₃, se podrobí ¹⁹F a ¹H NMR analýze, kterou se potvrdí shora uvedená data.

Příklady 21 až 23

Fotooxidace směsi hexafluorpropenu a tetrafluorethylenu v přítomnosti chlortrifluorethylenu

Do fotochemického reaktoru popsaného v příkladu 1 a obsahujícího stejné množství hexafluorpropenu, jako v příkladu 1 se trubkou ponořenou pod hladinu přivede plynná směs obsahující tetrafluorpropen a chlortrifluorpropen a pak se provádí fotochemická syntéza. Na konci reakční doby se zdroj vypne, reaktor se odplyní a z reakční směsi se odpařením při teplotě místnosti oddělí nezreagovaný hexafluorpropen. Získá se olejovitý polymerní zbytek. Zbytek se podrobí jodometrické analýze za účelem stanovení obsahu reaktivního kyslíku a analýze NMR ¹⁹F. Na základě těchto analýz se zjistí, že zbytek je tvořen polyetherovými řetězci obecného vzorce VI



kde

T představuje skupinu vzorce $\text{ClCF}_2\text{CF}-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- nebo $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$

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

příčemž výrazně převládají skupiny prvních dvou typů a

Y představuje skupinu vzorce $-\text{CF}_2\text{COF}$ nebo $-\text{COF}$,

příčemž výrazně převládá skupina prvního typu.

V těchto příkladech leží hodnota poměru m/n v rozmezí od 0,5 do 3 a hodnota poměru $p/m + n$ v rozmezí od 0,01 do 0,05. Reakční podmínky a vlastnosti vyrobeného oleje jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

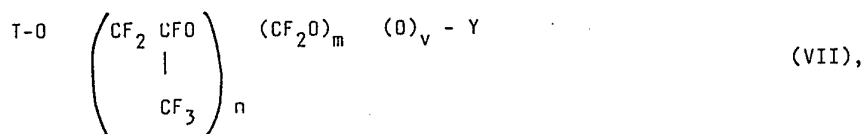
příklad číslo	teplota (°C)	dobu (h)	O_2 (l.h^{-1})	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ (l.h^{-1})	C_2F_4 (l.h^{-1})	produkt (g.h^{-1})	P.O. (% hmot.)	viskozita ($\text{m}^2.\text{s}.10^6$)
21	-40	5	27	1	2	84	0,78	28
22	-60	5	27	1	2	54	0,62	31
23	-60	3	27	1	2	51	0,77	19

Příklad 24

Fotooxidace hexafluorpropenu v přítomnosti 1,2-dichlor-1,2-difluorethylenu

Fotochemická syntéza se provádí při teplotě -60°C ve stejném fotochemickém reaktoru, jaký je popsán v příkladu 1, do něhož se ponořenou trubicou přivede pod hladinu plynná směs (27 l.h^{-1}), v níž je objemový poměr $\text{O}_2/\text{CFCl} = \text{CFCl}$ rovný 3.

Po dvou hodinách reakce se zdroj UV záření vypne, reaktor se odplyní a nezreagovaný hexafluorpropen se oddělí z reaktoru odpařením při teplotě místnosti. Vypustí se produkt (51 g), který podle jodometrického stanovení obsahuje 0,34 % hmotnostního reaktivního kyslíku. Analýzou NMR ^{19}F se zjistí, že produkt je tvořen polyetherovými řetězci obecného vzorce VII



kde

Y představuje skupinu vzorce $-\text{OCFClCOF}$ nebo $-\text{OCOF}$,
příčemž výrazně převládá skupina prvního typu a

T představuje skupinu vzorce $\text{ClCF}_2\text{CF}-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- nebo $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$

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

příčemž výrazně převládají skupiny prvních dvou typů.

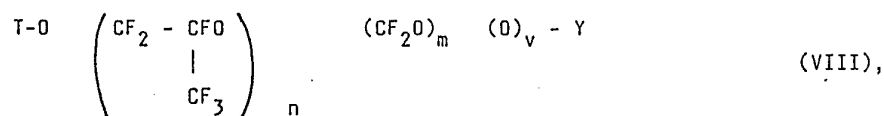
Poměr m/n má hodnotu řádově 0,015 a viskozita produktu při 20°C , stanovená Ostwald-Fenskeho viskosimetrem je $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}$.

Příklad 25

Fotooxidace hexafluorpropenu v přítomnosti bromtrifluorethylenu

Fotochemická syntéza se provádí při -64°C ve fotochemickém reaktoru popsaném v příkladu 1, do něhož se předloží 800 g hexafluorpropenu. Pod hladinu se odděleně uvádí kyslík a bromtrifluorethylen v objemovém poměru 2,4 : 1, při celkovém průtoku 2 l.h^{-1} . Plynné reakční složky byly předem zředěny heliem (18 l.h^{-1}). Zdroj UV záření se po pěti hodinách vypne a nezreagovaný hexafluorpropen se oddělí odpařením při teplotě místnosti. Získá se 43,1 g olejovitého produktu. Obsah reaktivního kyslíku zjištěný jodometricky je 0,43 %.

Produkt má viskozitu $6,95 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ a NMR ^{19}F analýza potvrzuje, že se jedná o polyether se strukturou řetězců odpovídající obecnému vzorci VIII



kde

T představuje skupinu vzorce $\text{BrCF}_2\text{CF}-$, BrCFCF_2- nebo CF_3-

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

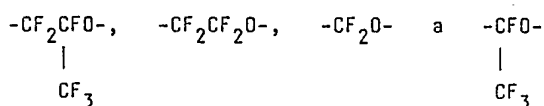
příčemž výrazně převažují skupiny prvních dvou typů a

Y představuje skupinu vzorce $-\text{CF}_2\text{CFO}$ nebo $-\text{CFO}$, přičemž výrazně převažuje skupina prvního typu.

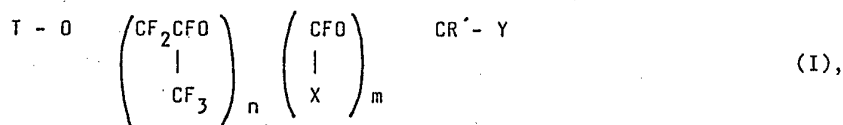
Produkt má molekulovou hmotnost 800 a poměr m/n 0,05.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Perfluoropolyethery, které sestávají ze statisticky distribuovaných sekvencí perfluoroxyalkylenových jednotek zvolených ze souboru zahrnujícího jednotky vzorce



a obsahují kyselou koncovou skupinu, přičemž zbývající koncovou skupinou je perfluoroalkylová skupina obsahující jeden nebo dva atomy halogenu odlišného od fluoru a spadají do rozsahu obecných vzorců I, II nebo III



kde

X představuje fluor nebo trifluormethylskupinu,

R představuje fluor, chlor, brom nebo jod,

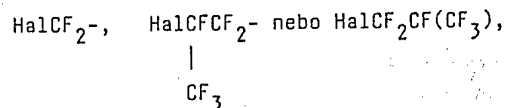
R', který je stejný nebo různý od R, rovněž představuje fluor, chlor, brom nebo jod,

Y představuje skupinu vzorce $-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{O} \\ \text{---} \text{R} \end{array}$,

kde R má shora uvedený význam nebo

Y představuje karboxylovou skupinu nebo její sůl nebo ester,

T představuje perhalogenalkylskupinu obsahující jeden nebo dva atomy chloru, bromu nebo jodu, zejména pak skupinu vzorce



kde Hal představuje chlor, brom nebo jod,

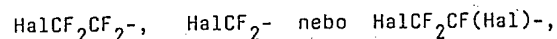
n představuje číslo s hodnotou od 1 do 15, přičemž poměr

m/n má hodnotu v rozmezí od 0,01 do 0,5,



kde

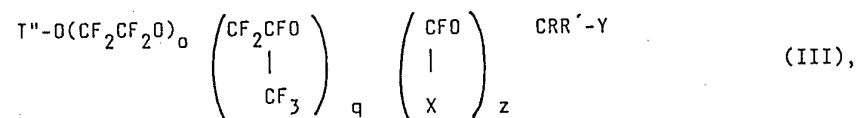
T' představuje skupinu vzorce



kde R', R, Hal a Y mají stejný význam jako u obecného vzorce I,

p představuje číslo od 1 do 20 a poměr

s/p leží v rozmezí od 0,5 do 2,



kde

Y, X, R a R' mají stejný význam jako v obecném vzorci I,

T'' má stejný význam jako T nebo T';

o a q znamenají celá čísla, včetně nuly, přičemž

o + q má hodnotu v rozmezí od 1 do 20 a

z/o + q má hodnotu v rozmezí od 0,01 do 0,05.

2. Způsob přípravy perfluoropolyetherů podle nároku 1, vyznačující se tím, že se hexafluorpropen a/nebo tetrafluorethylen podrobí fotooxidaci v přítomnosti perhalogenovaného ethylenu, obsahujícího alespoň jeden atom halogenu odlišný od fluoru, při teplotě od -20 do -100 °C plynným kyslíkem za ozařování kapalně reakční směsi ultrafialovým zářením, načež se v produktu odstraní peroxidové skupiny tepelným zpracováním při teplotě 180 až 220 °C nebo fotochemickým zpracováním ultrafialovým zářením.

3. Perfluoropolyetherové směsi, vyznačující se tím, že obsahují alespoň 50 % hmotnostních perfluoropolyetherů obecného vzorce I, II nebo III podle bodu 1, kromě perfluoropolyetherů rovněž odpovídajících těmto vzorcům, s výjimkou toho, že mají obě koncové skupiny vzorce T nebo T' nebo vzorce Y, přičemž ve směsi panuje poměr mezi koncovými skupinami vzorce T, T' a T'' a koncovými skupinami vzorce Y přibližně rovný 1.