

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162979 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2845/81

(22) Indleveringsdag: 26 jun 1981

(41) Alm. tilgængelig: 27 dec 1982

(44) Fremlagt: 06 jan 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(51) Int.Cl.5

C 07 C 69/704

C 07 C 69/76

C 07 C 69/78

C 07 C 69/80

D 06 M 13/224

D 21 H 17/14

(71) Ansøger: E.I. DU *PONT DE NEMOURS AND COMPANY; 1007 Market Street; Wilmington, Delaware 19898, US

(72) Opfinder: Stanley Earl *Krahler; US, William Roscoe *Remington; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Polyfluoralkylestere, deres fremstilling og anvendelse

til dannelse af et slutprodukt med den ovenfor viste formel, hvorhos reaktantforbindelsen er i smeltet form eller opløst eller suspenderet i et flydende medium, der er indifferent under reaktionsbetingelserne.

(56) Fremdragne publikationer

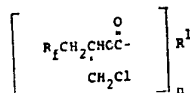
US pat. nr. 3923715, 4029585, 3716401, 3145222, 4034022

De nævnte polyfluoralkylestere kan anvendes til påføring på tekstilmaterialer til opnåelse af modstandsdygtighed mod tør besmudsning og har olie- og vandafvisende egenskaber. Forbindelserne kan også anvendes til behandling af papir, som derved bliver vand- og olieafvisende.

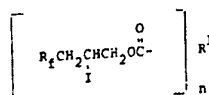
(57) Sammen drag

2845-81

Polyfluoralkylestere med formelen



hvor R_f er en mættet, monovalent, ikke-aromatisk fluoreret alifatisk gruppe, der er ligekædet eller forgrenet eller cyklisk og indeholder mindst 3 carbonatomer, R^1 er en eventuelt substitueret alkyl-, aryl-, aralkyl-, cycloalkyl- eller cycloalkenylgruppe, og n er et tal fra 1 til 4, fremstilles ved, at man omsetter chlor med en reaktant med formelen



Opfindelsen angår chlormethyl-substituerede polyfluoralkylestere af polybaseriske syrer samt deres anvendelse til behandling af en række materialer, såsom tekstilprodukter og papir, med det formål at meddele materialerne bestandighed
5 mod tilsmudsning samt vand- og olie-afvisende egenskaber. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af de her omhandlede forbindelser, ved hvilken iods-substituerede polyfluoralkylestere omsættes med elementært chlor, idet de iods-substituerede estere befinder sig i den smeltede tilstand
10 eller er opløst eller suspenderet i en indifferent væske.

I de senere år er polymere og andre forbindelser indeholdende højt-fluorerede segmenter blevet anvendt i vid udstrækning til meddelelse af modstandsdygtighed mod tør besmudsning samt olie- og vand-afvisende egenskaber til tekstil-
15 materialer. En vis grad af modstandsdygtighed mod tør, trafikforårsaget tilsmudsning i tæpper fremstillet ud fra syntetiske fibre (såsom polyestere, polyamider og polyacrylforbindelser) siges at blive tilvejebragt af fluorpolymere overtræk, f.eks. polymere af perfluoralkylacrylater og -methacrylater. Efter-
20 som sådanne overtrukne fibre kan understøtte den fremadskridende bevægelse af en flamme lettere end en uovertrukken fiber, er højt-fluorerede mono- og polycarboxylsyreestere blevet anvendt til tilvejebringelse af modstandsdygtighed mod tør besmudsning og modstandsdygtighed mod forbrænding, jfr. USA-patentskrifterne nr. 3.923.715 og nr. 4.029.585.

Polymere af perfluoralkylethyl-(meth)acrylater, dvs. acrylater eller methacrylater, anvendes i store mængder kommercielt som vand-, olie- og smudsafvisende midler, f.eks. til regntøj. Disse (meth)acrylater fremstilles ved en metode,
30 der består af de følgende fem hovedtrin:

- (1) omsætning af perfluoralkyliodider med ethylen til dannelsen af perfluoralkylethylodider,
- (2) omsætning af perfluoralkylethylodiderne med svovltrioxid (i form af oleum) til dannelsen af perfluoralkylethylsulfater,
35
- (3) omsætning af perfluoralkylethylsulfaterne med vand til

- dannelse af perfluoralkylethylalkoholer,
- (4) omsætning af perfluoralkylethylalkoholerne med en (meth)-acrylsyre eller en ester eller et halogenid deraf til dannelse af perfluoralkylethyl-(meth)acrylater samt
- 5 (5) polymerisation af perfluoralkylethyl-(meth)acrylaterne.

De her omhandlede, hidtil ukendte polyfluoralkylestere med den i det følgende angivne almene formel er i besiddelse af vand-, olie- og smudsafvisende egenskaber, der er sammenlignelige med egenskaberne af de ovenfor omtalte, kendte

10 polymere. Forbindelserne ifølge opfindelsen, der således udgør praktiske alternativer til de kendte forbindelser, kan desuden ifølge opfindelsen fremstilles ved en fremgangsmåde, der er væsentligt enklere og langt mindre vanskelig at regulere end den ovenfor omtalte, kendte metode:

- 15 Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse omsætter man således chlor med en iod-substitueret polyfluoralkylester, hvorved iodet erstattes med chlor, idet der samtidig finder en omlejring sted. Det fluorholdige udgangsmateriale til fremstilling af polyfluoralkylesterne er det
- 20 samme som de perfluoralkyliodider, der ifølge den kendte teknik anvendes til omsætning med ethylen, jfr. trin (1) ovenfor. Ud fra perfluoralkyliodidet er det således ifølge opfindelsen blot nødvendigt at udføre højst to kemiske omdannelser til fremstilling af de her omhandlede forbindelser.
- 25 I modsætning hertil er det som ovenfor angivet nødvendigt at udføre ikke mindre end fem kemiske omdannelser til fremstilling af poly-[perfluoralkylethyl-(meth)acrylaterne] ifølge den kendte teknik ud fra det samme perfluoralkyliodid.

Endvidere er sulfateringstrinnet (2) og hydrolysetrin-

30 net (3) i den kendte femtrinsmetode væsentlige kilder til vanskeligheder ved denne metode. I sulfateringstrinnet sættes der typisk smeltet iod til 65%'s oleum. Under denne tilsætning foregår der en betydelig skumdannelse på grund af massens viskose natur, den meget kraftige exotherme reaktion,

35 der finder sted, dannelsen af det lavtkogende biprodukt svovldioxid samt det forhold, at reaktionstemperaturen ligger

tæt ved kogepunktet for svovltrioxidindholdet i det anvendte oleum. Skumdannelsen bevirker formindskelse af omrøringens effektivitet, og dette fører til lokale højere temperaturer og overskud af svovltrioxid, og begge disse betingelser
 5 favoriserer en forøgelse af dannelsen af uønskede biprodukter. Skumdannelsen bevirker også formindskelse af varmeoverføringseffektiviteten, hvilket resulterer i længere tids behandling. I hydrolysetrinnet sættes den viskose sulfateringsmasse, der indeholder ca. 30-38% frit svovltrioxid,
 10 til vand ved atmosfærisk tryk, hvilket resulterer i en kraftig exotherm reaktion. Der foregår således sprøjtning ved overfladen, hvorved uopløselige materialer føres ind i den syreskrubber, der anvendes i forbindelse med det benyttede udstyr. Der dannes desuden 2-perfluoralkylethyl-hydrat-geler,
 15 hvilket bevirker nedsat omrøring ved overfladen og forårsager lokale varmekoncentrationer, der fører til yderligere alvorlig sprøjtning. Den nedsatte omrøring resulterer også i intermitterende termiske chok, hvilket har en ødelæggende virkning på det anvendte glasforede udstyr.

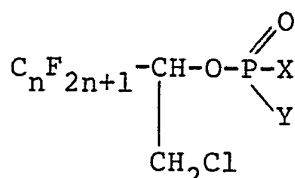
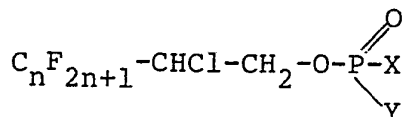
20 I USA-patentskrift nr. 3.716.401 er der beskrevet en fremgangsmåde til at gøre en vinyloverflade modstandsdygtig mod olie ved påføring på overfladen af et polymert materiale indeholdende en vinylpolymer opløst i et flygtigt opløsningsmiddel og en ester afledt af perfluorethanol og en mono- eller
 25 polycarboxylsyre.

I USA-patentskrift nr. 3.145.222 er der beskrevet forbindelser med formlen $Y(C_nF_{2n})_mQ$, hvor Y er hydrogen, fluor, chlor eller brom, n er et tal fra 1 til 20, og Q er $-CH_2CHIO_2CR$, $-CH_2CHI(CH_2)_mO(CH_2)_2CO_2H$, $-CH=CH(CH_2)_mO(CH_2)_2CO_2H$,
 30 $-CH_2CH_2(CH_2)_mO(CH_2)_2CO_2H$ eller $-CH=CI(CH_2)_mCO_2H$, hvor R er lavere alkyl, og m er et tal fra 0 til 14. Skønt patentskriftet ikke i øvrigt omhandler en sådan forbindelse, angives der deri forbindelsen med formlen $C_3F_7CH_2CHICH_2O_2CCH_3$, og det angives, at den kan hydrolyseres og behandles med al-
 35 kali til dannelse af et polyfluorepoxy-polymer-mellemprodukt.

0

I USA-patentskrift nr. 4.034.022 er der beskrevet isomere med formlerne

5

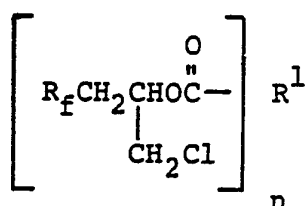


- 10 hvor $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ er en perfluoreret aliphatisk kæde, n er et helt tal fra 2 til 18, og X og Y er ens eller forskellige og betyder hver for sig et halogenatom, en hydroxylgruppe, gruppen OM , hvor M er et metalækvivalent eller en alkoxy-, chloralkoxy-, hydroxypolyalkylenoxy-, aryloxy- eller en $-\text{NZZ}'$ -gruppe, hvor Z og Z' er ens eller forskellige og hver for sig betyder et hydrogenatom eller en alkyl-, cycloalkyl- eller arylgruppe. Det angives, at forbindelserne antages at kunne finde anvendelse som emulgerings- eller skummidler, især når der kræves et tensioaktivt middel, der er resistent mod syrer og oxidanter, som udjævnings- eller antipletmidler til polish eller emulsionsmalinger, som korrosionsinhibitorer, opløsningsmiddel-fordampningsretarderende midler eller som hydrophobe og oleophobe midler.

20

Opfindelsen angår forbindelser med den almene formel

25



30

i hvilken R_f er en fluoreret aliphatisk gruppe indeholdende mindst 3 C-atomer, R^1 er en eventuelt substitueret alkyl-, aryl-, alkenyl-, aralkyl-, cycloalkyl- eller cycloalkenylgruppe, og n er et tal fra 1 til 4, fortrinsvis fra 2 til 4.

35

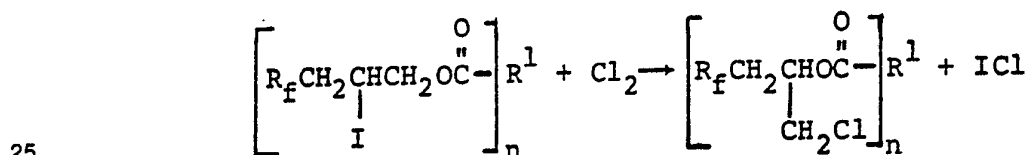
Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af de her omhandlede forbindelser samt en fremgangsmåde

0

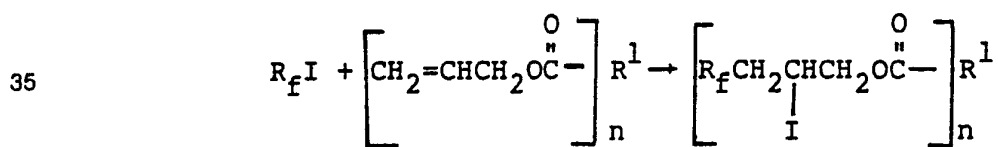
til anvendelse af forbindelserne til behandling af tekstilma-
 terialer således, at disse meddeles modstandsdygtighed mod tør
 tilsmudsning og olie- og vandafvisende egenskaber. Opfindelsen
 angår endvidere en fremgangsmåde til behandling af papir for
 5 at gøre dette afvisende over for vand og olie.

R_f er en mættet, monovalent, ikke-aromatisk, aliphatisk
 gruppe. Kæden kan være lige, forgrenet eller cyclisk, og den
 kan være afbrudt af divalente oxygenatomer eller trivalente ni-
 trogenatomer, der kun er bundet til carbonatomer. En fuldt
 10 fluoreret gruppe foretrækkes, men hydrogen- eller chloratomer
 kan være til stede som substituentter i den fluorerede alipha-
 tiske gruppe under den forudsætning, at ikke mere end ét atom
 af hvert er til stede i gruppen for hver to carbonatomer, og at
 gruppen mindst skal indeholde en terminal perfluormethylgruppe.
 15 I en foretrukken udførelsesform indeholder den fluorerede ali-
 phatiske gruppe ikke over 20 C-atomer, fordi en sådan stor
 gruppe resulterer i ineffektiv udnyttelse af fluorindholdet.
 I en mere foretrukken udførelsesform er R_f en perfluoralkyl-
 gruppe indeholdende fra 3 til 20 C-atomer.

20 Forbindelserne ifølge opfindelsen kan fremstilles ved den
 reaktion, der fremgår af den følgende ligning:



Medens det meste af iodet vil være til stede i den ende-
 lige reaktionsblanding i form af ICl , vil der dog være noget
 elementært iod til stede. Endvidere kan der være noget ICl_3 til
 30 stede. Det iodsubstituerede polyfluoralkylester-udgangsmate-
 riale til fremstillingen af de her omhandlede forbindelser
 kan fremstilles ved den reaktion, der fremgår af det følgen-
 de reaktionsskema:



0

Ifølge opfindelsen kan der anvendes en lang række al-
lylestre. I en foretrukken udførelsesform er R^1 alkyl, aryl,
aralkyl eller cycloalkyl. R^1 kan således f.eks. være den rest,
der er tilbage efter esterificering af citronsyre, phthalsyre
5 (o-, m- eller p-isomer), benzoesyre, ravsyre, chlorendinsyre
("chlorendic acid") eller benzenpolycarboxylsyre, f.eks. tri-
mellitsyre eller pyromellitsyre.

Omsætningen mellem den iodsustituerede polyfluoralkyl-
ester og chlor kan gennemføres ved smeltning af den iodsusti-
10 tuerede polyfluoralkylester, hvorpå denne smeltede ester bringes
i kontakt med chlor, eller den iodsustituerede polyfluoralkyl-
ester kan suspenderes eller opløses i en egnet væske og omsæt-
tes med chlor. En egnet væske er indifferent under reaktions-
betingelserne. Eksempelvis bør alkoholer og vand undgås, efter-
15 som de må forventes at reagere. De foretrukne væsker omfatter
1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluor-ethan, 1,1,1,2-tetrachlor-2,2-di-
fluor-ethan og tetrachlormethan. Det er også muligt at anvende
chloroform. Alle sådanne halogencarbonhydrider fungerer som op-
løsningsmidler for det iodsustituerede polyfluoralkylester-ud-
20 gangsmateriale. Skønt det ikke er nødvendigt, at det flydende
medium er et opløsningsmiddel for denne ester, foretrækkes det,
at esteren er i det mindste partielt opløselig i det flydende
medium.

Omsætningen af den iodsustituerede polyfluoralkylester
25 med chlor er mildt eksoterm, idet den er noget mere eksoterm ved
reaktionens begyndelse end ved et punkt nær dens afslutning. Når
der anvendes et opløsningsmiddel for esterudgangsmaterialet, gi-
ver tilbagesvaling deraf en effektiv regulering af den ekso-
terme reaktion. Temperaturen ved omsætningen med chlor er ik-
30 ke kritisk, og dette gælder også trykket. Reaktionen kan ud-
føres ved en temperatur mellem 0°C og smeltepunktet for den
iodsustituerede polyfluoralkylester. Sædvanligvis udføres
reaktionen ved en temperatur mellem ca. 40°C og ca. 55°C , når
der anvendes et opløsningsmiddel, og ved mellem ca. 85°C og ca.
35 90°C , når esterudgangsmaterialet er smeltet under omsætningen
med chlor. Skønt reaktionen, hvadenten den foregår i opløsning

0 eller i smeltet form, sædvanligvis udføres ved atmosfærisk tryk, kan der dog lige så vel anvendes forhøjede tryk. Normalt får omsætningen lov at forløbe, indtil i det væsentlige alt det covalent bundne iod er blevet fortrængt fra esteren.

5 Normalt anvendes der et ringe overskud af chlor i forhold til det, der kræves til at tilfredsstille den ovenfor viste reaktionsligning. Indførelse af chlor i overskud i forhold til den mængde, der kræves til at fortrænge alt iod i estermaterialet, vil ikke gøre nogen skade, men et sådant overskud medvirker heller ikke til at fremme omsætningen. Såfremt R^1 -delen imidlertid har tendens til at reagere med chlor, kan det være ønskeligt at undgå et stort overskud af chlor. Hvis R^1 -delen reagerer forholdsvis langsomt med chlor, kan det på denne måde være muligt at gennemføre den ønskede ombytning af iod fuldstændigt, inden en væsentlig mængde chlor reagerer med R^1 -delen.

15 Efter at alt iodet er blevet fortrængt fra esteren, er det bedst at omdanne iodchloridet eller -chloriderne og eventuelt iod til iodid- og chloridioner. Eksempelvis kan man tilsætte vand og et opløseligt salt såsom natriumbisulfit til dette formål.

20 Fremstillingen af den iodsustituerede polyfluoralkylester udføres i nærværelse af en fri radikal-initiator ved temperaturer i området mellem ca. 50 og ca. 140°C og ved tryk mellem ca. 1 og ca. 50 atmosfærer. Hvis polyfluoralkyliodidet eller allylesteren, der anvendes til denne reaktion, har et kogepunkt under den ønskede reaktionstemperatur, anvendes der et trykssystem. Ellers kan reaktionen udføres ved atmosfæretryk. Den fri radikal-initiator kan enten være en azoforbindelse eller en peroxyforbindelse, f.eks. α, α' -azo-bis-(isobutyronitril), 2,2'-azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril), acetylperoxid, benzoylperoxid eller di-tert.butylperoxid.

30 Polyfluoralkyliodiderne kan fremstilles ved en række forskellige reaktioner, jfr. f.eks. Brace et al, JACS, 73, 4016 (1951), Krespan, J. Org. Chem., 23, 2016 (1958), Haszeldine, J. Chem. Soc., 1949, 2856 og 1952, 4259 samt 1953, 376 samt Hauptschein et al, JACS, 79, 2549 (1957).

0

Den principielle anvendelse af forbindelserne ifølge opfindelsen omfatter påføring af opløsninger eller vandige dispersioner af de pågældende forbindelser på tæpper, andre vævede eller uvævede tekstilmaterialer, eller papir. De ønskede

5 egenskaber, der meddeles ved påføringen af de nævnte forbindelser, omfatter vandafvisende egenskaber, olieafvisende egenskaber og modstandsdygtighed mod tilsmudsning. Den grad, i hvilken disse ønskelige egenskaber opnås, bedømmes på forskellig måde for de forskellige materialer.

10

I tilfælde af f.eks. tæpper udgør modstandsdygtigheden mod tør tilsmudsning et mål for tæppets evne til at bibeholde sit ny udseende under normale betingelser for trafik over tæppet. Desuden kræves der for tæpper olie- og vandafvisende egenskaber til tilvejebringelse af bestandighed mod pletning

15 hidrørende fra spildte væsker.

20

Ved de fleste af de øvrige endelige anvendelser bedømmes opnåelsen af de ønskede virkninger simpelthen ved måling af olie- og/eller vandafvisende egenskaber. Dette kan gøres ved dråbeforsøg som angivet i tabellerne III, IV og VI, eller

ved gennemtrængning som angivet i tabel V.

25

Påføring af de hidtil ukendte forbindelser ifølge opfindelsen fra opløsning eller vandig dispersion på ethvert af de ovennævnte materialer kan udføres på enhver kendt måde således, at der på materialet afsættes fra ca. 0,01 til ca.

30

1,0% af den hidtil ukendte forbindelse, beregnet på den tørre vægt af materialet. Fortrinsvis udføres påføringen af de her omhandlede forbindelser fra en vandig dispersion. Forudsat at mængder af de ny forbindelser i det ovennævnte område anbringes på materialet, kan de vandige dispersioner af de omhandlede forbindelser blandes med en vandig polymersuspension. Eksempelvis giver tilsætning af en vandig suspension af polymethylmethacrylat en komposition, der kan fortyndes med vand til påføring på de her omhandlede, forskellige materialer. Nærværelsen af polymersuspensionen, f.eks. en vandig

35 polymethylmethacrylat-suspension, forbedrer modstandsdygtigheden mod tør besmudsning. En sådan dispersion vil inden for-

0

tynding med vand normalt indeholde fra ca. 2 til ca. 20%
fluoreret ester ifølge opfindelsen og mellem ca. 2 og ca. 40%
af den polymere, beregnet på tør basis, og tilvejebragt ved
hjælp af den nævnte suspension. Til anvendelse til tekstilma-
5 terialer, f.eks. tæpper, fortyndes den ovennævnte dispersion
yderligere med vand. Påføringen eller anvendelsen kan ske på
en hvilken som helst kendt måde, f.eks. ved pådupning eller
udstødningssprøjtning.

Efter at én forbindelse eller flere forbindelser ifølge
10 opfindelsen, som en opløsning eller dispersion og eventuelt
indeholdende andre bestanddele såsom poly(methylmethacrylat),
er blevet påført det ønskede materiale, tørres dette normalt
til fjernelse af vand og/eller opløsningsmiddel. Normalt ud-
føres tørringen ved opvarmning til ca. 120 til ca. 170°C, om-
15 end højere eller lavere temperaturer kan anvendes. I særde-
leshed er tørring ved omgivelsernes temperatur ofte tilstræk-
kelig, skønt opvarmning sædvanligvis foretrækkes til fremskyn-
delse af tørringen. Det har vist sig, at en sådan behandling
i det mindste delvis bevirker smeltning af kompositionen iføl-
20 ge opfindelsen således, at den spredes ud og dækker materia-
let mere effektivt.

Den her benyttede test for olieafvisende egenskaber er
en tilpasset AATCC Test Method 118-1978. Olieafvisende virkning
defineres som et materiales evne til at modstå befugtning med
25 olieagtige væsker. Ifølge testmetoden anbringes der dråber af
standard-testvæsker, bestående af en udvalgt række carbonhydri-
der med varierende overfladespændinger, på materialet, og be-
fugtningen iagttages. Bedømmelsestallet for den olieafvisende
virkning er den højest nummererede testvæske, der ikke befug-
30 ter overfladen af materialet i løbet af et tidsrum på 30 se-
kunder. Befugtning af overfladen ses normalt ved en mørkning
deraf ved grænsefladen. På sorte eller mørke overflader kan be-
fugtning iagttages ved et tab af "funkling" inden i dråben. De
anvendte standard-testvæsker er angivet i tabel I.

35

0

Tabel I
Standard-testvæsker

	<u>Olieafvisning</u> <u>Bedømmelsestal</u>	<u>Komposition</u>
5	1	"Nujol"
	2	65/35 "Nujol"/n-hexadecan efter rumfang ved 21°C
	3	n-hexadecan
10	4	n-tetradecan
	5	n-dodecan
	6	n-decan
	7	n-octan
	8	n-heptan
15	"Nujol" er varemærke for Plough, Inc., for en mineralolie med en Saybolt-viskositet på 360/390 ved 38°C og en massefylde på 0,880/0,900 ved 15°C. Vandafvisnings-testen giver et indeks for vandig pletningsmodstandsdygtighed, eftersom almindeligvis jo højere vandafvisnings-bedømmelsen er, desto bedre er bestandigheden mod pletning med på vand baserede stoffer. Ligesom olieafvisnings-bedømmelsen er vandafvisnings-bedømmelsen den højest nummerede testvæske, der ikke fugter overfladen af materialet i løbet af en bestemt tid, i dette tilfælde 10 sekunder. Standard-testopløsningerne er de i tabel II angivne.	

30

35

0

Tabel II
Standard-testopløsninger

5	Vandafvisning Bedømmelsestal	Komposition		Flash-punkt (TCC)	
		% Isopropanol*	% H ₂ O**	°C	°F
	1	2	98	-	-
	2	5	95	50	122
	3	10	90	40	104
	4	20	80	28	82
10	5	30	70	19	66

* reagenskvalitet, % efter rumfang

** destilleret

15 I overensstemmelse med testproceduren begynder man med den lavest nummererede testvæske (vandafvisnings-bedømmelse nr. 1) og anbringer omhyggeligt en dråbe deraf på hvert af tre steder på materialets overflade. Hvis efter 10 sekunder to af de tre dråber stadig er synlige i kugle- eller halvkugleform, anbringes der dråber af den næste, højere nummererede testvæske på et tilstødende område, og disse iagttages i 10 sekunder. Denne procedure fortsættes, indtil mindst to eller tre dråber af testvæsken ophører med at have kugle- eller halvkugleform efter påføringen.

25 De følgende eksempler tjener til nærmere belysning af opfindelsen. Når intet andet er anført, er alle dele og procenter angivet efter vægt. Temperaturer er anført i celciusgrader, og tryk er angivet i mm Hg.

I nogle af de følgende eksempler er betegnelsen "MPI" anvendt som forkortelse for "Mixed Perfluoroalkyl Iodides" med formlen C_nF_{2n+1}I, der har følgende sammensætning (gennemsnit n=8):

0

<u>n</u>	<u>Vægt% (omtrentlig)</u>
4	1-2
6	27-28
8	32-34
10	20-22
12	8-11
14	4-5
16	1-2
>16	små mængder

10

Det er ikke nødvendigt, at der anvendes blandede perfluoralkyliodider ved fremstillingen af forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse. Ydermere kan der anvendes andre blandede perfluoralkyliodider end de ovennævnte, f.eks. en blanding af den ovenstående formel med følgende sammensætning (gennemsnit $n=6$):

<u>n</u>	<u>Vægt% (omtrentlig)</u>
4	3
6	52
8	30
10	11
12	3
14	1

25

I de følgende eksempler er betegnelsen "ABI" en forkortelse for 2,2'-azo-bis-(isobutyronitril). Endvidere betyder i disse eksempler udtrykket "deoxygeneret", at det således behandlede materiale omrøres natten over ved omgivelsernes temperatur under en strøm af nitrogen, eller omrøres i mindst 1 time ved ca. 60°C under en strøm af nitrogen. I eksemplerne betyder "ikke-ionisk overfladeaktivt middel" reaktionsproduktet af 15 mol ethylenoxid med 1 mol af en blanding af n-dodecanol-1, n-tetradecanol-1 og n-hexadecanol-1. "Arquad 18-50" betyder en 50%'s opløsning af octadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid i vand.

35

0

Eksempel 1Fremstilling af addukt

	MPI	146	g
	Triallyl-trimellitat	26,4	g
5	ABI	1,65	g

MPI og triallyl-trimellitat blandes og deoxygeneres. Idet der opretholdes en nitrogenatmosfære, tilsættes der derpå portionsvis ABI over et tidsrum på 24 timer efter det følgende tidsskema:

10	<u>Forløbet tid</u> (timer)	<u>Temperatur</u>	<u>ABI-tilsætning</u>
	0	65°C	0,2 g
	2-1/3	64°C	0,2 g
	3-1/12	67°C	0,2 g
15	5-5/6*	64-72°C	0,4 g
	24	hævet til 99°C	<u>0,65 g</u>
		total	1,65 g
	24-3/4	reaktion afsluttet	

20 * Reaktionsmassen opvarmes således, at temperaturen øges til 72°C.

Fremstilling af dispersion og testning på nylontæppe

	Addukt	100	g
25	Methylisobutylketon	50	g
	"Arquar" 18-50	6	g
	Ikke-ionisk overfladeaktivt middel	3	g
	Vand	ca. 125	g
	2-methyl-2,4-pentadiol	0,5	g

30

Alle bestanddele kombineres ved 50-80°C i en blander, omrøres deri i ca. 10 minutter og føres derpå to gange gennem en Manton-Gaulin-homogenisator (2 trin: 35 kg/cm² og 420 kg/cm²). Methylisobutylketonen udestilleres derpå sammen med noget vand, idet der anvendes et partielt vakuum og temperaturer op til ca. 55°C.

35

0

En portion af den færdige dispersion fortyndes med vand og blandes med eddikesyre og en vandig dispersion af polymethylmethacrylat (PMMA). PMMA i dispersionen har en inherent viskositet på ca. 0,7 (0,5 g PMMA i 100 ml acetone ved 30°C) og består af partikler med en gennemsnitsstørrelse på ca. 0,06 μ . Den blandede dispersion indeholdende adduktet, eddikesyre, PMMA og vand sprøjtes derpå på overfladen af et nylontæppe således, at overfladefibre i tæppet modtager 0,055% fluor (på covalent bundet form), 0,186% polymethylmethacrylat, 0,01% eddikesyre og ca. 25% H₂O, beregnet på fibervægten. Tæppet tørres i 30 minutter i en ovn med forceret lufttørring ved ca. 132°C. Prøver af tæppet testes for olie- og vandafvisning. Prøver testes også for modstandsdygtighed mod tør besmudsning ved anbringelse i en stærkt trafikeret forhal sammen med ubehandlede prøver af det samme tæppe, idet der bedømmes med hensyn til besmudsningsresistens i sammenligning med det ubehandlede tæppe. Resultaterne af afprøvningen af tæppeprøverne fremgår af tabel III.

En anden portion af den færdige dispersion fortyndes med vand og blandes med eddikesyre. Blandingen udsprøjtes derpå på overfladen af et nylontæppe således, at dets overfladefibre modtager 0,055% fluor (på covalent bundet form), 0,01% eddikesyre og ca. 25% vand. Det behandlede tæppe tørres derefter og testes som ovenfor beskrevet, hvorved der fås de i tabel IV angivne resultater.

Eksempel 2

Fremstilling af triallyl-citrat-addukt

MPI	820	g
Triallyl-citrat	161	g
ABI	9,5	g

MPI og 47 ml triallyl-citratet blandes og deoxygeneres natten over. Næste dag følges det efterstående arbejdschema:

35

	Forløbet tid (min.)	Temperatur (°C)	ABI-tilsætn. (g)	Triallylcitrattilsætn. (ml)
0	0	25 (opvarmn.)	0,5	
	30	64		
5	45	62		5
	70	65		20
	88	65		10
	96	64		10
	125	66		15
10	146	71	1,0	
	158	72		rest
	158-270	72-91		
	330	81	2,0	
	375	81	2,0	
15	414	81	4,0	
	441	81	standset natten over (koldtid ikke medregnet)	
	441-486	88-100		
	486	95	reaktion afsluttet	

20

Dispersioner af produktet ifølge dette eksempel, med eller uden polymethylmethacrylat, fremstilles ved de metoder, der er angivet i eksempel 1. Separate portioner deraf påføres tæppeprøver og testes som i eksempel 1, og resultaterne frem-

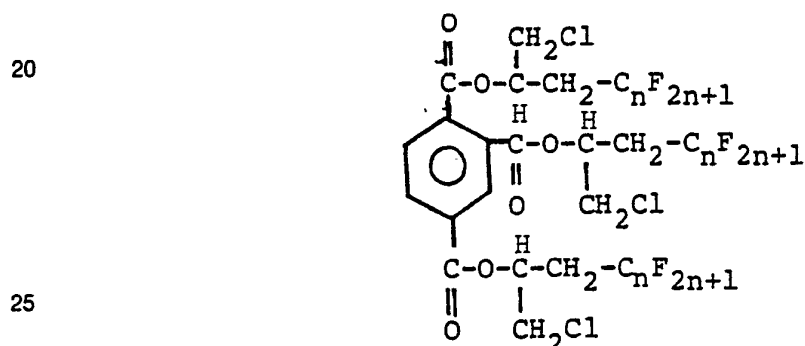
25 går af tabellerne III og IV.

Eksempel 3

I en rundbundet kolbe, der er udstyret med en tilbagesvalingskondensator, der holdes ved 0°C, anbringes der 320 g af produktet fra eksempel 1 og 120 ml 1,1,2-trichlor-1,2,2-tri-
 30 fluor-ethan. Blandingen omrøres ved 48-52°C, og 36 g chlorgas indføres under væskens overflade over et tidsrum på 75 minutter. Denne blanding efterlades ved stuetemperatur natten over. Næste morgen holdes temperaturen i området 43-52°C, medens der tilsæt-
 35 tes 40 ml vand og derpå 140 ml af en mættet vandig opløsning af

0 natriumbisulfit. Temperaturen hæves til 80°C til uddestilla-
 tion af 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluor-ethanen. Ved samme tem-
 peratur tilsættes der 100 ml methyisobutylketon, efterfulgt
 af ca. 147 ml 20%'s vandig natriumhydroxidopløsning til ind-
 5 stilling af pH-værdien på 5,4. Derefter tilsættes der 120 ml
 methyisobutylketon og 60 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, og efter at det
 sidstnævnte stof er opløst, fjernes det nedre vandige lag i
 en skilletragt. Til det organiske lag sættes der 200 ml af en
 varm, vandig opløsning af $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (mættet ved ca. 60°C).
 10 Efter grundig blanding ved 80°C bortkastes det nedre vandige
 lag. Det organiske lag vaskes med 200 ml vand ved 80°C, og
 produktet i methyisobutylketon danner bundlaget. Det øvre
 lag bortkastes, og efter fordampning af en del af methyiso-
 butylketonen i bundlaget fås der 339 g remanens. En prøve
 15 deraf tørres i en vakuumovn og findes at være 67,5% ikke-flyg-
 tig. Dette svarer til 229 g tørt produkt, hvilket er 83% af
 det teoretiske udbytte.

Produktet har følgende struktur:



hvor n er som angivet i definitionen af MPI. Produktets struk-
 tur fastlægges ved NMR-spektroskopi og understøttes af elemen-
 tæranalyse. Sidstnævnte giver følgende resultater for n med en
 30 gennemsnitsværdi på 8:

	Grundstof	Beregnet, %	Fundet, %
	C	29,7	31,0
	H	1,2	1,4
	F	57,1	55
35	Cl	6,3	6,1
	I	0	0,4

0

Fremstilling af dispersion og afprøvning på tæppe

Der fremstilles en dispersion som beskrevet i eksempel 1, idet der anvendes 352 g af den ovenfor beskrevne methy-
 thylisobutylketon-opløsning indeholdende 67,5% faste stof-

5 fer. De øvrige bestanddele er følgende:

Vand	100	ml
"Arquad" 18-50	18	g
Ikke-ionisk overfladeaktivt middel	73	g
2-Methyl-2,4-pentandiol	0,5	g

10

Homogenisering, fjernelse af methy-
 thylisobutylketon, på-
 føring på tæppe (med og uden polymethylmethacrylat) og af-
 prøvning udføres som beskrevet i eksempel 1. Testresultaterne
 er angivet i tabel III og IV.

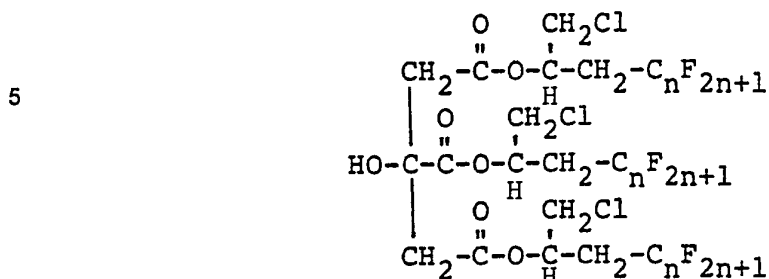
15

Eksempel 4Chlorering af produktet fra eksempel 2

I en 500 ml rundbundet kolbe, der er udstyret med en
 tilbagesvalingskondensator, som holdes ved 0°C, anbringes der
 160 g af produktet fra eksempel 2 og 60 ml 1,1,2-trichlor-
 20 -1,2,2-trifluorethan. Blandingen omrøres ved 48-51°C, og der
 indføres 24 g chlorgas under overfladen over et tidsrum på
 ca. 75 minutter. Derefter hældes der 20 ml vand ned gennem
 kondensatoren, efterfulgt af 80 ml af en mættet, vandig opløs-
 ning af natriumbisulfit, som tilsættes langsomt. Tilbagesva-
 25 lingskondensatoren fjernes derpå, og kolben opvarmes til
 84-85°C og holdes ved denne temperatur i ca. 15 minutter til
 uddestillation af chlorfluorcarbonet. Dernæst tilsættes der
 90 ml methy-
 thylisobutylketon. Det vandige, nedre lag fjernes
 ved hjælp af en skilletragt, og det organiske lag vaskes med
 30 100 ml varm, koncentreret magnesiumsulfatopløsning. Der til-
 sættes 50 ml isopropanol til lettelse af fraskillelsen af den
 vandige fase. Den endelige vaskning udføres med 100 ml vand,
 hvortil der er sat 20 ml isopropanol. Den resulterende opløs-
 ning af produktet i methy-
 thylisobutylketon vejer 237 g og er
 35 56,4% ikke-flygtig, svarende til 134 g tørt produkt. Udbyttet
 er 97% af det teoretiske.

0

Produktets struktur som fastlagt ved NMR-spektroskopi og elementæranalyse er følgende:



10 Gennemsnitsværdien for n i det som udgangsmateriale anvendte MPI er 8, og den gennemsnitlige empiriske formel er derfor $\text{C}_{39}\text{H}_{17}\text{F}_{51}\text{O}_7\text{Cl}_3$. Det tørrede materiale analyseres som følger:

	Grundstof	Beregnet, %	Fundet, %
15	C	28,0	28,95
	H	1,0	1,2
	F	57,9	55,4
	Cl	6,4	6,4
	I	0	0,4

20 Den foranstående elementæranalyse udviser tilfredsstillende overensstemmelse med de teoretiske værdier og understøtter den ovenfor angivne strukturs rigtighed.

Fremstilling af dispersionen og afprøvning på tæppe

25 Dispersionen fremstilles som beskrevet i eksempel 1 under anvendelse af 179 g af den som ovenfor fremstillede methylisobutylketon-opløsning. De øvrige bestanddele er som beskrevet i eksempel 1, men med den undtagelse, at der ikke til-

30 sættes nogen methylisobutylketon som sådan. Dispersionen destilleres under vakuum til fjernelse af methylisobutylketonen og påføres et nylontæppe som tidligere beskrevet. Resultaterne af afprøvningen af det behandlede tæppe fremgår af tabellerne III og IV.

35

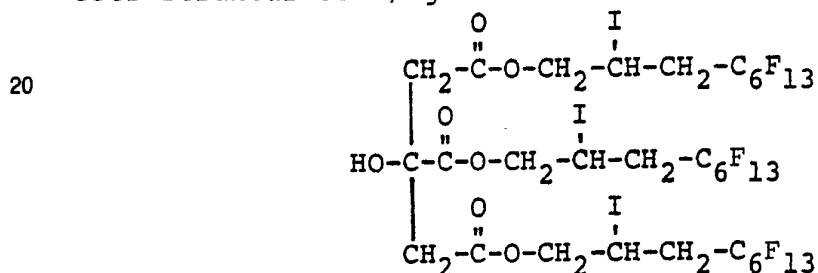
0

Eksempel 5

	$C_6F_{13}I$	200,7 g
	Triallylcitrat	31,2 g
	Isooctan	31,2 g
5	2,2'-azo-bis-(isobutyronitril)	3,3 g

Alle de ovennævnte bestanddele kombineres og deoxyge-
neres. Derpå omrøres blandingen ved 67-74°C i 70 minutter, ef-
terfulgt af 150 minutter ved 70-75°C og dernæst 80 minutter
ved 79-83°C. I de første 20 minutter af tidsrummet er reaktio-
10 nen eksoterm og kræver afkøling (efter indledende opvarmning
til opnåelse af reaktionstemperatur). Senere er opvarmning
igen påkrævet.

87 g flygtige materialer fjernes derefter på et dampbad
med aspiratorvakuum under anvendelse af en rotationsfordamper.
15 De flygtige materialer består af 25 g isooctan og 62 g per-
fluorhexyliodid. Tre moldele af perfluoralkyliodid er således
forbrugt pr. mol triallylcitrat, hvilket indicerer, at produk-
tets struktur er følgende:



25 Undersøgelse af produktet ved kernemagnetisk resonans
viser, at 94% af allyl-dobbelbindingerne er blevet omdannet
til følgende strukturelement: $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2-$.

Produktet dispergeres i vand og afprøves på et tæppe
som beskrevet i eksempel 1. Resultaterne fremgår af tabeller-
30 ne III og IV.

0

Eksempel 6Fremstilling af addukt

	MPI	154	g
	Diallylphthalat	34	g
5	ABI	1,7	g

MPI og diallylphthalatet blandes og deoxygeneres. Idet der opretholdes en nitrogenatmosfære, tilsættes der derefter ABI, og temperaturen reguleres i overensstemmelse med følgende skema:

10	<u>Forløbet tid (min.)</u>	<u>Temperatur (°C)</u>	<u>ABI-tilsætning</u>
	0	opvarmning fra 25	0,1 g
	15	60	
	15-43	60-68	
	43	68	0,1 g
15	59	69,5	0,2 g
	59-85	69-76,5	
	85	71,5	0,3 g
	103	71	0,5 g
	103-148	69,5-84	
20	148	79	0,5 g
	212	74,5-100	
	212	91	reaktion afsluttet

Fremstilling af dispersion og afprøvning på tæppe

25 Dette udføres som beskrevet i eksempel 1, og resultaterne fremgår af tabel III.

Eksempel 7Fremstilling af addukt

30	MPI	110	g
	Allylbenzoat	32	g
	ABI	3,55	g

Der gås frem som beskrevet i eksempel 6, idet der anvendes følgende skema for temperaturen og tilsætningen af ABI:

35

0			
	<u>Forløbet tid (min.)</u>	<u>Temperatur (°C)</u>	<u>ABI-tilsætning</u>
	0	61	0,1 g
	54	60	0,1 g
	122	60	0,1 g
5	198	60	0,4 g
	303	61	0,4 g
	720	61 afkølet	
	0 (efter genopvarmning)	56	
	12	59	0,4 g
10	130	60 temperatur-kontrol, tilbagestill- ling til 71°C	
	244	71	0,4 g
	439	71	0,4 g
	840	72 afkølet	
15	0 (efter genopvarmning)	56	
	45	56-80	
	150	80	1,05 g
	150-745	80-90 kortvarigt kølet til 58°C ved 258 min.	
	745	90 reaktion afsluttet	

20 Fremstillingen af emulsion og afprøvning på tæppe udføres som beskrevet i eksempel 1, og resultaterne fremgår af tabel III.

25 Eksempel 8

Fremstillingen af adduktet udføres i det væsentlige som beskrevet i eksempel 7, men med følgende undtagelser:

MPI erstattes med $C_8F_{17}I$, og adduktet renses ved omkrystallisation fra isopropanol.

30 Chlorering af addukt

Der anvendes samme udstyr som i eksempel 4, og der charges følgende materialer:

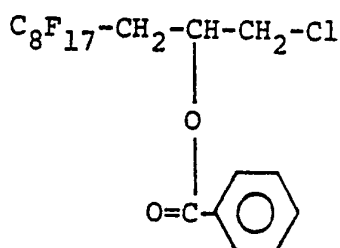
Addukt (renset)	125 g
35 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	50 ml

0

15 g chlorgas indføres i løbet af to timer, idet kolbeindholdet holdes på en temperatur mellem 39 og 55°C. Derpå tilsættes der 20 ml vand, efterfulgt af 80 ml af en mættet, vandig opløsning af natriumbisulfit. Blandingen skilles i to
5 lag og får lov at henstå i 25 dage.

Lagene adskilles, og det nedre lag vaskes med tre 200 ml-portioner vand, idet der til den sidste sættes 10 ml isopropanol. Chlorfluorcarbonet fordampes derpå i en vakuumovn ved 90-100°C. Produktet er en klar, ravfarvet og viskos væske og
10 vejer 102 g, hvilket svarer til 94%'s udbytte af:

15



Produktet krystalliserer i løbet af en dag. Strukturen fastslås ved elementæranalyse og NMR-spektroskopi, både proton og carbon-13. Elementæranalysen giver følgende resultater:

	Beregnet, %	Fundet, %
20 C	35,0	34,9
F	52,4	51,7
H	1,6	1,4
Cl	5,8	6,4
25 I	0,0	0,3

Til en 400 ml bombe foret med Hastelloy C sættes der 10 g af det ovennævnte produkt, 10 ml pyridin og 50 ml isopropanol. Bomben afkøles kraftigt til ca. -75°C og evakueres
30 til et tryk på ca. 3 mm Hg. Dernæst lukkes bomben og opvarmes til 160°C i 4 timer. Bomben afkøles derpå. Indholdet er en homogen, mørk ravfarvet væske. Af denne væske udtages der 0,4 g, som blandes med 100 ml vand, hvorved der fås en forholdsvis uklar opløsning eller suspension. Denne opløsning eller sus-
35 pension har en overfladespænding på 22,4 dyn pr. cm, målt ved ring-metoden under anvendelse af et Du Nouy-tensiometer.

0

Eksempel 9

I en rundbundet kolbe udstyret med en is-vand-afkølet tilbagesvalingskondensator anbringes der 74 g af produktet fra eksempel 6 og 30 ml 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan. Blandingen holdes ved 51°C, medens 15 g chlor tilføres under overfladen i løbet af 53 minutter. Dernæst tilsættes der dråbevis 40 ml af en mættet, vandig opløsning af natriumbisulfit, efterfulgt af tilstrækkelig 30%'s vandig natriumhydroxidopløsning til indstilling af pH-værdien på ca. 6 (ca. 35 ml). Temperaturen hæves derpå til 85°C til uddestillation af 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan. Den fremkomne blanding overføres til en skilletragt, og der tilsættes 50 ml methylisobutylketon. Efter omrystning kasseres det nedre lag, og der tilsættes 50 ml af en mættet, vandig opløsning af magnesiumsulfat og 20 ml isopropanol, og blandingen omrystes påny. Det nedre lag kasseres igen, og der tilsættes 50 ml varmt vand. Efter omrystning fjernes opløsningen af produktet (nedre lag).

Produktopløsningen inddampes i vakuum (fjernelse af methylisobutylketon), indtil den vejer 69 g. 57 g af det resulterende produkt blandes med:

"Arquad" 18-50	3	g
Ikke-ionisk overfladeaktivt middel	1,5	g
2-Methyl-2,4-pentandiol	0,25	g
Vand	ca. 60	ml

Den resulterende blanding omrøres grundigt i en blander, fortyndes derpå med vand og blandes med eddikesyre. Denne blanding sprøjtes ud på et nylontæppe således, at overfladefibrene modtager 0,055% fluor (på covalent bundet form), 0,01% eddikesyre og 25% vand, beregnet på fibervægten. Tæppet tørres og afprøves som beskrevet i eksempel 1. De opnåede testdata fremgår af tabel IV.

0

Tabel III (med PMMA)

	<u>Eks. nr.</u>	<u>Bestandighed mod tør besmudsning[*]</u>	<u>Olie- afvisning</u>	<u>Vandafvisning</u>
	1	N-C ^(a)	5	5
5	2	C-M ^(a)	5	5
	3	N-C	5	6
	4	M	5-6	5
	5	N-C ^(a)	5	5
	6	C	5	5
10	7	N	0	3
	ubeh. tæppe	-	0	0

^{*} Grad af overlegenhed i forhold til ubehandlet tæppe

E = samme

N = mærkbart bedre

15

C = væsentligt bedre

M = meget bedre

(a) = 0,11% PMMA

Tabel IV (uden PMMA)

	<u>Eks. nr.</u>	<u>Bestandighed mod tør besmudsning[*]</u>	<u>Olie- afvisning</u>	<u>Vandafvisning</u>
20	1	N-C	5	5
	2	C	5	5
	3	S [*]	5	5
25	4	N	5	5
	5	MW ^{**}	4	5
	9	M	3-4	5

^{*} S = svagt bedre

^{**} MW = meget ringere

30

Afprøvninger på ikke-vævede materialer

De fortyndede dispersioner, der afprøves på ikke-vævede materialer, er følgende:

35 A. Produktet fra eksempel 3, dispergeret i vand som beskrevet i eksempel 3, og med methyloisobutylketon fjernet som

0

beskrevet i det nævnte eksempel. Dette produkt fortyndes med vand til et indhold af fluor på 0,035%.

B. Produktet fra eksempel 4, behandlet som beskrevet under A til et indhold på 0,035% fluor.

5

C. Produktet fra eksempel 9 i form af en 60%'s opløsning i methyilisobutylketon, dispergeres i vand som beskrevet i eksempel 4. Efter destillation af methyilisobutylketon fortyndes dispersionen til et indhold af fluor på 0,035%.

Det ikke-vævede materiale er et 60% polyester/40% træpulp-materiale beregnet til anvendelse i operationsstue-beklædninger. De fortyndede dispersioner dyppes på det ikke-vævede materiale til opnåelse af en vådoptagelse på $193 \pm 5\%$. De tørres derpå ved at blive ledt to gange gennem et mangleapparat, der er opvarmet til ca. 163°C , idet varmen tilføres én gang på hver side af materialet, hvorhos der anvendes en kontaktid i mangleapparatet på 75 sekunder.

De behandlede materialer samt en ubehandlet prøve underkastes DART-80,9-testen (DART = Disposables Association Recommended Test), ved hvilken en prøve af materialet udskæres til størrelsen af en skive af et standard todelt konserveringslåg. Et konserveringsglas med en kapacitet på ca. 0,95 liter charges med 600 ml vand indeholdende 0,9% NaCl. Skiven fastgøres til toppen af glasset, og dette vendes på hovedet. Den tid, det tager vandet at gennemtrænge skiven, registreres som vist i tabel V.

Tabel V

<u>Anvendt fortyndet dispersion</u>		<u>Tid til gennemtrængning</u>
30	A	>60 min.
	B	31 min.
	C	5 min.
	ingen	øjeblikkelig

35

0

Afprøvninger på kraftpapir

De anvendte behandlingsdispersioner er af den samme type som beskrevet under de foranstående afprøvninger på ikke-vævede materialer, men har en anden koncentration. Papiret, Claremont ubleget kraftpapir med en vægt på ca. 977 g pr. m², duppes med dispersionerne som anført til opnåelse af en vådoptagelse på 138 $\pm$ 2%. Papiret tørres derpå ved to passager gennem et til ca. 104°C opvarmet mangleapparat, én gang med hver side opad. Kontakttiden er 75 sekunder. De behandlede papirer og en ubehandlet kontrol udsættes for AATCC-olieafvisningsprøven og resultaterne er angivet i tabel VI.

Tabel VI

15	<u>Dispersion</u>	Syntetiseret	<u>Behandlet papir</u>	
		<u>aktiv bestanddel</u>	<u>fluorindhold</u>	<u>olieafvisning</u>
	D	Eks. 3	0,08%	4-5
	E	3	0,04%	1-2
	F	4	0,08%	5
	G	4	0,04%	1-2
20	H	9	0,08%	5
	J	9	0,04%	4
	ubeh. papir	-	0,00%	0

Eksempel 1025 Chlorering af triallyl-trimellitrat-addukt uden opløsningsmiddel

Produkt fra eksempel 1	984 g
Chlor	117 g
Mættet vandig natriumbisulfitopløsning	290 ml
30%'s vandig natriumhydroxidopløsning	455 ml

30 Produktet fra eksempel 1 (984 g) chargerer til en 3 liters rundbundet kolbe med bundudløb, udstyret med en opvarmningskappe og en kuldefinger til afkøling med vandværkssvand. Nitrogen ledes gennem kolben, medens indholdet opvarmes til 85°C til smeltning. Kolbens indhold omrystes, medens chlorgas indføres under
35 væskeoverfladen som nærmere beskrevet i det følgende.

0	Forløbet tid	Temperatur	
	(min.)	(°C)	<u>Handlinger og bemærkninger</u>
	0	82	Cl ₂ startet
	30	84	14 g Cl ₂ tilsat
5	65	83	37 g Cl ₂ tilsat
	90	76	61 g Cl ₂ tilsat
	145	61	117 g Cl ₂ tilsat. Cl ₂ standset og N ₂ -tilledning begyndt
	160	60	250 ml vand tilsat
10	162	52	startet tilsætning af NaHSO ₃ -opløsning
	162-200	52-79 (fluorerende)	
	200	68	standset tilsætning af NaHSO ₃ -opløsning
15	201	67	startet tilsætning af NaOH-opløsning
	220	63	standset tilsætning af NaOH-opløsning, pH = 3,7

20

Omrystningen standses, og blandingen får lov at afkøle til stuetemperatur og henstår natten over. Den følgende morgen opvarmes blandingen til 70°C, og det øvre, vandige lag fjernes ved hjælp af en hævert. Der tilsættes 400 ml vand og 490 ml methylisobutylketon, og blandingen opvarmes under omrøring fra 55 til 68°C. Omrøringen standses, og det øvre, vandige lag fjernes med en hævert. Der tilsættes 400 ml vand (forvarmet til 75-80°C), og blandingen omrøres i 15 minutter ved 70-80°C. Omrøringen standses, og det nedre, organiske lag uddrænes. Det har en vægt på 1245 g. En prøve tørres i en vakuumovn ved 90-100°C i 1 time og udviser et indhold på 64,7% flygtige bestanddele, svarende til 806 g produkt, dvs. et udbytte på 95%. NMR (proton)-undersøgelse af det vakuumtørrede produkt bekræfter, at produktet fra eksempel 3 er blevet fremstillet igen.

35

0

Eksempel 11Chlorering af triallyl-citrat-addukt uden opløsningsmiddel

Produkt fra eksempel 2	399,6 g
Chlor	45 g
5 Mættet, vandig natriumbisulfitopløsning	210 ml
30%'s vandig natriumhydroxidopløsning	105 ml

Der anvendes en 1 liters rundbundet kolbe med bundudløb. Der anvendes en kappe (Glas-Col) til opvarmning. Produktet fra eksempel 2 chargerer til kolben ved stuetemperatur og smeltes under nitrogen. Derefter omrøres indholdet af kolben, medens chlorgas indføres under væskeoverfladen i overensstemmelse med følgende skema:

Forløbet til	Temperatur	
15 (min.)	(°C)	Handlinger og bemærkninger
0	83	Cl ₂ startet
20	85	11 g Cl ₂ tilsat
50	83	29 g Cl ₂ tilsat
78	83	45 g Cl ₂ tilsat. Cl ₂ standset,
20		N ₂ -tilsætning startet
100	83	tilsat 200 ml H ₂ O
101	58	genopvarmning til 80-85°C
110	81	startet tilsætning af
		NaHSO ₃ -opløsning
25 125	84	sluttet tilsætning af
		NaHSO ₃ -opløsning
130	83	startet tilsætning af
		NaOH-opløsning
160		sluttet tilsætning af
30		NaOH-opløsning
170	85	pH = 3,5

Omrøringen standses på dette punkt, og det øvre, vandige lag fjernes med en hævert. Der tilsættes derpå 300 ml vand, og blandingen genopvarmes til 88°C under omrøring. Omrø-

35

0

ringen standses, og det smeltede produkt (330 g) afdrænes fra bunden. En prøve af produktet tørres ved 100°C i en vakuumovn og viser et indhold på 95% ikke-flygtige stoffer. Dette repræsenterer 91% af det teoretiske udbytte. Elementæranalyse giver

5 følgende resultat:

	<u>Grundstof</u>	<u>Beregnet, %</u>	<u>Fundet, %</u>
	C	28,2	31,62
	Cl	6,4	6,4
	F	58,4	56,6
10	H	1,2	0,98
	I	0,0	0,76

NMR (proton)- og elementæranalyse viser, at produktet har den i eksempel 4 angivne struktur.

15

Eksempel 12

Fremstilling af MPI/diallyl-isophthalat (DAIP)-addukt

MPI	8655 g
DAIP	1980 g
20 ABI	60 g

Alt MPI anbringes i en rundbundet kolbe, der er anbragt i et vandbad til temperaturkontrol. Der tilsættes 600 ml DAIP, og blandingen deoxygeneres. Blandingen opvarmes til $72 \pm 3^{\circ}\text{C}$, og der og der følges der efterstående skema for tilsætningen:

25

30

35

0	<u>Forløbet tid</u>	<u>ABI-tilsætning (g)</u>	<u>DAIP-tilsætning (ml)</u>
	0	6	
	58		200
	60	6	
5	89		200
	118		200
	120	6	
	178		200
	180	6	
10	238		200
	240	6	
	298		rest
	300	6	
	360	6	
15	420	6	
		28	
	480	6	
	540	6	
	1410	temperatur hævet til 76° (materiale var delvis frosset)	
20	1410-1450	temperatur gradvis hævet til 82° til smeltning af produkt	
	1485	reaktion afsluttet	

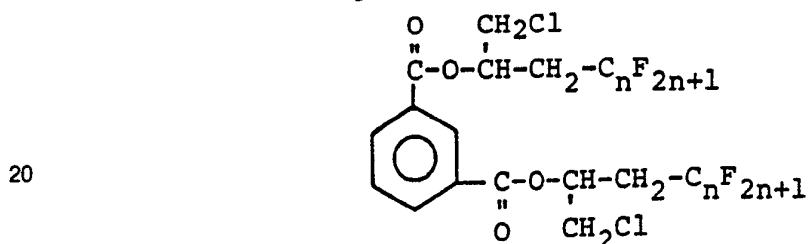
25 Chlorering af addukt

4000 g af det ovenfor beskrevne addukt og 2775 g 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan anbringes i en rundbundet kolbe med bundudløb og tilbagesvalingskondensator, og der opvarmes, indtil indholdet kan omrøres, dvs. til en temperatur på ca. 40°C.

30 Der tilledes 520 g chlor under væskens overflade i løbet af et tidsrum på 3,5 timer, medens temperaturen holdes mellem 35 og 50°C, og der tilsættes derpå 1 liter vand. Over et tidsrum på 2,5 timer tilsættes der 2200 ml af en mættet, vandig opløsning af natriumbisulfit ved en temperatur i området mellem 32 og 50°C.

35 Under afkøling til opretholdelse af temperaturen i området mel-

0
 lem 30 og 50°C tilsættes der 30%’s vandig natriumhydroxidopløsning. Når pH-værdien efter 1,5 timer når 5,4, standses tilsætningen af vandig natriumhydroxidopløsning, idet der er blevet anvendt 1865 ml deraf. Under tilsætningen af natriumhydroxidopløsningen dannes der nogle salte på indersiden af kolbens hals. 5
 Der anvendes 1 liter vand til periodisk skylning af saltene fra kolbens hals. Blandingen henstilles i 1/2 time, hvorpå det øverste vandige lag fjernes. Der tilsættes 2900 ml vand, 250 ml 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluormethan og 250 ml isopropanol, og 10
 blandingen omrystes og får derefter lov at henstå. Produktet i opløsning i chlorfluorcarbon (en bleg, ravfarvet opløsning), udtages ved bunden. Produktet, der vejer 534 g, indeholder 57,4% faste stoffer (ved tørring i vakuumovn ved 90-100°C), svarende til 3072 g produkt, et udbytte på 83,6%. Produktet er i opløsning 15
 en meget bleg, ravfarvet væske. NMR-spektret er i overensstemmelse med følgende struktur:



25

30

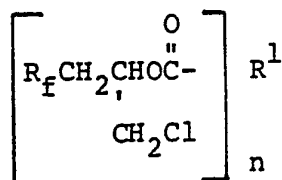
35

0

P a t e n t k r a v .

1. Polyfluoralkylestere, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel

5



10 i hvilken R_f er en mættet, monovalent, ikke-aromatisk fluoreret alifatisk gruppe, der er ligekædet eller forgrenet eller cyclisk og indeholder mindst 3 carbonatomer, R^1 er en eventuelt substitueret alkyl-, aryl-, aralkyl-, cycloalkyl- eller cycloalkenyl-gruppe, og n er et tal fra 1 til 4.

15

2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R_f er en perfluoralkylgruppe indeholdende fra 3 til 20 carbonatomer, R^1 er en eventuelt substitueret alkyl-, aryl-, aralkyl- eller cycloalkylgruppe, og n er et tal fra 2 til 4.

20

3. Forbindelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 er afledt af citronsyre, o-, m- eller p-phthalsyre, ravsyre, chlorendinsyre eller en benzenpolycarboxylsyre.

25

4. Forbindelse ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at R_f indeholder fra 4 til 16 carbonatomer.

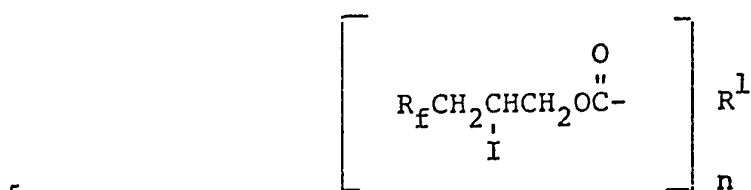
5. Forbindelse ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at R_f har gennemsnitligt fra 6 til 8 carbonatomer.

30

6. Fremgangsmåde til fremstilling af en polyfluoralkylester ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter chlor med en reaktantforbindelse med den almene formel

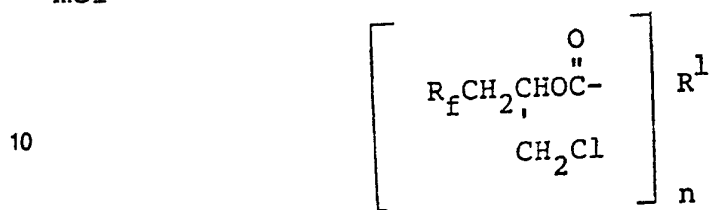
35

0



5

til dannelse af en slutproduktforbindelse med den almene for-
mel



10

i hvilken R_f er en mættet, monovalent, ikke-aromatisk fluore-
ret aliphatisk gruppe, der er ligekædet eller forgrenet eller
15 cyclisk og indeholder mindst 3 carbonatomer, R^1 er en eventuelt
substitueret alkyl-, aryl-, alkenyl-, aralkyl-, cycloalkyl- el-
ler cycloalkenylgruppe, og n er et tal fra 1 til 4, under den
nævnte omsætning, hvorhos reaktantforbindelsen er i smeltet
form eller opløst eller suspenderet i et flydende medium, der
20 er indifferent under reaktionsbetingelserne.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t
ved, at R_f er en perfluoralkylgruppe indeholdende fra 3 til 20
C-atomer, R^1 betyder eventuelt substitueret alkyl, aryl, aral-
25 kyl eller cycloalkyl, og n er et tal fra 2 til 4.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t
ved, at R_f er en perfluoralkylgruppe indeholdende fra 3 til
20 C-atomer, R^1 er afledt af citronsyre, o-, m- eller p-phthal-
30 syre, ravsyre, chlorendinsyre eller en benzenpolycarboxylsyre,
og n er et tal fra 2 til 4.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 6-8, k e n-
d e t e g n e t ved, at R_f indeholder 4-16 C-atomer.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at R_f har en gennemsnitsværdi på 6-8 C-atomer.

11. Fremgangsmåde til at meddele olie- eller vandafvisende egenskaber eller modstandsdygtighed mod tør besmudsning til et materiale, navnlig tæpper, andre vævede og uvævede tekstilmaterialer eller papir, k e n d e t e g n e t ved, at materialet påføres mindst én forbindelse ifølge krav 1.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at R_f er en perfluoralkylgruppe indeholdende fra 3 til 20 C-atomer, R^1 er eventuelt substitueret alkyl, aryl, aralkyl eller cycloalkyl, og n er et tal fra 2 til 4.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 er afledt af citronsyre, o-, m- eller p-phthalsyre, ravsyre, chlorendinsyre eller en benzenpolycarboxylsyre.

14. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 11-13, k e n d e t e g n e t ved, at R_f indeholder 4-16 C-atomer.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at R_f har en gennemsnitsværdi på 6-8 C-atomer.

16. Materiale, navnlig tæpper, andre vævede og uvævede tekstilmaterialer eller papir, som udviser olie- og vandafvisende egenskaber eller modstandsdygtighed mod tør besmudsning, k e n d e t e g n e t ved, at det har mindst én forbindelse ifølge krav 1 påført derpå.

17. Materiale ifølge krav 16, k e n d e t e g n e t ved, at R_f er en perfluoralkylgruppe indeholdende fra 3 til 20 C-atomer, R^1 er en eventuelt substitueret alkyl, aryl, aralkyl eller cycloalkylgruppe, og n er et tal fra 2 til 4.

0

18. Materiale ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 er afledt af citronsyre, o-, m- eller p-phthalsyre, ravsyre, chlorendinsyre eller en benzenpolycarboxylsyre.

5

19. Materiale ifølge ethvert af kravene 16-18, k e n d e t e g n e t ved, at R_f indeholder fra 4 til 16 C-atomer.

10

20. Materiale ifølge krav 18, k e n d e t e g n e t ved, at R_f har en gennemsnitsværdi på 6-8 C-atomer.

15

20

25

30

35