



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145235

(51) Int. Cl.³ C 07 C 143/70

(21) Patentsøknad nr. 772722
(22) Inngitt 01.08.77
(23) Løpedag 01.08.77

(41) Alment tilgjengelig fra 07.02.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.11.81

(30) Prioritet begjært 06.08.76, 02.03.77, Italia, nr. 26116 A/76,
20831 A/77

(54) Oppfinnelsens benevnelse Oxafluoralkansyrer eller sulfonsyre-
derivater for anvendelse som reaktanter
ved dannelse av ionebytterharpikser.

(71)(73) Søker/Patenthaver MONTEDISON S.P.A.,
31 Foro Buonaparte,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner GERARDO CAPORICCIO,
GIANANGELO BARGIGIA,
GIAMPIERO GUIDETTI,
alle: Milano, Italia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår oxafluoralkansyrer eller sulfonsyrederivater for anvendelse som reaktanter ved dannelse av ionebytterharpikser

Perfluoralkansulfonylhalogenider er vel kjent i faget. En av de mest typiske anvendelsesområder for denne type av forløpere er som midler utstyrt med overflateaktiv aktivitet. De kan for eksempel fremstilles ved elektrokjemisk fluorering i en vannfri væskeformig hydrofluorsyre av et egnet sulfonyl $-RSO_2Z$ -halogenid hvori R betegner en alkylgruppe mens Z er et halogenatom.

Ved denne fremgangsmåte er alle hydrogenatomene substituert med fluoratomer, og i det tilfelle hvor det er tilstede andre halogenatomer, er de tilsvarende substituert med fluoratomer.

Ifølge en annen metode kan $C_nF_{2n+1}-SO_2Cl$ -klorider fremstilles ved oxydasjon med klorperfluoralkansulfinsyrer som i sin tur er dannet ved innføring av SO_2 i et $C_nF_{2n+1}MgBr$ -molekyl som erholdes fra de tilsvarende perfluoralkanjodider.

Ifølge en tredje prosess erholdes sulfonylfluoridene ved addisjon av SO_2F_2 på perfluoralkendobbelbindingen.

Ifølge den første av de to ovenfor angitte metoder fremstilles molekyler som også har en på forhånd bestemt lengde, ved substitusjon av hydrogenatomer med fluoratomer når molekylet allerede inneholder den funksjonelle gruppe $-SO_2Z$, eller ved innføring av den funksjonelle gruppe $-SO_2Z$ når molekylet allerede er perfluorert.

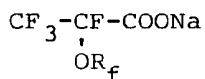
I det første tilfelle er utbyttene relativt lave og reaktantene er produkter som ikke er særlig vanlige.

I det andre tilfelle er den metode som anvendes relativt kompleks og ømfintlig.

Når det gjelder den tredje metode er perfluoralkener med mer enn 3 carbonatomer i kjeden uvanlig, og hvis det ønskes molekyler av formelen $C_nF_{2n+1}SO_2Z$ med n større enn 2, erholdes utelukkende derivater med den funksjonelle gruppe $-SO_2F$ substituert lateralt i 2-stillingen i forhold til en lineær kjede, dvs. ingen lineære forbindelser skapes.

En annen klasse av forbindelser som er særlig viktige innen faget, er de perfluorerte olefiner som også inneholder den funksjonelle sulfonylgruppe $-SO_2Z$.

Det er kjent at dobbeltbindingen som er tilstede i de perfluorerte olefiner inneholdende i kjeden etherbroer og funksjonelle reaktive grupper, kan erholdes ved pyrolyse av alkalsalter av perfluor-alkancarboxylsyre, med tap av 1 mol carbondioxyd og et alkalifluorid som således gir umettetheten. I US patentskrift 3 180 895 er det beskrevet decarboxylering av forbindelser av formelen:



hvor R er et alkylperfluorert radikal.

Driftsbetingelsene for disse reaksjoner er relativt strenge og det er tilstrekkelig at det er spor av vann tilstede for å danne mettede biprodukter inneholdende hydrogen av typen $R_fO-CFH-CF_3$. Særlig komplisert er erholdelse av perfluorerte olefiner når det ønskes tilstedeværelse av en annen reaktiv funksjon ved siden av dobbeltbindingen (se R. Sullivan: Journal of Org. Chem. 34, 1941, 1969). Blant de fluorete olefiner inneholdende funksjoner forskjellig fra dobbeltbindingen, er av særlig interesse de som inneholder en sulfon- eller fluorsulfonylfunksjonell gruppe ved at disse er utstyrt med en eksepsjonell kjemisk og termisk stabilitet. Disse sistnevnte olefiner erholdes vanligvis ifølge to metoder:

- 1) ved addisjon av SO_2F_2 til diolefiner slik som f.eks. $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}=\text{CF}_2$, og ved å utføre reaksjonen på en slik måte at det innføres bare et enkelt mol av SO_2F_2 pr. mol diolefin, eller
- 2) ved tilsetning av hexafluorpropylenoxyd til fluorsulfonyldifluoracetylfluorid og ved decarboxylering av det således erholdte produkt $\text{SO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}-\text{COF}$ (duPont
 $\text{CF}_3 \qquad \qquad \text{CF}_3$

Innovation vol. 4 nr. 3 (1973) s. 10 - 13).

Metode 1) krever anvendelse av lite anvendte og kostbare reaktanter og har den ulempe at den tillater innføring av $-\text{SO}_2\text{F}$ -enheten utelukkende i 2-stilling, hvorfor det er umulig å oppnå produkter med en lineær kjede.

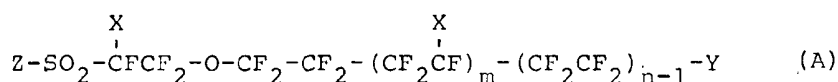
Metode 2) utviser ved siden av å gi forgrenede produkter, de ulemper som oppstår på grunn av de meget drastiske driftsbetingelser som er nødvendige i en slik prosess med hensyn til dannelsen av mettede produkter. Ennvidere krever denne metode anvendelse av hexafluorpropylenoxyd som kun erholdes med dårlige utbytter og med en viss vanskelighetsgrad (se J. Macr. Sci. Chem. A6(6), s. 1027 - 1052, 1972) og US patentskrift 3 775 438). Ennvidere må addisjonen av hexafluorpropylenoxyd til COF-gruppen utføres ved spesielt lave temperaturer for å unngå medvirkende kjedeoverføringsreaksjoner, hvorfor det kreves løsningsmidler slik som tetraglym $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ og nucleofile midler slik som CsF, hvilke er uvanlige og kostbare substanser. I ethvert tilfelle er det ikke mulig, selv om det ønskes, å erholde ved denne prosess-sekvens perfluorerte carbonatomer større enn 2, da det ved en slik reaksjon er umulig å innføre perfluorerte olefinmolekyler men bare epoxyder.

Målet ved foreliggende oppfinnelse er å unngå de ovenfor angitte ulemper og å finne en ny klasse av oxafuoralkanjod-substituerte fluorider og de tilsvarende perfluorerte sulfonater.

Et annet mål ved oppfinnelsen er å unngå de ovenfor angitte ulemper og å finne en klasse av fluorerte olefiner inneholdende i en kjede både ether broer såvel som reaktive funksjo-

nelle grupper og som er istand til å copolymerisere med kommersielle olefiner og/eller fluorolefiner.

Oppfinnelsen angår oxafluoralkansyrer eller sulfonsyrederivater for anvendelse som reaktanter ved dannelse av ionebytterharpikser, hvilke er kjennetegnet ved at de har den generelle formel (A):



hvor i hver X betegner F eller CF_3

Y betegner I, Br, CF_2-CF_3 , CF_2COOR^1 eller $\text{CF}=\text{CF}_2$, hvor R^1 er en lavere alkylgruppe,

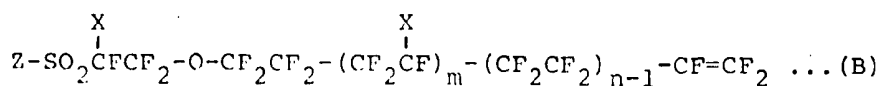
Z betegner F eller OM hvor i M er et alkalimetall,

m er 0, 1 eller 2, og n er et helt tall fra 1 til 10.

Det er nu overraskende funnet at produktet av generell formel (A) hvor i $\text{Y} = \text{I}$, $\text{Z} = \text{F}$, $m = 0$ (null) og $n = 1$, oppfører seg som et normalt jodperfluorert telogen (f.eks. $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$), dvs. som et molekyl som danner radikaler istand til å addere seg selv til fluorerte olefiner slik som f.eks. C_2F_4 , C_3F_6 og C_2ClF_3 , danne de tilsvarende telomerer slik som vist i reaksjonen III i det efterfølgende uten å gi sekundære addisjonsreaksjoner av $-\text{SO}_2\text{F}$ -gruppen på dobbeltbindingen av perfluorolefient, hvilket er karakteristisk for SO_2F_2 -forbindelsen.

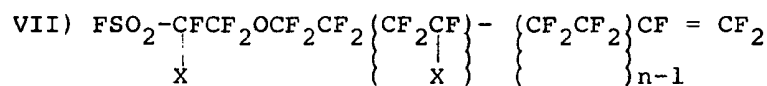
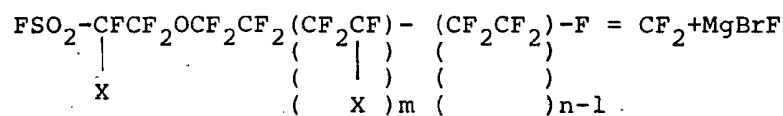
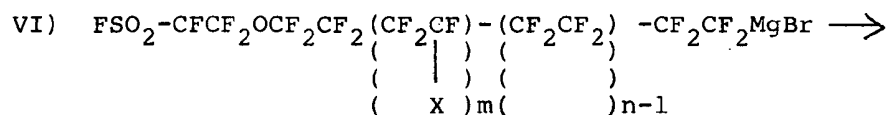
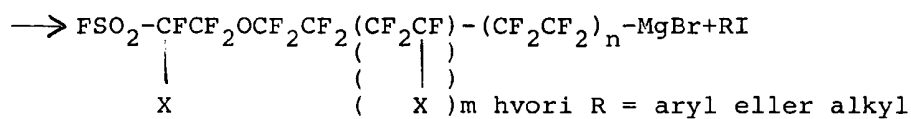
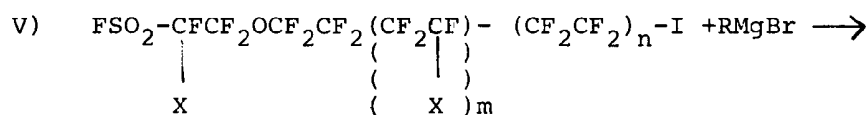
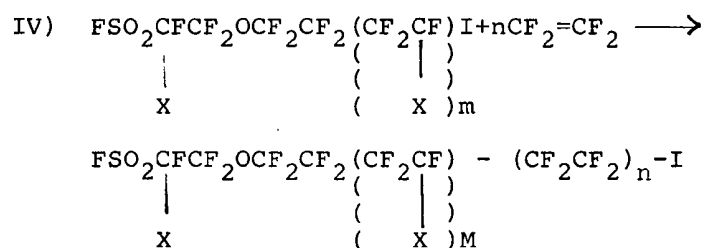
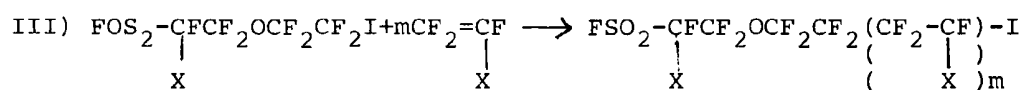
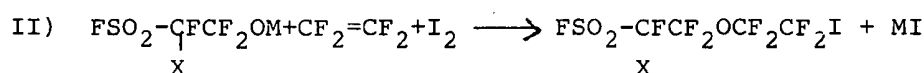
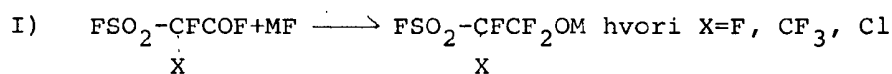
Til generell formel (A) hører nye lineære eller forgrenede olefiner med en oxaperfluorert kjede, hvilke er utstyrt med en sulfon- eller sulfonfyl-funksjonell gruppe og som har vist seg å være av særlig interesse da disse erholdes ved anvendelse av reaktanter og oppløsningsmidler som umiddelbart er tilgjengelige på markedet og til en lav eller relativt lav omkostning.

De angitte fluorerte olefiner har følgende generelle formel (B):



hvor i symbolene er som ovenfor angitt.

Produktene ifølge oppfinnelsen fremstilles etter følgende reaksjoner:



$\text{FSO}_2\text{-CF(X)-COF}$ -forbindelsen angitt som utgangsforbindelsen for første reaksjon, er fluoridet av fluorsulfonyldifluoreddiksyre eller fluoridet av 2-fluorsulfonyl-per-fluorpropionsyre som lett fremstilles ved isomerisering av det tilsvarende sulton, som indikert av Knunyants & Sokolski i Angewandte Chemie, International Edition, Volume 11, (1972), s. 583 - 595.

Sulfonet avledes fra reaksjonen mellom svoveltrioxyd og $\text{CF}_2=\text{CFX}$ hvori $\text{X}=\text{F}$ eller CF_3 .

Ifølge reaksjon I) bringes fluoridet av fluorsulfonylfluoralkylsyre til å omsettes med MF-fluorid hvor M er et kation valgt fra alkalikationer, sølvkationer og kvartære ammoniumkationer. Fortrinnsvis anvendes alkalifluorider og spesielt K og Cs-fluorider. Mengden av MF må være tilnærmet ekvimolar, f.eks. mellom 0,7 og 1,3 mol pr. mol fluorsulfonylforbindelse, i lys av det faktum at en for liten mengde av MF ville medføre sløsing av fluorsulfonylderivat, mens en for stor mengde ville føre til dannelse av økende mengde av biprodukter.

Reaksjon I) ble utført i et væskeformig medium som bevirket enfullstendig eller delvis som et løsningsmiddel for de komponenter som inngikk i reaksjonen. Egnede væsker er inerte, polare organiske løsningsmidler. Blant disse kan nevnes dialkyl-ethere av alkylen eller polyalkylehglycoler, dialkylamider av lavere fettsyrer, væskeformige nitriler og alifatiske eller cycloalifatiske sulfoner. Eksempler på slike løsningsmidler er: dimethylethere av ethylen, diethylen og triethylenglycolethere, dimethylformamid, dimethylacetamid, acetonitril, propionitril og tetramethylensulfon. Det foretrukne løsningsmiddel er acetonitril.

Reaksjon I) utføres fortrinnsvis ved en temperatur mellom 20 og 30° C.

Ifølge reaksjonsligning II) behandles den ioniske forbindelse som fremstilles i reaksjon I) med jod og tetrafluorethylen, under dannelse av 1-fluorsulfonyl-3-oxa-5-jodperfluor-pentan. Imidlertid vil andre fluorolefiner slik som f.eks. $\text{CF}=\text{CFCl}$ virke som tetrafluorethylen.

Reaksjon II) utføres i en autoklav. Mengden av nødvendig jod oppgår til 2 g atomer pr. mol ionisk forbindelse, imidlertid forbedres utbyttene av reaksjonsproduktet II) når det anvendes et overskudd av jod, f.eks. 3,0 g atomer pr. jod pr. mol ionisk forbindelse. Vedrørende de fluorerte olefiner, innføres disse i autoklaven som den siste komponent, vedhjelp av en kompressor og ved romtemperatur.

Mengden av olefiner som innføres i autoklaven er hovedsakelig den som forbrukes i reaksjonen plus den mengde som er nødvendig for å opprettholde reaktoren ved det valgte trykk. Trykket i autoklaven kan variere fra et trykk like over atmosfæretrykk opp til 40 atmosfærer. Fortrinnsvis arbeides det ved trykk mellom 1 og 20 atmosfærer. Temperaturen er mellom 0 og 100° C, fortrinnsvis mellom 10 og 70° C.

Dannelsen av radikalene av det jod-avsluttede telogen kan startes enten ved oppvarming eller ved anvendelse av bestråling slik som ultrafiolett bestråling, eller ved organiske peroxyder, f.eks. ditertiær butylperoxyd, benzoylperoxyd, persyrer slik som pereddiksyre og trifluorpereddiksyre, azobis(iso-butyronitril) eller ved anvendelse av komplekse katalysatorer bestående av et metallsalt og et amin, f.eks. CuCl-ethanolamin. Til radikalet som dannes ved splitting av telogenet adderes én eller flere molekyler av fluorerte olefiner.

Reaksjonen kan ledes mot telomerer med mere eller mindre høy molekylvekt, avhengig av mengden av anvendt olefin. I det tilfelle hvor en mindre mengde olefin anvendes, vil det erholdes en større mengde uomsatt telogen, og en større mengde telomerer med en lavere molekylvekt. I det tilfelle hvor det anvendes en større mengde olefin vil det erholdes en mindre mengde uomsatt telogen og en større mengde telomer med høyere molekylvekt.

For å oppnå særlig anvendbare produkter ifølge oppfinnelsen er det nødvendig å anvende et molarforhold mellom olefin og telogen på mellom 0,5 og 4, fortrinnsvis mellom 0,8 og 2,0.

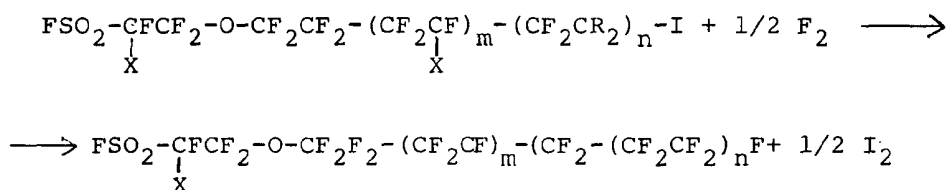
1-fluorsulfonyl-3-oxa-co-jod-alkaner utviser alle de reaksjoner som er typiske for molekyler inneholdende de funksjonelle grupper $-SO_2F$ og $-jod$. Det mobile jodatome i forbindelsene av formel (A) hvor $Y = I$, kan gi opphav til forskjellige derivater

slik som f.eks. de av formel (A) hvori Y har de tidligere angitte betydninger.

Særlig viktig er:

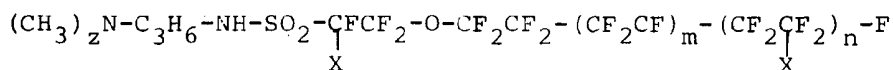
- 1) substitusjonen av jodatomet med et fluoratom og
- 2) jodatoms substitusjonen ved hjelp av bytting med alkyl-magnesiumhalogenid, hvilket leder til dannelsen av den tilsvarende fluorerte Grignard-forbindelse (se Jour. Am. Chem. Soc. 75, (1953), 2516).

De fluorerte organiske forbindelser som erholdes ved reaksjon III, er takket være det mobile jodatomet meget reaktivt og kan omdannes til et utall anvendbare forbindelser. Således kan det f.eks. fremstilles fluorider av oxa-fluoralkan-sulfonsyrer ved reaksjonen med fluor i henhold til reaksjonsligningen:



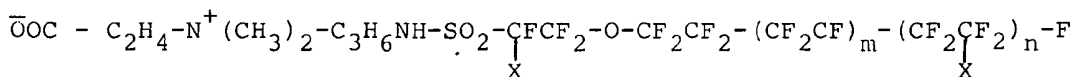
Fortrengningen av et jodatomet med et fluoratom finner fortrinnsvis sted ved ca. 0° C, men generelt mellom -10 og +50° C. Fortrinnsvis arbeides det ved atmosfæretrykk eller ved et trykk svakt større enn atmosfæretrykk, hvor nærvær av et væskeformig løsningsmiddel og et gassformig fortynningsmiddel for fluor, f.eks. nitrogen, argon eller blandinger av disse, Et egnet løsningsmiddel består av triklor-trifluorethan.

Et annet fluorerende løsningsmiddel består av klortri-fluorid. Fluoridene kan hensiktsmessig omdannes til de tilsvarende sulfonater ved alkalihydrolyse, og kan suksessivt omdannes til de tilsvarende fri sulfonsyrer, eller de kan hensiktsmessig omdannes til amino-alkyl-amider med f.eks. følgende formel:



og som er fullstendig lik de amino-alkylamider som er beskrevet av Guenther og Victor (Industrial & Engineering Chemistry,

Product Research & Development, vol. 1, nr. 3, sept. 1962, s. 165). Disse amidforbindelser kan som kjent suksessivt omdannes til andre derivater slik som f.eks. indre salter av formelen:

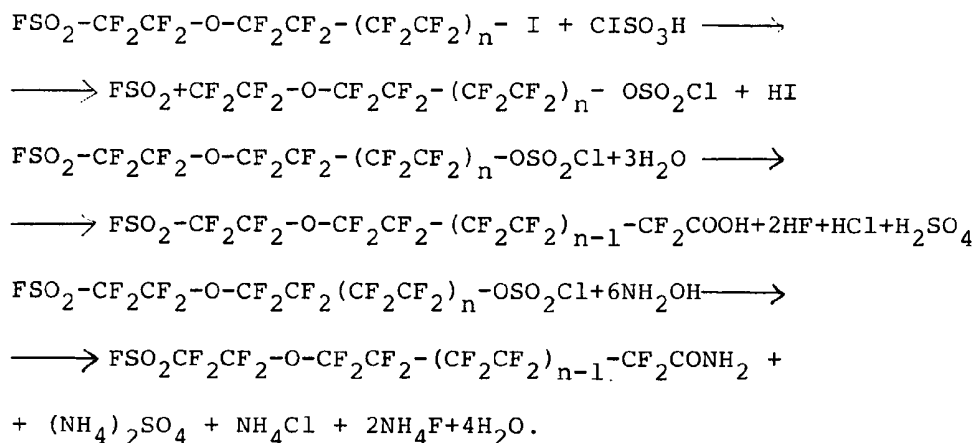


Alkalisulfonatene og sulfonsyrene som er angitt ovenfor, inneholdende et atom etheroxygen, gir en overflateaktivitet som er betydelig mere uthalt enn for de tilsvarende forbindelser som mangler ethergrupper.

De samme alkalialter av fluorsulfonsyrer anvendes for sterkt korrosive elektrolytiske bad og for syrebad for rustfritt stål. De fri syrer er meget aktive katalysatorer for enkelte reaksjoner, f.eks. for forestringsreaksjoner. De ovenfor angitte amino-alkyl-amidinsyrederivater kan anvendes som overflateaktive midler også i ikke-vandige media. Fremgangsmåten

tillater en hensiktsmessig erholdelse av disse fluorider av oxa-fluoralkan-sulfonsyrer og deres tilsvarende sulfonater ved at det gjøres bruk av et meget vanlig og lett tilgjengelig råmateriale slik som f.eks. tetrafluorethylen. Ennvidere utviser de omtalte reaksjoner ikke de ulemper som elektrokjemisk fluorering er beheftet med. Utbyttene er høye og det dannes biprodukter bare i små mengder.

Andre eksempler på overføring av produktene av formel (A) hvori $Y = \text{I}$, $m = 0$, $X = \text{F}$ og $Z = \text{F}$, er representert ved følgende reaksjonsligning:



Ved siden av de anvendelsesområder som allerede er angitt for forbindelsene ifølge oppfinnelsen og deres derivater, må nevnes muligheten for fremstilling av vann- og olje-avstøtende produkter av forskjellige materialer og i særdeleshet fibre og vev. Ennvidere er det mulig å fremstille stabile skum som også er varige i nærvær av aggressive kjemiske forbindelser som vil kunne ødelegge størstedelen av vanlige overflateaktive midler.

Sist, men ikke minst, kan de anvendes som additiver med overflateaktiv virkning for maling, voks, kosmetica og klebemidler, eller som slipmidler.

De fluorerte Grignard-forbindelser er stabile bare ved meget lave temperaturer (av størrelsesorden -70°C) og de spaltes hurtigere jo mer man beveger seg vekk fra de lave temperaturer. Spaltningsproduktene av de fluorerte Grignard-forbindelser er olefiner av forskjellige typer, både takket være stillinger av dobbeltbindingen såvel som av nærvær av forskjellige substituent i stedet for fluoratomer.

Et viktig trekk er at det tilveiebringes en fremgangsmåte som muliggjør erholdelse av de nye olefiner med glimrende utbytter og fri for biprodukter, mens det unngås enhver gjensidig påvirkning mellom endegruppen $-\text{SO}_2\text{F}$ og Grignard-forbindelsene, og at det også unngås sekundære reaksjoner mellom de forskjellige reaktanter som er tilstede under reaksjonsforløpet.

Fremgangsmåten for fremstilling av fluorerte olefiner er karakterisert ved at et alkylhalogenid eller fenylmagnesiumhalogenid langsomt og gradvis tilsettes porsjonsvis til løsningen av fluorsulfonyl-oxa-perfluoralkanjodid i tetrahydrofuran, holdt ved en temperatur mellom -20 og $+20^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved 0°C , hvorefter blandingen oppvarmes til $25 - 30^{\circ}\text{C}$ ved et slikt redusert trykk at det oppnås en kraftig kokning og anbringelse av reaksjonsproduktet sammen med løsningsmidlet i en egnet oppsamlingstank hvori løsningsmidlet gjenopprettes, og hvorefter operasjonen gjentas ved tilsetning av suksessive porsjoner av alkyl eller fenyl-magnesiumhalogenid opp til det totale forbruk av det reagerende jodid.

De fluorerte olefiner er farveløse væsker og de har en midlere molekylvekt mellom 400 og 800, og en tetthet på $1,8 \text{ g/cm}^3$ ved 20°C . De anvendes som comonomerer ved copolymerisasjonen med fluorolefiner, klorfluorolefiner og blandinger av fluorolefiner og olefiner.

Copolymerisasjonen utføres ved omsetning av det fluorerte olefin av den ovenfor angitte generelle formel (B), etter på forhånd oppløsning i et perfluorcarbon eller klorfluorcarbonløsningsmiddel, med minst én av de ovenfor angitte olefiner, molar forhold mellom 1:99 og 25:75, i nærvær av en fri radikalinitiator. Generelt arbeides med ved en temperatur mellom 40 og 170°C selv om også temperaturer utenfor dette område kan anvendes. Som radikalinitiator kan anvendes et hvert organisk peroxyd. Fortrinnsvis anvendes benozylperoxyd, tert. butylperoxyd og bis(4-tert.-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat.

Peroxydet anvendes i en mengde mellom 0,05 og 1,5 vekt% basert på reaktantene.

Fluorolefinene og klorfluorolefinene som fortrinnsvis anvendes i copolymerisasjonen er f.eks. tetrafluorethylen, hexafluorpropen, vinylfluorid, vinylidenfluorid og klorfluorethylen, etnen alene eller i blanding med hverandre eller med perfluoralkylvinylethere. De olefiner som fortrinnsvis anvendes ved copolymerisasjonen er ethylen og propylen.

Copolymerene har en molekylvekt mellom 10 000 og 3 000 000, men fortrinnsvis mellom 20 000 og 1 000 000. De inneholder et oxaperfluorsulfonsyreolefin i en mengde fra 0,1 til 10 mol%, fortrinnsvis fra 0,5 til 5 mol%, basert på antall mol av alle de kjedede olefinenheter.

Copolymerene utgjør et materiale som er særlig egnet for fremstilling av permoselektive membraner som er særlig resistente overfor oxydasjonsmidler og som kan anvendes for kjemiske og elektrokjemiske prosesser. Det er blitt fremstilt membraner fra en film basert på polytetrafluorethylen og på copolymeren med en tykkelse på 6 - 8 mil, hvilke membraner gir glimrende resultater i elektrolyseceller for fremstilling av klor og soda fra vandig natriumkloridløsninger.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

I en 1-liters pyrex trehalset kolbe utstyrt med tilbakeførskjøler, rører og dråpetrakt, inneholdende 750 cm³ vannfri acetonitril og 45,2 g vannfritt kaliumfluorid (0,78 mol) opprettet i et bad stabilisert ved 20° C, ble i løpet av 1 time og under omrøring innført 140,5 g (0,78 mol) fluorsulfonyl-difluoracetylfluorid. Etter fullført tilsetning ble blandingen holdt under omrøring i ytterligere 60 minutter. Derved ble det erholdt den ioniske forbindelse FSO₂-CF₂CF₂-OK. Denne forbindelse ble deretter innført i en autoklav med en kapasitet på 2 liter fremstilt av "Hastelloy" i hvilken autoklav det var innført 297 g tørt elementært jod (2,34 gatomer). Temperaturen ble holdt ved 20° C, og etter at blandingen ble omrørt i 60 minutter, ble det ved hjelp av en kompressor innført tetrafluorethylen i autoklaven ved 20 atmosfærer. Reaksjonsmassen fikk deretter stå under omrøring i 4 timer under hvilket tidsrom trykket falt til 2 - 3 atm. Restgassene ble utluftet og væskeinnholdet ble forsiktig helt over 3000 g av en blanding av vann og is. En mørk løsning ble erholdt som er mørk på grunn av nærværet av uomsatt jod, og ble således avfarvet med 600 cm³ av en 1 molar natriumsulfitløsning.

Det organiske lag var tyngre enn det vandige og ble således fraskilt fra bunnen. Etter tørking med natriumsulfat ble det erholdt 260 g råmateriale.

Ved fraksjonert destillasjon av råmaterialet i en automatisk apparatur ble det fraskilt en første fraksjon på 28 g med et kokepunkt mellom 24 og 27° C ved 100 mmHg, hovedsakelig bestående av reaksjonsløsningsmidlet. Trykket ble deretter redusert til 70 mmHg og en annen fraksjon på 50 g ble samlet som hadde et kokepunkt på opp til 45° C og hovedsakelig besto av tetrafluordiodethan.

Det gjenværende residuum ble raskt destillert ved 2 mm Hg. Ved kondensasjon i en felle, avkjølt med en blanding av acetontørre, ble det erholdt 179 g $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$. Dette har en farveløs væske som blir fiolett under virkningen av lys og som utviste et kokepunkt på 123° C ved 750 mmHg. Massespektrometer viste en molekyllærion av masse 426. Den kjernemagnetiske resonansanalyse av ^{19}F ga følgende signaler (kjemisk omslag, ppm fra CFCl_3): 46,5 (FSO_2^-), -65,5 ($-\text{CF}_2\text{I}$), -83,5 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^-$), -86,5 ($+\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$), -114 ($\text{FSO}_2\text{CF}_2^-$).

Resultatene av integreringen av NMR-spektra er i overensstemmelse med antall fluoratomer som forutsees for hver pakke.

Eksempel 2

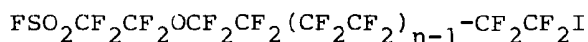
I en 200 ml rustfri stålautoklav ble innført 70 g (0,164 mol) $\text{FSO}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ erholdt som beskrevet i eksempel 1.

Etrrer avkjøling av autoklaven i flytende nitrogen, ble det tilsatt 30 g (0,30 mol) tetrafluorethylen. Systemet ble deretter bragt opp til romtemperatur og autoklaven ble deretter oppvarmet i 6 timer ved 180° C i et oljebad og under risting. Etter at autoklaven var avkjølt, ble den avgasset og deretter åpnet. Fra reaksjonsmassen ble ekstrahert 95 g av et halvflytende hvitt produkt som ble hurtig destillert ved 0,5 mmHg under dannelse av en væskefraksjon som topp og en fast fraksjon som et residuum. Væskedelen ble deretter ytterligere underkastet fraksjonert destillasjon ved et trykk på 40 mmHg i en automatisk apparatur.

Som hovedmengde ble fraskilt 27 g uomsatt $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{F}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$, som "haler" ble det igjen 50 g telomer av formelen:

145235

14



A B C D E F G H

hvor n = et helt tall mellom 1 og 4. Analyse ved hjelp av NMR av ^{19}F viste at signalene svarende til F-atomene i gruppene indikert ved A, B, C i molekylet av telomeren svarta til signalene av de samme grupper i molekylet av telogenet $\text{FSO}_2\text{-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{I}$ som beskrevet i eksempel 1.

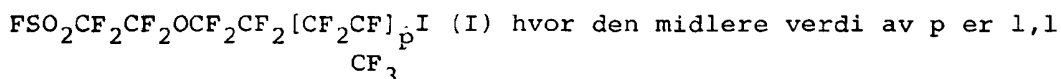
For de andre gruppene D, E, F, G, H viste de kjemiske omslag (ppm fra CFCl_3) seg å være henholdsvis lik: -84,5, -125, -123, -115, -59.

Ved sublimering av den faste fraksjon ble det erholdt et produkt med en midlere molekylvekt på 890 og en residuum med midlere molekylvekt på 1050. Formelen ble også fastslått ved infrarød spektrofotometri.

Eksempel 3

I en pyrex-glassreaktor utstyrt med et gassinnløp, en trykkmåler og en sikkerhetsventil, inneholdende i senteret en høytrykks kvikksølv "Hanau"-lampe for utfelling av UV-stråling, beskyttet med en hylse av kvarts, ble innført 10 g (0,0235 mol) $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ telogen erholdt som beskrevet i eksempel 1. Temperaturen ble satt til 15°C og det ble innført i reaktoren under et trykk på 1,1 ata, gassformig hexafluorpropylen. Så snart metning ble oppnådd, ble kvikksølvlampen tent.

Etter 20 timer ble væsken ekstrahert og underkastet fraksjonert destillasjon: Toppfraksjonen (ved $48^\circ\text{C}/40\text{ mmHg}$) veide 7,5 g og besto hovedsakelig av uomsatt telogen. Residuet inneholdt 10 % uomsatt telogen. og en blanding av telomerer av formelen:



og i overveiende grad lik 1. Denne formel ble også fastslått ved NMR-analyse.

Eksempel 4

I en 10 ml pyrexglassampulle ble innført 3,2 g telomerer (1) erholdt som beskrevet i eksempel 3. Ampullen ble deretter

avkjølt i flytende nitrogen og ble anbragt under vakuum. Ved gassoverføring under vakuum ble tilsatt 0,55 g tetrafluorethylen. Ampullen ble forseglet og oppvarmet på et oljebad, stabilisert ved 180° C i 6 timer mens den ble holdt under omrøring med en gyngende bevegelse.

Etter avkjøling til romtemperatur ble ampullen dyppet i et bad av tørris og aceton og ble der forsiktig åpnet og dets innhold (3,8 g) ble fraksjonert i to deler ved destillasjon på et bad på 100 - 140° C og under et trykk på 1 Torr. Deretter ble oppsamlet 1,6 g av en første fraksjon (bad ved 100 - 110° C) bestående av 12 % $\text{FSO}_2\text{-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{I}$. I den andre fraksjon, destillert i badet opp til 140° C og bestående av 1,8 g substans, ble det ved kjernemagnetisk resonansanalyse av ^{19}F og ved massespektrografi i tilknytning til gasskromatografi identifisert telomere $\text{FSO}_2\text{-C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{I}$ hvor n var mellom 1 og 4 og telomere $\text{FSO}_2\text{-C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{-C}_3\text{F}_6\text{-(C}_2\text{F}_4)_m\text{-I}$ hvor m var mellom 1 og 3.

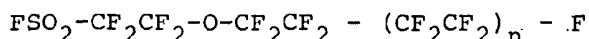
De forskjellige telomerer for verdien av n mellom 1 og 4 og for verdien av m mellom 1 og 3, utviste henholdsvis ved massespektrometeranalyse, molekylærioner av masse: 526, 626, 726, 826, 676, 776, 876. Ennvidere utviste de en fragmentering som var i overensstemmelse med strukturen.

Eksempel 5

I en 1000 cm³ varmemestabilisert kolbe, utstyrt med dampløpskjøler, ble innført 700 cm³ vannfritt 1,1,2-triklortrifluorethan, 70 g NaF, 70 g MgF₂ og 32 g avblandingen av telomere erholdt ifølge eksempel 2. Kolben ble avluftet og deretter avkjølt til 0° C mens dampen ble kondensert ved tilbaketilførskjøling ved -20° C, hvorpå det ble innført under et væsketrykk, 10 liter/time av en blanding av nitrogen og fluor, fri for hydrofluorsyre, i et molforhold på $\text{N}_2:\text{F}_2 = 3 : 1$.

Som en sikkerhetsforanstaltning ble gassene som strømmet ut av reaktoren ført gjennom en svovelovn for fullstendig destruksjon av uomsatt fluor i overskudd. Etter 3 timer ble strømmen av fluor stanset mens nitrogenet fikk fortsette å strømme for å fjerne de siste spor av halogen. Det ble deretter tilsatt en 10 %-ig vandig løsning av natriumcarbonat inntil en nøytral pH

ble oppnådd. Derpå ble de uløste salter filtrert fra og det organiske lag ble fraskilt ved hjelp av tyngdekraften da det var tyngre enn en vandig fase. Løsningsmidlet ble destillert i en Vigreux-kolonne og fra bunnen av denne ble oppsamlet en blanding av fluorider av ox-perfluor-alkan-sulfonsyrer av formelen:



hvor symbolene har den samme betydning som angitt i eksempel 2.

Formelen ble fastslått ved analyser (IR og NMR). Blandingen av de ovenfor angitte fluorider ble deretter behandlet i 10 timer ved mellom 60 og 70°C i en 110 cm³ pyrex glasskolbe, med 50 cm³ av en 20 %-ig vandig løsning av kaliumhydrat. Ved vandig dekantering ble et fast materiale fraskilt som ble vasket med saltsyre og deretter underkastet en ekstraksjonsprosess med metanol. Ved fjerning av løsningsmidlet ble det erholdt 19,5 g av et hvitt, krystallinsk salt, fri for jod, av formelen $\text{KSO}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-(CF}_2\text{CF}_2)_n\text{-F}$. Denne blanding av kaliumsalter av oxa-perfluoralkan-sulfonsyrer med forskjellig kjedelengde viste betydelig overflateaktive egenskaper. En vandig løsning inneholdende 0,05 % kaliumsalter har en overflatetensjon redusert til 23 din/cm. Perfluorooctansulfonsyren eller dens kaliumsalt har ved samme konsentrasjon en overflatetensjon større enn 40 dine/cm (se Guenther & Victor, "Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development" - vol. 1, nr. 3, september 1962, s. 166).

NMR-analysen av fluor 19, utført i trifluoreddiksyre (mettet løsning) viste følgende kjemiske omslag δ (ppm fra CFCl_3):

- 82 (CF_2^-)
- 82 og -83 ($-\text{CF}_2\text{-O-CF}_2-$)
- 117 ($-\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{K}$)
- 121 og -123 [$-\text{CF}_2 - (\text{CF}_2)_n\text{-CF}_2$]
- 126 [$\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-(CF}_2)_n-$]
- 127 ($-\text{CF}_2\text{CF}_3$).

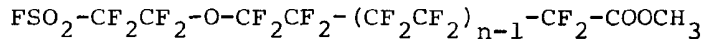
Resultatene av integreringen av spektrene er i overensstemmelse med antallet av fluoratomer som er forutsatt for hvert signal. Fra kaliumsaltene ble det deretter erholdt de tilsvarende

oxa-perfluor-sulfonsyrer.

Eksempel 6

12 g av blandingen av telomerer erholdt ifølge eksempel 2 ble blandet med 15 cm³ klorsulfonsyre (ClSO₃H). Denne blanding ble deretter avkjølt til -80° C mens trykket ble redusert ned til 1 mmHg absolutt trykk. Ved dette punkt ble karet hermetisk forseglet og deretter oppvarmet i 18 timer ved mellom 140 og 145° C under konstant risting. Blandingen ble deretter igjen kjølt ned til -80° C, gassene ble utluftet og blandingen filtrert på sintret glass. Den organiske fase som var tyngre enn overskuddet av klorsulfonsyre, ble fjernet ved en skilletrakt og deretter rektifisert og tilsatt 5 cm³ vannfri methanol.

Det hele fikk deretter koke i 1 time og ble deretter nøytralisert med natriummethoxyd. En blanding av telomerer ble således erholdt som kan representeres ved følgende formel:



NMR-analyser av disse telomerer fører til resultater som er hovedsakelig lik de i eksempel 2. Det ble observert en viss forskjell i de kjemiske omslagkarakteristika for de siste CF₂-grupper på høyre hånd av formelen.

Eksempel 7

En 30 %-ig løsning av kromsyreanhydrid ble fremstilt inneholdende 0,3 % svovelsyre inneholdende 0,1 % av blandingen av kaliumsalter av oxa-perfluoralkansulfonsyrer erholdt ifølge eksempel 4.

Med denne løsning ble det fremstilt et elektrolytisk krom-pletteringsbad på 1000 liter. I dette bad ble deretter gjenstander av forskjellige former såvel som flater plater kromplettert. En sugehette hang over badet. Badet ble drevet i en måned idet regelmessig konsentrasjon av elektrolytten og det overflateaktive middel ble sjekket å være konstant, vedhjelp av analyse og ved etterfylling av besatnddelene. Det ble også kontinuerlig utført kvalitativ og tykkelsekontroll av det avsatte kromlag på gjenstandene, mens det ble utført analyse av den luft som ble suget opp av hetten som hang over badet for å sjekke og be-

stemme nærvær av kromater som aerosol.

Ved tilsetning av det overflateaktive stoff ble det dannet et lett lag av hvitt skum over overflaten av badet. Kvaliteten på det avsatte krom på gjenstanden og de flate ark dyppet i badet var glimrende, kompakt, glansfullt, ikke porøst mens konsentrasjonen av Cr^{+++} i elektrolytten aldri overskred 0,02 %. Dette er et tegn på god stabilitet av badet i nærvær av det overflateaktive middel. Den oppsugede luft inneholdt ikke mer enn 0,001 mg CrO_3/cm^3 luft. Dette skyldes bæreeffekten som utvises av det overflateaktive middel med hensyn til elektrolytten som tvinges ut av badet som en aerosol av det oxygen som utvikles i badet.

Eksempel 8

Det er kjent at beising av rustfritt stål er vanskeligere jo større antall av legeringskomponenter og deres kvalitet forefinnes, ved at overflatelaget av oxyder som må fjernes er relativt stort, av betydelig tykkelse og ugjennomtrengelig for syrene. Varmeutviklingen ved beisereaksjonen bringer ennvidere temperaturen på systemet til meget høyere verdier enn ved romtemperatur.

I dette tilfelle viste blandinger av salpetersyre og hydrofluorsyre seg å være særlig anvendbar, i nærvær av et effektivt overflateaktivt middel som er resistent overfor det angripende medium.

I dette eksempel er det beskrevet en beisetest i nærvær av det overflateaktive middel som er beskrevet i eksempel 5 og som har formelen: $\text{KSO}_3\text{-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{F}$ hvor n er mellom 1 og 4 og har en midlere verdi lik 1,25.

På en vandig løsning bestående av 25 deler salpetersyre, 19 deler hydrofluorsyre og 56 deler vann og inneholdende 0,05 vekt% av det overflateaktive middel som ble erholdt som beskrevet i eksempel 5, ble overflatetensionen bestemt ved hjelp av et "De Nouy" tensiometer med platinaring og det ble erholdt en verdi på 19,6 dyne/cm. Etter 8 måneder viste en ny bestemmelse på samme løsning at verdien for overflatetensionen var uendret. Dette viser at det overflateaktive middel utviser en glimrende kjemikaliefasthet.

Noen metallplater (40 x 25 x 3 mm) erholdt ved kaldvalsing av AISI/316 rustfritt stål, etter gløding ved 1000° C etterfulgt av hurtig dypping i vann, viste seg å være dekket med et kompakt blågrått belegg med brune flekker. En slik plate ble innført i et bad føret med polytetrafluorethylen inneholdende deri den ovenfor beskrevne løsning oppvarmet til 50° C. Etter 4 minutter ble platen tatt ut av badet og vasket med vann og den viste seg å være jevn, sølvglinsende og blank. Ved å gjenta denne test med dyppetider på 60 og 30 sek ble det notert at i det første tilfelle gjenble meget små blåaktige flekker i ujevnhetene på stykket, mens det i det andre tilfelle var flekkene større. Imidlertid var den flate overflate perfekt sølvfarvet. Andre metallplater ble underkastet beising og som hadde gjennomgått samme mekaniske og termiske behandling, og disse ble anbragt i et bad lik det foregående men uten det overflateaktive middel. Etter 4 minutter ble platen tatt ut av badet og viste seg å ha mistet det mørke belegg og syntes å være meget lik den plate som ble behandlet i badet som inneholdt det overflateaktive middel. I motsetning til dette utviste de plater som ble dyppet i henholdsvis 60 og 30 sek et betydelig værre utseende. Det kunne observeres mer økende flekker som var tilstede også på den flate overflate. I særdeleshet utviste den plate som forble i badet i 30 sek ingen perfekt sølvaktig overflate da det var tilbake en svak matt patina av oxyder som var jevnt fordelt.

Eksempel 9

I en 250 cm³ pyrex glasskolbe som var avluftet og utstyrt med en kjøler, en dråpetrakt og koplet til vakuumledningen (gjennom en felle kjølt ned til -80° C) og til den inerte gassledning, og utstyrt med magnetisk omrører, ble innført 11 g av en blanding av telomerer fremstilt ifølge eksempel 2 og bestående av medlemmer hvori $n = 1, 2$ og 3 og som var løst i 200 ml tørr tetrahydrofuran. Blandingen ble deretter avkjølt til 0° C og til denne ble langsomt tilsatt 5 ml av en 1 normal løsning av C_2H_5MgBr i tetrahydrofuran. Det hele fikk deretter oppvarmes spontant til 20° C hvorefter trykket ble redusert til 100 mmHg slik at det fant sted i livlig koking, og den absorberte varme ble tilbakeført ved dypping i et vannbad. Derved ble det fjernet ca. 60 ml løsnings-

145235

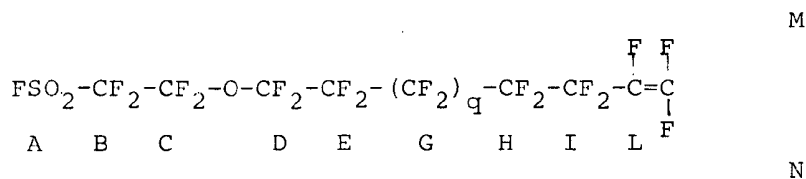
middel som ble oppsamlet i vellen avkjølt til -10°C . Løsningsmidlet ble deretter gjenopprettet, og etter avkjøling til 0°C ble det tilsatt ytterligere 5 ml av samme løsning av $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ og behandlingen ble gjentatt som tidligere beskrevet. Denne operasjon ble gjentatt inntil totalt 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ble nådd. Etter siste tilsetning av ethylmagnesiumbromidet ble det ved destillasjon ved redusert trykk fjernet og oppsamlet i kjølefallen avkjølt til -80°C , 200 ml løsningsmiddel i stedet for 60 ml, som ble fjernet etter de første tilsetninger av $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Innholdet i fellen ble deretter behandlet med det dobbelte av dets volum av $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ i et 10:1 forhold.

Det tunge lag ble vasket med vann og ble deretter destillert. Derved ble det erholdt 7,6 g av en farveløs væske med en midlere molekulvekt på 420 og en tetthet ved 20° C på 1,8 g/cm³.

IR-absorpsjonen viste ved 5,6 micron det karakteristiske bånd for fluorerte olefiner. Ved massespekteranalyse ble det fastslått massemolekylærkoner 380, 480, 580, 680.

Den gasskromatografiske analyse viste ingen betydelig mengder av biprodukter.

NMR-analysen er i overensstemmelse med formelen:

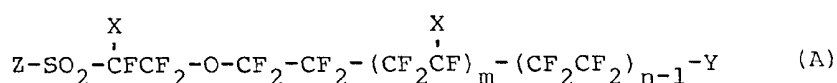


hvor de kjemiske omslag (ppm fra CFCl_3) var som følger:

A = 46,5, B = -114, C og D = -83 til -84,8, E = -127, G = -122,7 til -123,6, N = -106,5, M = -90,5, L = -190, I = -119 til -120, H = -125.

P a t e n t k r a v

1. Oxafluoralkansyrer eller sulfonsyrederivater for anvendelse som reaktanter ved dannelse av ionebytterharpikser, k a r a k t e r i s e r t v e d at de har den generelle formel (A):



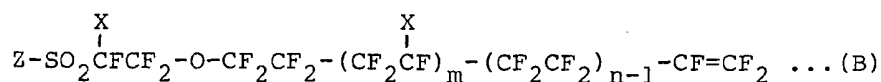
hvor i hver X betegner F eller CF₃

Y betegner I, Br, CF₂-CF₃, CF₂COOR¹ eller CF=CF₂, hvor R¹ er en lavere alkylgruppe,

Z betegner F eller OM hvor i M er et alkalimetall,

m er 0, 1 eller 2, og n er et helt tall fra 1 til 10.

2. Oxafluoralkansulfonsyre eller sulfonsyrederivater ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at de har den generelle formel (B):



hvor i symbolene er som definert i krav 1.

3. Forbindelse ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at forbindelsen har en midlere molekylvekt på fra 400 til 800.

4. Forbindelse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at i formel A er m 0, 1 eller 2, og n er et helt tall fra 1 til 4.

5. Forbindelse ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at i formel B er m 0, 1 eller 2, og n er et helt tall fra 1 til 4.