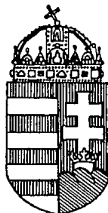


(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**209 675 B**

(21) A bejelentés száma: 3455/90  
(22) A bejelentés napja: 1990. 04. 20.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
MI 20207/89 1989. 04. 20. IT  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 90/00638  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 90/12832

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

**C 08 G 65/00**

(40) A közzététel napja: 1992. 07. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1994. 10. 28. SZKV 94/10

(72) Feltalálók:

Marchionni, Giuseppe, Milánó (IT)  
Sianesi, Dario, Milánó (IT)  
Marraccini, Antonio, Dormelletto, Novara (IT)

(73) Szabadalmas:

AUSIMONT S.r.l., Milánó (IT)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

## (54) Eljárás peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliéterek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás legalább két szénatomból álló perfluor-alkilén-oxi-egységeket tartalmazó peroxidos perfluorpoliéterek – amelyek szám szerinti átlagos molekulatömege 500 és 300 000 közötti – előállítására, egy vagy több perfluorolefin – a tetrafluor-etilént önmagában kivéve – és oxigén folyadékfázisban, 50 °C alatti hőmérsékleten történő reagáltatásával, oly módon, hogy

a reakciót egy vagy több, a következők közül választott iniciátor jelenlétében végzik:

- 1) F<sub>2</sub>;
- 2) R<sup>5</sup> OF általános képletű vegyület, ahol R<sup>5</sup> jelentése 1–10 szénatomos perhalogén-alkil-csoport amely halogénatomként fluoratomokat vagy fluoratomokat és 1–5 klóratomot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy amikor a perhalogén-alkil-csoport egy szénatomot tartalmaz, akkor jelentése CF<sub>3</sub>-csoport;
- 3) R<sup>6</sup>-O-(R<sup>7</sup>O)<sub>n</sub>(CF)<sub>t</sub>-CF<sub>2</sub>OF

|  
D

általános képletű vegyület, ahol

D jelentése fluoratom vagy CF<sub>3</sub>-csoport,  
t értéke 0 vagy 1,

R<sup>6</sup> jelentése 1–3 szénatomos perfluor-alkil-csoport,

R<sup>7</sup> jelentése egy vagy több a következők közül választott perfluor-alkilén-csoport: –CF<sub>2</sub>–, –CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>– vagy –CF<sub>2</sub>–CF–

|  
CF<sub>3</sub>

és n értéke 1 és 50 közötti szám;

4) OF

|

R<sup>8</sup>–C–R<sup>9</sup>

|

OF

általános képletű vegyület, ahol

R<sup>8</sup> és R<sup>9</sup> jelentése fluoratom vagy –CF<sub>3</sub>-csoport;

5) klór-fluoridok.

A találmány tárgya eljárás peroxid-kötést tartalmazó perfluor-polialkilén-oxi-származékok, általánosan használt nevükön peroxid tartalmú perfluor-poliéterek előállítására.

A találmány tárgya közelebbről eljárás olyan peroxidkötést tartalmazó perfluor-poliéter-származékok előállítására, amelyek legalább két szénatomból álló perfluor-alkilén-oxiegységeket tartalmaznak. Ezeket a vegyületeket az ismert eljárások szerint úgy állítják elő, hogy perfluor-olefineket ultraibolya fénnel történő besugárzás közben oxigénnel reagáltatnak.

Ennek az eljárásnak az a hátránya, hogy kényes és bonyolult, mivel ultraibolya sugárzást kibocsátó generátorokra van szükség, valamint olyan megfelelő felépítésű reaktorokra, amelyek lehetővé teszik, hogy a sugárzás behatoljon és szétterjedjen a reakcióelegy belsőjében. Ezen kívül mivel az ilyen reakciókat általában nagyon alacsony hőmérsékleten, néha  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  alatti hőmérsékleten végzik, megfelelő eszköz is szükséges annak a hőnek az eltávolítására, amely az ultraibolya sugárzás generálásával együtt jár. Ezen kívül a reakció kitermelése és a kapott termék szerkezete erősen függ attól, hogy a sugárzás milyen mennyiségben hatol be a reakcióelegybe és ott hogyan oszlik el, ami erősen behatárolja egy adott reaktor esetén a gyártás flexibilitását.

A 4 460 514. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, amelynek során peroxid-kötést nem tartalmazó,  $-\text{CF}_2-\text{COF}$  zárócsoporttal rendelkező  $(\text{CF}_2\text{O})$  oligomereket állítanak elő. Ezek az oligomerek felhasználhatók olyan s-triazin-származékok előállítására, amelyek perfluor-oxi-metilén-szubsztituens csoportokkal rendelkeznek. A (IIa) példában perfluor-3-metil-butén-1,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  gázfázisú reakcióját ismertetik oxigénnel,  $\text{CF}_3\text{OF}$  jelenlétében, ultraibolya sugárzás alkalmazása nélkül, és így a reakció végén a reagálatlan olefint  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{CFO}$ -t és kis mennyiségű peroxidkötést nem tartalmazó  $\text{CF}_2-\text{COF}$  zárócsoporttal rendelkező  $(\text{CF}_2\text{O})$  oligomereket kapnak.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliéter származékokat, amelyek legalább két szénatomos perfluor-polialkilén-oxiegységekkel rendelkeznek, elő lehet állítani ultraibolya besugárzás alkalmazása nélkül, amennyiben a perfluor-olefineket folyadékfázisban megfelelően megválasztott reagensek jelenlétében oxigénnel reagáltatjuk.

A találmány célja tehát olyan eljárás kidolgozása, amellyel legalább két szénatomos perfluor-polialkilén-oxiegységekkel rendelkező peroxid-kötést tartalmazó perfluorpoliéterek állíthatók elő ultraibolya besugárzás nélkül, vagy UV besugárzást csak kiegészítésként alkalmazva.

A találmány másik célja olyan eljárás kidolgozása, amely egyszerű, kémiai eljárásoknál szokásosan használt berendezésben elvégezhető és egyszerűen a reakcióba beadagolt reagensek mennyiségének szabályozásával szabályozható.

A találmány további célja olyan rendkívül flexibilis eljárás kidolgozása, amellyel a műveleti körülmények

változtatásával széles tartományban, tetszés szerinti különböző szerkezeti tulajdonságú termékek állíthatók elő.

Ugyancsak a találmány célja olyan eljárás kidolgozása, amelynek segítségével olyan peroxid-tartalmú perfluor-poliéter-származékok állíthatók elő, amelyekben a  $-\text{COF}$ -zárócsoportok aránya a nem funkcionális zárócsoportokhoz igen alacsony.

Az említett célokat a találmány szerinti eljárással, amelyben legalább két szénatomos perfluor-alkilén-oxi-egységeket tartalmazó peroxid-tartalmú perfluor-poliétereket állítunk elő, elérhető.

A találmány szerinti eljárást úgy végezzük, hogy egy vagy több perfluor-olefint – a tetrafluor-etilént önmagában kivéve – oxigénnel reagáltatunk folyadékfázisban,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  alatti hőmérsékleten, egy vagy több a következők közül választott iniciátor jelenlétében:

1)  $\text{F}_2$ ;

2)  $\text{R}^5\text{OF}$  általános képletű vegyület, ahol

$\text{R}^5$  jelentése 1–10 szénatomos perhalogén-alkil-csoport, amely halogénatomként fluoratomokat vagy fluoratomokat és 1–5 klóratomot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy amikor a perhalogén-alkil-csoport egy szénatomot tartalmaz, akkor jelentése  $\text{CF}_3$ -csoport;

3)  $\text{R}^6-\text{O}-(\text{R}^7\text{O})_n(\text{CF})_t-\text{CF}_2\text{OF}$

|

D

általános képletű vegyület, ahol

D jelentése fluoratom vagy  $\text{CF}_3$ -csoport,

t értéke 0 vagy 1,

$\text{R}^6$  jelentése 1–3 szénatomos perfluor-alkil-csoport,

$\text{R}^7$  jelentése egy vagy több a következők közül

választott perfluor-alkilén-csoport:  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  vagy  $-\text{CF}_2-\text{CF}-$

|

$\text{CF}_3$

és n értéke 1 és 50 közötti szám;

4)  $\text{OF}$

|

$\text{R}^8-\text{C}-\text{R}^9$

|

$\text{OF}$

általános képletű vegyület, ahol

$\text{R}^8$  és  $\text{R}^9$  jelentése fluoratom vagy  $-\text{CF}_3$ -csoport;

5) klór-fluoridok, és

az eljárást úgy végezzük, hogy egy oldószerből és egy vagy több perfluor-olefinből álló folyadékfázisba oxigéngázt, gáz vagy folyadék formában egy vagy több iniciátort és adott esetben gáz vagy folyadék formában egy vagy több perfluor-olefint adagolunk, amely utóbbi vegyületet mindig adagoljuk, amikor a folyadékfázis nem tartalmaz a reakció kezdete előtt perfluorolefint, vagy egy oldószert és egy vagy több perfluor-olefint és egy vagy több iniciátort tartalmazó folyadékfázisba oxigéngázt és adott esetben gáz vagy folyadék formában egy vagy több perfluor-olefint táplálunk, ez utóbbi vegyületet mindig adagoljuk, amikor a folyadékfázis nem tartalmaz a reakció kezdete előtt perfluor-olefint.

A következőkben az egy vagy több F-X kötést

tartalmazó vegyületeket iniciátoroknak nevezzük, bár ez a kifejezés nem jelenti azt, hogy a reakció mechanizmusával kapcsolatban elköteleznénk magunkat.

Nem zárható ki, hogy jelentős mennyiségű reakció iniciátor keletkezhet a reakcióközegben annak a hatásnak a következtében, amelyet az egy vagy több F–X kötést tartalmazó vegyület a reakcióelegy komponenseire, valamint a reakció termékeire, például az oxigénmolekulára, fluor-olefinekre, peroxid-kötésekre és karbonil-kötésekre kifejt.

A kiindulási perfluor-olefineket általában a következők közül választjuk: a) egy vagy több perfluor-monolefin, azzala feltétellel, hogy

- a)  $C_2F_4$ -et mindig egy vagy több más perfluor-olefinnel együtt alkalmazzuk;
- b) perfluor-diolefin,
- c) perfluor-diolefin egy vagy több monoolefinnel kombinálva,
- d) egy vagy több perfluor-monolefin, egy vagy több perfluorvinil-éterrel kombinálva.

A kiindulási vegyületeként használt perfluor-monolefin vagy perfluor-monolefinek általában 2–5, előnyösen 2–4 szénatomot tartalmaznak. Előnyös perfluor-monolefin például a hexafluor-propén önmagában, vagy tetrafluor-etilénnel keverve.

A kiindulási vegyületeként használt perfluor-diolefinnek közül előnyös a perfluor-butadién.

Általában a kiindulási vegyületeként használt perfluorvinil-éterek általános képlete



ahol  $R^2$  jelentése  $(R^3O)_m$ ,  $R^4$  vagy  $R^4$  általános képletű csoport,  $R^3$  jelentése  $CF_2$



$R^4$  jelentése 1–10 szénatomos lineáris vagy 3–10 szénatomos elágazó szénláncú, vagy 3–6 szénatomos gyűrű perfluor-alkilcsoport, és

$m$  értéke 1 és 6 közötti egész szám, előnyösen 1 és 3 közötti egész szám.

$R^2$  előnyös jelentése  $R^4$ .  $R^4$  előnyös jelentése  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $n$ - vagy  $i$ - $C_3F_7$ , valamint  $n$ -,  $i$ - vagy terciér- $C_4F_9$ -csoport.

Általában úgy járunk el, hogy egy oldószert és egy vagy több perfluor-olefint tartalmazó folyadékfázisba oxigéngázt, egy vagy több iniciátor gázalakú vagy folyadékáramát és adott esetben egy vagy több perfluor-olefin gázt vagy folyadékot vezetünk be, ez utóbbit mindig alkalmazzuk, amikor a folyadékfázis a reakció megkezdődése előtt nem tartalmaz perfluor-olefineket.

Ahelyett, hogy az iniciátort vagy iniciátorokat gáz vagy folyadékáram formájában táplálnánk be a folyékony fázisba, úgy is eljárhatunk, hogy az iniciátort vagy iniciátorokat a reakció megkezdődése előtt visszük a folyadékfázisba. Ezt az eljárást akkor alkalmazzuk például, amikor az egy vagy több iniciátor szobahőmérsékleten folyékony.

A folyadékfázisba előnyösen egy inert gázt is beviszünk. Ezt az inert gázt általában az egy vagy több

iniciátorral összekeverve tápláljuk be, amikor az iniciátort a folyadékfázisba gázáram formájában visszük be. Az inert gázt alkalmazhatjuk részben vagy egészben az oxigénnel keverve is. Másszóval ez azt jelenti, hogy oxigén helyett alkalmazhatunk és oxigén és inert gáz – előnyösen levegő – keveréket.

Az oxigén, a gázalakú iniciátor és az inert gáz áramokat a folyadékfázisba egy vagy több komponens keveréke formájában is bevihetjük.

A minimális hőmérséklet, amelyen a folyadékfázist a reakció alatt tartjuk az, amelynél az adott fázis komponense vagy komponensei folyékony állapotban vannak. Általában a reakció hőmérséklete  $-120$  és  $+50$  °C, gyakrabban  $-120$  és  $+25$  °C, előnyösen  $-100$  és  $+20$  °C közötti. A legelőnyösebb reakcióhőmérséklet-tartomány a  $-100$  és  $0$  °C közötti.

Amikor oldószert alkalmazunk, ezt előnyösen a lineáris vagy gyűrűs fluor-szén-vegyületek, klór-fluor-szénvegyületek, perfluor-aminok, perfluorozott éterek vagy ezek keveréke közül választjuk.

A megfelelő fluor-szén- vagy klór-fluor-szén-vegyületek közül példaként megemlíjtük a következőket:  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ , ciklo- $C_4F_8$ , ciklo- $C_6F_{12}$ , klór-pentafluor-etán, 1,1,2-triklór-1,2,2-trifluor-etán, 1,2-diklór-tetrafluor-etán és 1,1,1-trifluor-triklór-etán.

A megfelelő perfluor-aminok közül megemlíjtük a Fluorinert<sup>(R)</sup> márkanéven forgalmazott, a 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul, Minnesota, USA) által gyártott készítményt.

Az alkalmazható perfluor-éterek közül példaként megemlíjtük a perfluor-alkil-zárócsoporttal rendelkező perfluor-poliétereket, amelyeknek forráspontja  $250$  °C alatti, ilyen például a Montefluos által gyártott Galden<sup>(R)</sup> néven forgalmazott oldószert.

Amikor inert gázt alkalmazunk, ezt előnyösen a nitrogén, argon, hélium,  $CF_4$ ,  $C_2F_6$  vagy ezek keverékei közül választjuk.

A folyadékfázisba az oxigént folyamatosan visszük be oly módon, hogy a reaktorban az oxigén parciális nyomása általában  $0,001$  és  $1$ , előnyösen  $0,05$  és  $0,1$  MPa közötti.

A reakcióközeg teljes nyomása általában  $0,1$ – $1$  MPa. A reakciót általában atmoszferikus nyomás körüli nyomáson végezzük.

A folyadékfázisban a perfluor-olefin vagy perfluor-olefinek koncentrációja általában  $0,01$ – $10$  mól/l vagy ennél nagyobb, például elérheti a perfluor-olefin vagy perfluor-olefinek moláris koncentrációját tiszta hígítatlan állapotban.

Amikor az egy vagy több iniciátort folyamatosan visszük be a folyadékfázisba gáz vagy folyékony állapotban, akkor ezek áramlási sebessége általában  $0,001$ – $5$  mól/óra/liter folyadékfázis, előnyösen  $0,01$ – $2$  mól/óra/liter folyadékfázis.

Amikor az egy vagy több iniciátort a folyadékfázisba a reakció megindulása előtt adagoljuk, akkora

$$\frac{\text{iniciátor(ok)}}{\text{összes bevitt perfluor-olefin(ek)}}$$

molárány általában  $0,01$  és  $0,1$  közötti.

A reakció végén például 0,1–20 óra elteltével a reagensek betáplálását megszüntetjük. Az oldószert amennyiben alkalmazunk oldószert és az el nem reagált monomert vagy monomereket eltávolítjuk, előnyösen desztillációval, maradékként a peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliétert kapjuk olajos folyadék vagy félszilárd anyag formájában.

A reakciót végezhetjük teljesen folyamatos módon is, úgy, hogy a reaktorból folyamatosan elvezetünk egy bizonyos mennyiségű folyadékfázist, azt desztilláljuk, az oldószert, amennyiben van ilyen, valamint az el nem reagált monomert vagy monomereket visszavezetjük a reakcióba, a reakció termékét pedig kinyerjük.

A kapott peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliéter legalább 2 szénatomból álló perfluor-poliálkilén-oxi-egységeket tartalmaz. Ez azt jelenti, hogy a kapott termék sohasem áll kizárólag  $\text{CF}_2\text{O}$  egységekből, hanem az ilyen egységek mellett mindig tartalmaz két, három vagy több szénatomból álló szokásos perfluor-alkilén-oxi-egységeket, például  $(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O})$  vagy  $(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O})$  egységet.

$\text{CF}_3$

Ilyen egységeket a technika állása szerint úgy állítanak elő, hogy perfluor-olefineket oxigénnel reagáltatnak ultraibolya sugárzás hatása mellett.

A legalább két szénatomos perfluor-poliálkilén-oxi-egységek moláris koncentrációja a kapott perfluor-poliéterekben általában 50–99,9%, gyakrabban 70–99%. A találmány szerinti eljárással olyan peroxidos perfluor-poliéterek állíthatók elő, amelynél a -COF zárócsoportok aránya a nem funkcionális zárócsoportokhoz igen alacsony, általában alacsonyabb mint 25%.

A kapott termék átlagos molekulatömege néhány 100 és néhány 100 000, például 300 000 közötti. Általában az átlagos molekulatömeg 500 és 100 000 közötti.

Mint ismeretes, a kapott peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliéterek gyökös polimerizációhoz iniciátorként, valamint térhálósítószerként használható polimerekhez, különösen fluorozott polimerekhez. Ismert eljárásokkal ezeket a vegyületeket inert perfluor-poliéterekké (vagyis peroxid-csoportokat és reakcióképes zárócsoportokat nem tartalmazó perfluor-poliéterekké) lehet alakítani, amelyek széles körben használatosak különféle felhasználási területeken, inert folyadékként. Így például használják ezeket elektronikus szektorok tesztelésére, gőzfázisú és folyadékfázisú hegesztésnél, építőanyagok védelmének, kenésnél és más helyeken.

Az előállított peroxid-kötést tartalmazó perfluor-poliéterek ezen kívül funkcionális perfluor-poliéterek prekursorai is, amelyeket például felületaktív anyagként vagy polimer intermedierként lehet felhasználni.

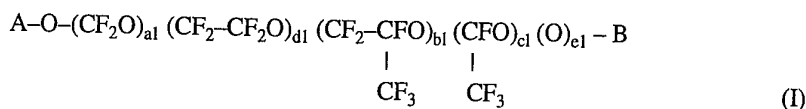
A peroxidcsoportok eltávolítása után a kapott perfluor-poliéterek hasítási eljárásnak vethetők alá, például oly módon, hogy ezeket katalitikus mennyiségű  $\text{AlBr}_3$  vagy  $\text{AlF}_3$  jelenlétében hevítjük (lásd 4 755 330. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás). Ilyen módon lényegesen alacsonyabb átlagos molekulatömegű termékeket állíthatunk elő, mint a kiindulási vegyületek.

A találmány szerinti eljárással előállított polimer molekula keverékben természetesen lehetnek jelen olyan molekulák, amelyek nem tartalmaznak peroxidos oxigénkötést.

Ha kiindulási vegyületként tetrafluor-etilén és heptafluor-propén elegyét használjuk, a következő termékeket állíthatjuk elő:

A találmány szerinti eljárással előállított polimer molekula keverékben természetesen lehetnek jelen olyan molekulák, amelyek nem tartalmaznak peroxidos oxigénkötést.

Ha kiindulási vegyületként tetrafluor-etilén és heptafluor-propén elegyét használjuk, a következő termékeket állíthatjuk elő:



ahol

A és B jelentése zárócsoportok, amelyeket az alábbiakban definiálunk:

$a1 = 0-5000$

$b1 = 0-1000$

$c1 = 0-100$

$d1 = 0-5000$

$e1 = 1-1000$

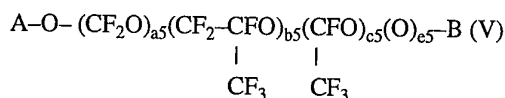
$b1+c1+d1 = 1-5000$ , gyakrabban 4–2000,

$$\frac{a1}{b1+c1+d1} = 0,001-1, \text{ gyakrabban } 0,01-0,45$$

$$\frac{e1}{a1+b1+c1+d1} = 0,01-0,9$$

Amikor kiindulási perfluor-olefinként egyedül

perfluorpropént használunk, a következő termékeket állíthatjuk elő:



ahol

$a5 = 0-100$ , gyakrabban 0–50,

$b5 = 1-1000$ , gyakrabban 1–500,

$c5 = 0,100$ , gyakrabban 0–50,

$e5 = 1-1000$ , gyakrabban 1–300,

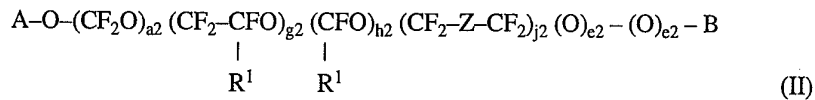
$a5+b5+c5 = 2-1000$ , gyakrabban 2–500,

$a5+b5/c5 = 0,001-100$ , gyakrabban 0,01–500,

$a5/b5+c5 = 0,001-1$ , gyakrabban 0,01–0,45,

$e5/a5+b5+c5 = 0,01-0,5$ .

Ha kiindulási perfluor-olefinként egyedül perfluor-butadiént használunk, a következő termékeket állíthatjuk elő:



ahol

$R^1$  jelentése  $-CF-CF_2$  és/vagy  $-CF=CF_2$  és/vagy

$$\begin{array}{c} \backslash / \\ O \end{array}$$

$-CF_2COF$  és/vagy  $COF$ ;

$Z$  jelentése  $-CF=CF-$  és/vagy  $-CF-CF_2-$

$$\begin{array}{c} \backslash / \\ O \end{array}$$

$e2 = 1-1000$

$g2+h2+j2 = 1-1000$ , gyakrabban 2-500,

$a2+g2+h2+j2 = 2-1000$ , gyakrabban 2-500,

$$\frac{e2}{a2+g2+h2+j2} = 0,01-0,5$$

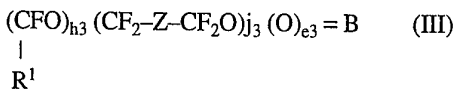
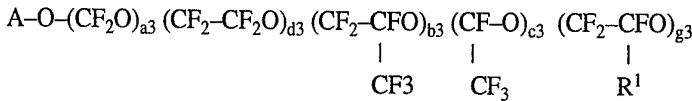
$a2 = 0-100$

$g2 = 1-1000$

$h2 = 0-100$

$j2 = 0-1000$

Amikor perfluor-butadiént és tetrafluor-etilént és/vagy perfluor-propént használunk kiindulási perfluor-olefinként, akkor a következő általános képletű termékeket állíthatjuk elő:



ahol

$R^1$  és  $Z$  jelentése a fenti,

$a3 = 0-1000$

$b3 = 0-1000$

$c3 = 0-100$

$d3 = 1-1000$

$g3 = 1-1000$

$h3 = 0-100$

$j3 = 0-1000$

$e3 = 1-1000$

$a3+b3+c3+d3 = 1-1999$ , gyakrabban 2-1000

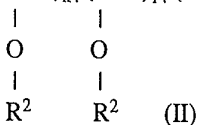
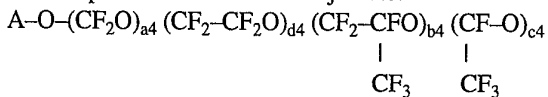
$g3+h3+j3 = 1-1000$ , gyakrabban 1-500

$a3+b3+c3+d3+g3+h3+j3 = 2-2000$ , gyakrabban 3-1000

$$\frac{g3+h3+j3}{a3+b3+c3+d3} = 0,01-100, \text{ gyakrabban } 0,1-100$$

$$\frac{e3}{a3+b3+c3+d3+g3+h3+j3} = 0,01-0,5$$

Amikor egy vagy több  $CF_2 = CF-OR^2$  általános képletű perfluor-vinil-étert és tetrafluor-etilént és/vagy hexafluorpropént használunk, akkor a következő általános képletű termékeket állíthatjuk elő:



ahol

$R^2$  jelentése a fenti,

$a4 = 0-1000$

$b4 = 0-1000$

$c4 = 0-100$

$d4 = 0-1000$

$k4 = 0-1000$

25  $l4 = 0-1000$

$e4 = 1-1000$

$a4+b4+c4+d4 = 1-1999$ , gyakrabban 1-1000

$k4+l4 = 1-1999$ , gyakrabban 1-1000

$a4+b4+c4+d4+k4+l4 = 2-2000$ , gyakrabban 2-1000

30

$$\frac{k4+l4}{a4+b4+c4+d4} = 0,01-100$$

35

$$\frac{e4}{a4-b4-c4-d4-k4-l4} = 0,01-0,5$$

A (I), (II), (III), (IV) és (V) általános képletben az indexek értékei a polimer molekula keverékben jelenlévő egyedi molekulákra vonatkoznak. A keverékben az indexek átlagos értékkel rendelkeznek, amelyek lehetnek egész számok vagy 0 és 1, vagy egy egész szám és a következő egész szám közötti közbenső értékek. Az indexek közötti arányok érvényesek mind az egyedi molekulákra, mind a polimer molekulák keverékeire.

A (I), (II), (III), (IV) és (V) általános képletben az (O) egységek peroxidos jellegű oxigénatomok, a perfluor-alkilén-oxi-egységek és az (O) egységek a láncon belül statisztikailag oszlanak el.

A „peroxidos jellegű oxigénatom”-on olyan oxigénatomot értünk, amely valamely perfluor-alkilén-oxi-egység oxigénatomjához kapcsolódik, ezáltal  $-O-O-$  peroxidcsoportot alkot.

„A” és „B” zárócsoportok, amelyek lehetnek azonosak vagy különbözőek, a következő csoportokat jelentik:

55  $WCF_2-$ ,  $WCF_2CF_2-$ ,  $CF_3-CFW-CF_2-$ ,  $CF_3-CF_2-$ ,  $CFW-$ ,  $-CFO$ ,  $-CF_2CFO$ , és  $-CF-CFO$



ahol

60  $W$  jelentése az egy vagy több iniciátorból és/vagy az

oldószermolekulából származó fragmens. Általában W jelentése fluoratom, klóratom, vagy egy előállítás egy vagy több heteroatomot tartalmazó perfluor-alkil- vagy perfluor-alkoxi-csoport. Amikor az iniciátor két O-F kötést tartalmaz, akkor ennek egy fragmense két növekvő polimer molekulához kapcsolódhat, ezáltal beépül a perfluor-poliéter termék molekulaláncába.

Következésképpen a zárócsoportok jellege termékről termékre változik, függ az egy vagy több iniciátortól, az oldószerrel, az egy vagy több monomer fajtájától és a reakció körülményeitől.

A kapott termék molekulatömegét és szerkezeti összetételét több paraméterrel lehet befolyásolni. Így például ha növeljük az egy vagy több monomer koncentrációját a folyadékfázisban, akkor növekedést érhetünk el a molekulatömegben. Különösen amikor a monomer perfluor-propén vagy a monomer elegy perfluor-propént tartalmaz, és amikor a hőmérsékletet növeljük, akkor a molekulatömeg csökken.

Ha csökkentjük az iniciátor/perfluor-olefin arányt, akkor általában növelhetjük a kapott termék molekulatömegét.

A találmány szerinti eljárást elvégezhetjük ismert módon ultraibolya sugárzás jelenlétében is.

A már korábban említett 4 460 514 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás I Ia. példájában ismertetett eredmények alapján nem volt várható, hogyha perfluor-olefineket oxigénnel reagáltatunk folyadékfázisban, például  $\text{CF}_3\text{OF}$  jelenlétében, akkor nagy kitermeléssel és általában igen alacsony melléktermék képződéssel olyan peroxid-tartalmú perfluor-poliétereket állíthatunk elő, amelyek legalább két szénatomos perfluor-alkilén-oxi-egységeket tartalmaznak, és amelyekben a -COF zárócsoportok aránya a nem funkcionális zárócsoportokhoz igen alacsony.

A találmány szerinti eljárás fő előnyei a következők:

- Kényes és bonyolult fotokémiai eljárások helyett kémiai iniciátort alkalmazunk;
- Az eljárás nagyon flexibilis, különböző szerkezeti jellemzőjű termékek széles választéka állítható elő a reakció paramétereinek változtatásával.

Találmányunkat a továbbiakban példákkal is ilusztráljuk, de nem kívánjuk azokra korlátozni.

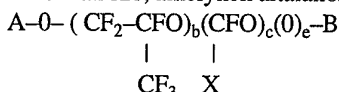
#### 1. példa

500 ml-es keverővel, hőmérővel, az atmoszférához kapcsolódó  $-78^\circ\text{C}$ -os folyadékot tartalmazó hűtővel és a reaktor aljáiig érő gázbetápláló csővel ellátott üveg reaktorba 200 g perfluor-propilént kondenzálunk. Ezután a külső hűtést olyan módon fenntartva, hogy a belső hőmérséklet  $-48^\circ\text{C}$  maradjon, két NI/h áramlási sebességgel  $\text{CF}_3\text{OF}$ -t és 5 NI/h nitrogénnel hígított 0,14 NI/h áramlási sebességgel  $\text{F}_2$ -t buborékoltatunk külön-külön a folyadékfázisba 2,5 órán keresztül.

A reakció végén az el nem reagált perfluor-propilént és a  $30^\circ\text{C}$  alatti forrásponttal rendelkező reakciótermékeket ledesztilláljuk és vízmentes nitrogénárammal eltávolítjuk a reaktorból.

80 g nyers terméket kapunk, amely szintelen, átlátszó, viszkozus olaj. A nyers terméket infravörös spektroszkópiás eljárással megvizsgálva azt találjuk, hogy az 5,25  $\mu\text{m}$  tartományban a -COF zárócsoportok jelenléte miatt egy sávot kapunk. A kapott nyers terméket jodometriás elemzéssel megvizsgálva azt tapasztaljuk, hogy 0,53 tömeg% aktív oxigént tartalmaz (vagyis peroxidos oxigént).

A termék  $^{19}\text{F}$ -NMR vizsgálata azt mutatja, hogy peroxidcsoportokat (-O-O) tartalmazó perfluor-poliéterről van szó, amelynek általános képlete:



ahol

- 15 X jelentése fluoratom vagy  $\text{CF}_3$  csoport,  
A és B jelentése zárócsoport a következők közül: -COF, - $\text{CF}_3$ , - $\text{CF}_2\text{CF}_3$ , - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  és - $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  a következő mólarányban:  $\text{COF}/\text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 + \text{CF}(\text{CF}_3)_2 = 1:4,5$ ; és a c/b arány - 0,027:1. Az átlagos molekulatömeg 2400.

#### 2-6. példa

Az 1. példában leírt készüléket és eljárást alkalmazva kísérletsorozatot végzünk, változtatjuk az iniciátort, a hőmérsékletet, az iniciátor és az inert gáz ( $\text{N}_2$ ) áramlási sebességét.

A 2. példában nitrogénnel hígított  $\text{CF}_3\text{OF}$ -t és külön oxigént alkalmazunk.

- 30 A 3. példában oxigénnel és inert hígítószerrel ( $\text{N}_2$ ) kevert  $\text{CF}_3\text{OF}$ -t adagolunk.

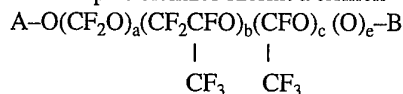
A 6. példában nitrogénnel hígított  $\text{F}_2$  és  $\text{CF}_3\text{OF}$  keveréket, valamint külön oxigént adagolunk.

A műveleti paramétereket és a reakciótermékek főbb adatait az 1. táblázatban tüntetjük fel.

- 35 A kapott termékek  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás eljárással végzett vizsgálata azt mutatja, hogy ezek a termékek ugyanazokkal a szerkezeti egységekkel és zárócsoportokkal rendelkeznek, mint az 1. példában kapott termék, csak különböző arányokban.

#### 7. példa

500 ml-es reaktorba 0,5 NI/h áramlási sebességgel 5 NI/h áramlási sebességű nitrogénnel hígított n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OF}$ -t adagolunk. A reaktorba előzetesen 150 g  $\text{C}_3\text{F}_6$ -ot helyezünk, amelyet  $-67^\circ\text{C}$ -ra lehűtünk, az adagolást keverés közben végezzük, és egyidejűleg két órán keresztül 5 NI/h áramlási sebességgel oxigént is adagolunk. A reakció végén az illékony reakciótermékek és az el nem reagált  $\text{C}_3\text{F}_6$  eltávolítása után 12 g olajos termék marad vissza. A  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzés szerint a termék



- 55 általános képletű peroxid-kötést tartalmazó poliéter láncokból áll - a képletben

A és B jelentése  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  és  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ , az a+b/b arány 0,05.

- 60 Az átlagos molekulatömeg 3600, az aktív oxigén tartalom 0,65 tömeg%.

1. táblázat

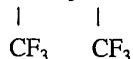
Példaszám	2	3	4	5	6
<i>A reakció körülményei</i>					
hőmérséklet (°C)	-72	-74	-71	-35	-48
oxigén (NI/h)	2	2	2	2	2
elemi F <sub>2</sub> (NI/h)	-	-	0,5	0,5	0,5
CF <sub>3</sub> OF (NI/h)	1	1	-	-	0,05
nitrogén (NI/h)	3	3	10	10	3
perfluor-propilén (g)	204	210	185	186	200
idő (óra)	4	4	3,5	0,4	6
kapott peroxid-tartalmú poliéter termék (g)	45	38	77	4,3	31,7
<i>A kapott termék jellemzői:</i>					
átlagos molekulatömeg	3200	4000	2600	2100	3000
aktív oxigén tartalom (aktív oxigén grammokban) 100 g termék)	0,4	0,39	0,51	0,76	1,23
átlagos szerkezet					
$AO-(C_3F_6O)_b(CFO)_c(O)_e-B$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad X$					
ahol X jelentése fluoratom vagy CF <sub>3</sub> csoport					
c/b	0,003	0,003	0,002	0,043	0,02
$\frac{C_nF_{2n+1} \text{ zárócsoportok}}{-COF \text{ zárócsoportok}}$ (mólarány)	13,2	10,2	30,8	6,5	6,2

## 8. példa

Az 1. példában leírt készüléket alkalmazzuk, a hőmérséklet -71 °C, 150 ml perfluor-propilént kondenzálunk. Ezután 3 órán keresztül 1,5 NI/h áramlási sebességgel tetrafluor-etilént, 0,5 NI/h áramlási sebességgel elemi fluort (amely 2 NI/h áramlási sebességgel nitrogénnel van hígítva), és külön 3 NI/h áramlási sebességgel oxigént buborékoltatunk a reaktorban.

A reakció végén 41,5 g nyers terméket kapunk színtelen, átlátszó viszkózus olaj formájában.

Ezt a reakcióterméket jodometriás elemzésnek vetjük alá, azt találjuk, hogy 2,43 tömeg% aktív oxigént tartalmaz, a <sup>19</sup>F-NMR spektruma pedig a következő általános képletű peroxid-tartalmú perfluor-poliéternek felel meg:



ahol

A és B jelentése CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> és CFO, a következő mólarányban:

$$COF/CF_3 + CF_2CF_3 + CF_2CF_2CF_3 + CF(CF_3)_2 = 0,076$$

$$b/d = 1,02$$

$$d/a = 35$$

$$b/a+c = 7,47$$

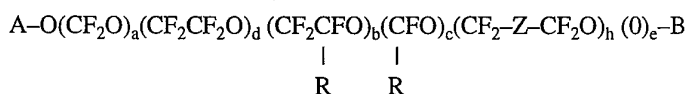
$$a+c/a+d+b+c = 0,06.$$

35 A termék átlagos molekulatömege 2700.

## 9. példa

Az 1. példában ismertetett berendezést használjuk, a hőmérsékletet -71 °C-on tartjuk, 150 ml diklór-difluor-metánt kondenzálunk és ezután külön buborékoltatva a folyékony oldószerbe a következő komponenseket adagoljuk: 2,5 NI/h tetrafluor-etilént, 1,67 NI/h perfluor-butadiént és külön 7 NI/h oxigént, 0,47 NI/h trifluor-metil-hipofluoritot és 1 NI/h nitrogént.

45 Két óra múlva a reagensek adagolását megszüntetjük, az oldószert és azokat a reakciótermékeket, amelyek forráspontja 30 °C-nál alacsonyabb, vízmentes nitrogénáramban ledesztilláljuk. 34 g terméket kapunk. A <sup>19</sup>F-NMR elemzés szerint a kapott termék peroxid-csoportokat (O-O) tartalmazó perfluor-poliéter, amelynek általános képlete:



ahol

R jelentése -CF-CF<sub>2</sub>-, -COF-, -CF=CF<sub>2</sub> és -CF<sub>2</sub>-COF

Z jelentése -CF-CF<sub>2</sub>-, -CF=CF<sub>2</sub>-,



60

A és B jelentése  $-\text{COF}$ ,  $-\text{CF}_3$  és  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$  zárócsoport, ahol a  $\text{COF}/\text{CF}_3+\text{CF}_2\text{CF}_3$  mólarány 0,4,  $b/a = 14$ ,

$(b+c+h)/(a+d) = 0,2$ , a  $d/a$  arány = 14.

Az átlagos molekulatömeg 2500.

Az IR-FT (Fourier Transform) spektrum igazolja a  $-\text{CF}-\text{CF}_2-$  ( $1537\text{ cm}^{-1}$ ) és a  $-\text{CF}-\text{CF}-$  ( $1504\text{ cm}^{-1}$ )

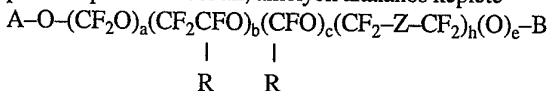


csoportok jelenlétét, amelyek közül az első van túlsúlyban, valamint a  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  ( $1785\text{ cm}^{-1}$ ) és a  $-\text{CF}=\text{CF}-$  ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ) csoportok jelenlétét, amelyek közül az utóbbi a domináns.

### 10. példa

Az 1. példában ismertetett készüléket alkalmazzuk, a hőmérsékletet  $-71\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartjuk, 150 ml difluor-diklórmetánt kondenzálunk, és ezután a folyékony oldószeren átbuborékolatva 3,5 NI/h áramlási sebességgel perfluorbutadiént és 11 NI/h áramlási sebességű oxigén, 0,7 NI/h áramlási sebességű trifluor-metil-hipofluorid és 2 NI/h áramlási sebességű nitrogén keverékét adagoljuk.

2 óra elteltével a reagensek adagolását leállítjuk, az oldószert és a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ -nál alacsonyabb forráspontú reakciótermékeket vízmentes nitrogénáramban ledesztilláljuk. 35 g terméket kapunk. A  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzés szerint a kapott termék peroxidcsoportokat tartalmazó perfluor-poliéterekből áll, amelyek általános képlete



ahol

Z jelentése  $-\text{CF}-\text{CF}-$  és  $-\text{CF}=\text{CF}-$  csoport

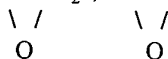


R jelentése  $-\text{CF}-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{COF}$  és  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ -csoport, és



A és B jelentése  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{COF}$  és  $-\text{CF}_2\text{COF}$  képletű zárócsoport.

Az IR-FT spektrum igazolja a  $-\text{CF}-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}-\text{CF}-$ ,



$-\text{CF}=\text{C}_2$  és

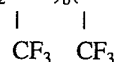
$-\text{CF}=\text{CF}$ -csoportok jelenlétét.

### 11. példa

1,5 g  $n-\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2-\text{CFO})_{1,3}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OF}$



átlagos képletű keverék 20 ml  $\text{CFCl}_3$ -mal készített oldatát fokozatosan adagoljuk egy 500 ml-es reaktorba, amelynek hőmérséklete  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , és amely 150 g  $\text{C}_3\text{F}_6$ -ot tartalmaz, és keverés közben egyidejűleg 2 órán keresztül 5 NI/h áramlási sebességű oxigént adagolunk. A reakció végén az illékony reakciótermékek és az el nem reagált  $\text{C}_3\text{F}_6$  eltávolítása után 10,5 g olajos terméket kapunk. A  $^{19}\text{F}$ -NMR elemzés szerint a termék peroxid-tartalmú poliéter láncokból áll, amelynek általános képlete



ahol

5 A és B jelentése  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  és  $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  képletű zárócsoport, és  $(a+c)/b = 0,03$ . Az átlagos molekulatömeg 4200, az aktív oxigén tartalom 0,5 tömeg%.

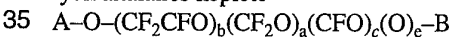
### 12. példa

10  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ -on 400 g  $\text{C}_3\text{F}_6$ -ot adagolunk 300 ml-es henger alakú üvegreaktorba (optikai út 0,5 cm), amely belső, koaxiális kvarc hüvellyel, két gázadagoló merülő csővel, egy a belső hőmérséklet mérésére alkalmas termoelem tokkal és egy  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartott visszafolyató hűtővel van ellátva.

15 A merülő csöveken keresztül 20 NI/h áramlási sebességgel  $\text{O}_2$ -t és 0,15 NI/h áramlási sebességgel  $\text{F}_2$ -t buborékolatunk külön-külön a reaktorba. Egy a reaktort körülvé hűtőfürdő révén a reagáló folyadék fázis hőmérsékletét a reakció teljes időtartama alatt  $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartjuk.

20 A kvarchüvelybe ultraibolya sugarakat kibocsátó lámpát helyezünk, amelynek típusa HANAU TQ 150 (hullámhossz 200–600 nm), amelyet a gázbetáplálás kezdetével egyidejűleg bekapcsolunk és a két reagáló gáz betáplálását, valamint a besugárzást 2 órán keresztül folytatjuk.

25 Ekkor a lámpát eloltjuk, a gázadagolást megszüntetjük, és az el nem reagált  $\text{C}_3\text{F}_6$ -ot a reaktorból szobahőmérsékleten való desztillációval eltávolítjuk. 83,2 g olajos polimer-maradékot kapunk. A maradék jodometriás elemzése szerint annak aktív oxigén tartalma 0,28 tömeg%. A  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzés szerint a termék peroxid-tartalmú poliéter láncokból áll, amelyek általános képlete



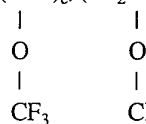
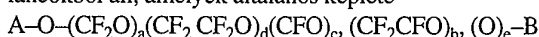
ahol A és B jelentése  $-\text{CF}_3$  és  $-\text{COF}$  zárócsoport és  $(a+c)/b = 0,1$ . A termék átlagos molekulatömege 5300.

40

### 13. példa

Az 1. példában leírt készüléket használjuk. A hőmérsékletet  $-71\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartjuk. 150 ml  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -t kondenzálunk és 2,5 NI/h áramlási sebességgel  $\text{C}_2\text{F}_4$ -et, valamint 2,76 NI/h áramlási sebességgel  $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ -t buborékolatunk külön-külön a folyékony oldószerbe.

5 perc múlva a monomeráram megszakítása nélkül 7 NI/h áramlási sebességgel  $\text{O}_2$ -t, 0,35 NI/h áramlási sebességgel  $\text{CF}_3\text{OF}$ -et és 1 NI/h áramlási sebességgel  $\text{N}_2$ -t adagolunk. 2 óra elteltével a reagensek adagolását leállítjuk, az oldószert és a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  alatti forráspontú reakciótermékeket vízmentes nitrogénáramban ledesztilláljuk. 37 g olajos terméket kapunk. A kapott termék  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzése szerint az peroxid tartalmú poliéter láncokból áll, amelyek általános képlete



60



ahol

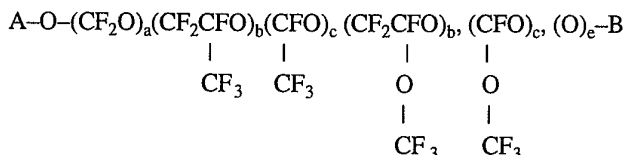
A és B jelentése  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_3$  zárócsoporthoz, a d/a arány 0,83, a  $c'+b'/a+b - 0,17$  és  $c'/b' - 3$ .

A kapott termék átlagos molekulatömege 2300.

A termék jodometriás elemzése azt mutatja, hogy az aktív oxigén tartalom 1,26 tömeg%.

#### 14. példa

Az 1. példában leírt készüléket alkalmazzuk, a hőmér-



ahol

A és B jelentése  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_3$  zárócsoporthoz,  $a+c/b = 1$ ,  $b'+c'/a+b+c = 1,62$  és  $b'/c' = 8,75$ .

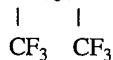
A termék átlagos molekulatömege 5000.

A kapott termék jodometriás elemzése szerint az aktív oxigén tartalom 1,23 tömeg%.

#### 15. példa

Iniciátorként  $\text{A-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_m(\text{CF}_2\text{O)}_n\text{-B}$  általános képletű perfluor-poliétert készítünk az EP-A-308 905 sz. európai szabadalmi leírás 3. példája szerint, a képletben A és B jelentése  $\text{CF}_2\text{OF}$  (funktionalitás = 1,65) és  $\text{CF}_3$ -csoport. A termék átlagos molekulatömege 2950.

Ebből az iniciátorból 1,1 grammot 20 g  $\text{CFCl}_3$ -mal hígítunk és a kapott oldatot egy 150 ml perfluor-propilént tartalmazó 67 °C-os reaktorba adagoljuk keverés közben. Két órán keresztül 5 NI/h áramlási sebességgel oxigént adagolunk a reaktorba. A reakció befejezése után az illékony reakciótermékek és az el nem reagált perfluor-propilén desztillációval végzett eltávolítása után 2,5 g terméket kapunk. A kapott termék a  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzés szerint peroxid-tartalmú perfluorpoliéterekből áll, amelyek általános képlete  $\text{A-O(CF}_2\text{O)}_a(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_d(\text{CF}_2\text{CFO)}_b(\text{CFO)}_c(\text{O)}_e\text{-B}$



ahol

A és B jelentése  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  és  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  zárócsoporthoz,  $b/d = 0,63$  és  $d/a+c = 0,69$ .

A termék átlagos molekulatömege 7200.

A jodometriás elemzés szerint a termék aktív oxigén tartalma 0,3 tömeg%.

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás legalább két szénatomból álló perfluoralkilén-oxi-egységeket tartalmazó peroxidos perfluorpoliéterek – amelyek szám szerinti átlagos molekulatömege 500 és 300 000 közötti, előállítására, egy vagy több perfluor-olefin – a tetrafluor-etilént önmagában kivéve – és oxigén folyadékfázisban, 50 °C alatti hő-

séketletet  $-71$  °C-on tartjuk, 88 g  $\text{C}_3\text{F}_6$ -ot és 93 t  $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ -t kondenzálunk, majd 3 NI/h áramlási sebességgel  $\text{O}_2$ -t, 0,5 NI/h áramlási sebességgel  $\text{F}_2$ -t és 10 NI/h áramlási sebességgel nitrogént buborékoltatunk a folyadékfázisba. 3,5 óra elteltével a reagensek adagolását leállítjuk, az el nem reagált olefineket és a 30 °C alatti forráspontú reakciótermékeket vízmentes nitrogénáramban ledesztilláljuk. 41 g olajos terméket kapunk. A  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroszkópiás elemzés szerint a kapott termék poliperoxid tartalmú poliéter láncokból áll, amelye általános képlete

mérsékleten történő reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót egy vagy több, a következők közül választott iniciátor jelenlétében végezzük:

- 1)  $\text{F}_2$
- 2)  $\text{R}^5\text{OF}$  általános képletű vegyület, ahol  $\text{R}^5$  jelentése 1–10 szénatomos perhalogén-alkil-csoport, amely halogénatomként fluoratomokat vagy fluoratomokat és 1–5 klóratomot tartalmaz, azzal a megkötéssel, hogy amikor a perhalogén-alkil-csoport egy szénatomot tartalmaz, akkor jelentése  $\text{CF}_3$ -csoport;
- 3)  $\text{R}^6\text{-O-(R}^7\text{O)}_n(\text{CF})_t\text{-CF}_2\text{OF}$



általános képletű vegyület, ahol

D jelentése fluoratom vagy  $\text{CF}_3$ -csoport,

t értéke 0 vagy 1,

$\text{R}^6$  jelentése 1–3 szénatomos perfluor-alkil-csoport,

$\text{R}^7$  jelentése egy vagy több a következők közül választott perfluor-alkilén-csoport:  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  vagy  $-\text{CF}_2-\text{CF}-$



és n értéke 1 és 50 közötti szám;

- 4)  $\text{OF}$   
|  
 $\text{R}^8\text{-C-R}^9$   
|  
 $\text{OF}$

általános képletű vegyület, ahol

$\text{R}^8$  és  $\text{R}^9$  jelentése fluoratom vagy  $-\text{CF}_3$ -csoport;

- 5) klór-fluoridok, és hogy az eljárást úgy végezzük, hogy egy oldószerből és egy vagy több perfluorolefinből álló folyadékfázisba oxigéngázt, gáz vagy folyadék formában egy vagy több iniciátort és adott esetben gáz vagy folyadék formában egy vagy több perfluorolefint adagolunk, amely utóbbi vegyületet mindig adagoljuk, amikor a folyadékfázis nem tartalmaz a reakció kezdete előtt perfluorolefint, vagy egy oldószer és egy vagy több perfluorolefint és egy vagy több iniciátort tartalmazó folyadékfázisba oxigéngázt és adott esetben gáz vagy folyadék formában egy vagy több perfluorolefint táplálunk, ez utóbbi vegyületet mindig adagoljuk, amikor a fo-

lyadékfázis nem tartalmaz a reakció kezdete előtt perfluor-olefint.

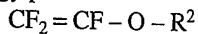
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy perfluor-olefinként egy a következők közül választott vegyületet alkalmazunk:

- egy vagy több perfluor-monoolefin a  $C_2F_4$  egyedül való alkalmazásának kivételével,
- egy perfluor-diolefin,
- egy perfluor-diolefin egy vagy több perfluor-monoolefinnel keverve.
- egy vagy több perfluor-monoolefin egy vagy több perfluorvinil-éterrelkeverve.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy perfluor-monoolefinként hexafluor-propént vagy hexafluor-propén és tetrafluor-etilén keverékét alkalmazzuk.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy perfluor-diolefinként perfluor-butadiént alkalmazunk.

5. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy perfluor-vinil-éterként



általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol  $R^2$  jelentése  $(R^3O)_m R^4$  vagy  $R^4$  általános képletű csoport,

$R^3$  jelentése  $CF_2$

$-CF_2-CF_2-$  vagy  $-CF_2-CF-$  csoport, és



$R^4$  jelentése 1–10 szénatomos lineáris vagy 3–10 szénatomos elágazó szénláncú, vagy 3–6 szénatomos gyűrűs perfluor-alkilcsoport, és

$m$  értéke 1 és 6 közötti egész szám.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,

hogy olyan vegyületet alkalmazunk, amelynek általános képletében az  $(R^3)_m R^4$  általános képletű csoportban  $m$  értéke 1 és 3 közötti.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan vegyületet alkalmazunk, amelynek általános képletében  $R^4$  jelentése  $CF_3-$ ,  $C_2F_5-$ ,  $n-C_3F_7-$ ,  $i-C_3F_7-$ ,  $n-C_4F_9-$ ,  $iC_4F_9-$  vagy  $terc-C_4F_9-$  csoport.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy inert gázt is adagolunk a folyadékfázisba.

9. Az 1. vagy 8. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakciót  $-120$  és  $+50$  °C közötti hőmérsékleten végezzük.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakciót  $-100$  és  $+20$  °C közötti hőmérsékleten végezzük.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót  $-100$  és  $0$  °C közötti hőmérsékleten végezzük.

12. Az 1., 8. vagy 9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorban az oxigén parciális nyomását  $0,001$  és  $1$  MPa között állítjuk be.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorban az oxigén parciális nyomását  $0,005$  és  $0,1$  MPa között állítjuk be.

14. Az 1., 8. vagy 9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakció összes nyomását  $0,1$  és  $1$  MPa között állítjuk be.

15. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy inert gázként nitrogént, argont, héliumot,  $CF_4$ -et,  $C_2F_6$ -ot vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

16. Az 1., 8. vagy 9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót ultraibolya sugárzás jelenlétében végezzük.