



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

## ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПЕРОКСИДОВАНИХ ПЕРФТОРПОЛІЕФІРІВ

(20) 93004535, 14.09.1993

(21) 5010049/SU

(22) 20.04.1990

(24) 15.09.2000

(31) 20207 A/89

(32) 20.04.1989

(33) IT

(85) 18.10.1991

(86) PCT/EP90/00641, 20.04.1990

(46) 15.09.2000, Бюл. № 4, 2000 р.

(72) Сіанезі Даріо (IT), Мафроччіні Антоніо (IT),

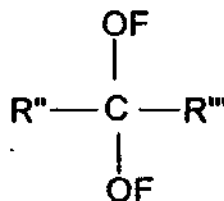
Марчіонні Джузеппе (IT)

(73) АУСІМОНТ С.П.А. (IT)

(56) EP 0259980, C 08 G 65/00, 1988.

(57) Способ получения пероксидованных перфторполиэфиров, содержащих перфторалкиленоксигруппы формул  $(CF_2-CF_2O)$  и  $(CF_2O)$ , имеющих среднечисловую мол. м. 500 - 500000, заключающийся во взаимодействии перфторолефина с кислородом в среде органического растворителя при температуре, не превышающей  $50^\circ C$ , отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют конденсированный галогенированный углеводород и взаимодействие перфторолефина

с кислородом в среде конденсированного галогенированного углеводорода осуществляют путем подачи в реактор, содержащий конденсированный галогенированный углеводород, газообразного тетрафторэтилена, газообразного кислорода и одного или нескольких инициаторов в жидком или газообразном виде, выбранных из группы  $F_2$ ;  $R'OF$ , где  $R'$  - перфторалкил, содержащий от 1 до 3 атомов углерода, соединение общей формулы:



где  $R''$  и  $R'''$ , одинаковые или различные, - радикалы -F или  $-CF_3$ ; FCl, причем указанный инициатор не добавляется постоянно, если при необходимости его полное количество было предварительно растворено в конденсированном галогенированном углеводороде.

Данное изобретение относится к области получения полимерных материалов и касается способа получения пероксидованных перфторполиэфиров, содержащих перфторалкиленоксигруппы формулы  $(CF_2-CF_2O)$  и  $(CF_2O)$ .

Известен способ получения пероксидованных перфторполиэфиров, содержащих перфторалкиленоксигруппы формулы  $(CF_2-CF_2O)$  и  $(CF_2O)$ , заключающийся во взаимодействии в жидкой фазе перфторолефина с кислородом в присутствии соединения, содержащего одну или более связей F-O (см. заявку на Европейский патент № 0259980, кл. C 08 G 65/00, опубл. 1988).

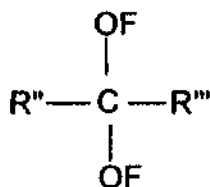
Предлагается способ получения пероксидованных перфторполиэфиров, содержащих перфторалкиленоксигруппы формулы  $(CF_2-CF_2O)$  и  $(CF_2O)$ , имеющих среднечисловой молекулярный вес от 500 до 500000, заключающийся во взаимодействии перфторолефина с

кислородом в среде органического растворителя при температуре, не превышающей  $50^\circ C$ ; способ по изобретению отличается тем, что в качестве органического растворителя используют конденсированный галогенированный углеводород, взаимодействие перфторолефина с кислородом в среде конденсированного галогенированного углеводорода осуществляют путем подачи в реактор, содержащий конденсированный галогенированный углеводород, газообразного тетрафторэтилена, газообразного кислорода и одного или нескольких инициаторов в жидком или газообразном виде, выбранных из группы:

1)  $F_2$ ,2)  $R'OF$ ,

где  $R'$  означает перфторалкил, содержащий от 1 до 3 атомов углерода,

3) соединение общей формулы



где R'' и R''' - одинаковые или различные радикалы -F и -CF<sub>3</sub>,

#### 4) FCI

причем указанный инициатор не добавляют постоянно, если при необходимости его полное количество было предварительно растворено в конденсированном галоидированном углеводороде

Согласно изобретению, как правило, в находящуюся в реакторе жидкую фазу, содержащую растворитель, подают газообразный тетрафторэтилен, газообразный кислород и газообразный или жидкий инициатор (или инициаторы). Альтернативно инициатор (или инициаторы) можно в полном количестве вводить в жидкую фазу, находящуюся в реакторе, перед началом процесса. Этот вариант можно использовать, например, когда инициатор(ы) представляет собой жидкость при комнатной температуре

Согласно изобретению в жидкую фазу, находящуюся в реакторе, можно также дополнительно вводить инертный газ. Обычно это осуществляют в тех случаях, когда инициатор(ы) добавляют в жидкую фазу в виде газового потока, в этом случае в жидкую фазу подают газообразную смесь инертного газа и инициатора(ров)

Инертный газ можно также использовать, частично или полностью, в смеси с кислородом. Таким образом, вместо кислорода можно использовать смеси кислорода с инертными газами, в том числе и воздух

Кислород, газообразный инициатор(ы) и инертный газ можно подавать в жидкую фазу, находящуюся в реакторе, в виде смеси двух и более компонентов

Минимальной температурой, при которой жидкая фаза сохраняется в течение реакции, является такая температура, при которой компонент или компоненты этой фазы находятся в жидком состоянии. Обычно температура реакции колеблется от -120 до +50°C, предпочтительно от -100 до +20°C. Наиболее предпочтительные температуры реакции составляют величины от -100 до 0°C

Применяемый по изобретению растворитель выбирают из линейных и циклических фторуглеводородов и хлорфторуглеводородов

Примерами подходящих фторуглеводородов и хлорфторуглеводородов являются трихлорфторметан, дихлордифторметан, цикло-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, цикло-C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, хлорпентафторэтан, 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан и 1,1,1-трифтортрихлорэтан

Используемый по изобретению инертный газ предпочтительно выбирают из группы азот, аргон, гелий, тетрафторметан, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и их смеси. Кислород непрерывно вводят в находящуюся в реакторе жидкую фазу при парциальном давлении кислорода от 0,01 до 10 атм, преимущественно от 0,05 до 1 атм. При этом общее давление процесса в реакторе составляет от 1 до 10 абс атм. Пре-

имущественно процесс осуществляют при атмосферном давлении

Концентрация тетрафторэтилена в жидкой фазе обычно варьируется от 0,01 до 5 ммоль/л

При подаче инициатора (или инициаторов) непрерывно в находящуюся в реакторе жидкую фазу скорость подачи обычно варьируется от 0,001 до 5 молей в 1 ч на 1 л жидкой фазы, преимущественно от 0,01 до 2 молей в 1 ч на 1 л жидкой фазы

Если инициатор (или инициаторы) вводят в жидкую фазу перед началом реакции, молярное отношение инициатора(ров) к тетрафторэтилену обычно варьируется от 0,01 до 0,1

В конце реакции, например, после 0,1 - 20 ч подача реагентов прекращается. Растворитель и непрореагировавший мономер удаляют, предпочтительно дистилляцией, а пероксидированный перфторполиэфир получают как остаток в виде маслянистой жидкости. Реакцию можно также проводить полностью непрерывным способом при удалении части жидкой фазы из реактора с ее последующей дистилляцией, возвратом растворителя в цикл процесса так же, как и непрореагировавшего мономера, и извлечением продукта реакции

Полученные в результате реакции пероксидированные перфторполиэфиры содержат перфтороксикалиленовые звенья формул (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>O) и (CF<sub>2</sub>O)

Молярные концентрации звеньев (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>O) обычно варьируются от 5 до 95%, преимущественно от 20 до 90%

По способу согласно изобретению обычно получают пероксидированные перфторполиэфиры, в которых соотношение концевых COF-групп к нефункциональным концевым группам очень низкое, причем это соотношение обычно составляет менее 5 %, преимущественно менее 1 %. Среднечисловой молекулярный вес полученных продуктов обычно варьируется от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч, например 500000. Преимущественно он составляет от 500 до 100000

Количество перекисного кислорода в полученных продуктах обычно составляет от 0,1 до 9 г на 100 г продукта. Как известно, полученные пероксидированные перфторполиэфиры можно использовать в качестве инициаторов радикальной полимеризации и как агенты сшивки в полимерах, в частности фторированных полимерах. При помощи известных методов их можно превратить в инертные перфторполиэфиры (те не содержащие перекисных групп и реакционно-способных концевых групп), которые широко используются в различных областях техники, например, для тестирования в электронике, для сварки в паровой фазе и в жидкой фазе, защиты строительных материалов, в качестве смазки и т.д.

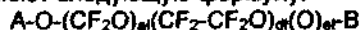
Получаемые по изобретению пероксидированные перфторполиэфиры являются также исходными веществами для функциональных перфторполиэфиров, которые полезны, например, как поверхностно-активные вещества и промежуточные продукты при получении полимеров

После удаления перекисных групп полученные пероксидированные перфторполиэфиры

можно подвергнуть процессу разложения, например, путем нагревания в присутствии каталитических количества  $\text{AlBF}_3$  или  $\text{AlF}_3$ . Этим способом можно получить продукты, имеющие относительно более низкий среднечисловой молекулярный вес, чем среднечисловой молекулярный вес исходных материалов.

В смесях полимерных молекул продукта, полученного по способу согласно изобретению, могут присутствовать молекулы, не содержащие перекисного кислорода.

Полученные согласно изобретению продукты имеют следующую формулу:



где  $a = 0 - 5000$ , преимущественно  $1 - 3000$ ,

$d = 0 - 5000$ , преимущественно  $1 - 3000$ ,

$e = 1 - 3000$ , преимущественно  $1 - 1500$ ,

$a + d = 1 - 5000$ , преимущественно  $1 - 4000$ ,

$e/a + d = 0,001 - 0,9$ , преимущественно  $0,01 - 0,5$ .

В продуктах указанной формулы значения индексов относятся к отдельным молекулам, которые присутствуют в смесях полимерных молекул. В этих смесях указанные индексы принимают средние значения, которые могут быть целыми числами или промежуточными значениями между нулем и единицей или между целым числом и следующим целым числом. Отношения между индексами относятся как к отдельным молекулам, так и к смесям полимерных молекул.

В формуле звенья (O) представляют собой атомы кислорода перекисной природы и перфторалкиленокси-группы, причем (O)-звенья распределены внутри цепи статистически.

Термин "кислородный атом перекисной природы" обозначает кислородный атом, связанный с кислородом группы  $(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{O})$  или  $(\text{CF}_2\text{O})$ , причем образуется перекисная группа  $(\text{-O-O-})$ .

Концевые группы A и B, одинаковые или различные, представляют собой следующие радикалы:  $\text{WCF}_2$ -,  $\text{WCF}_2\text{-CF}_2$ -,  $\text{-CFO}$  и  $\text{-CF}_2\text{CFO}$ , где W означает фрагмент, происходящий от инициатора(ров) и/или молекулы растворителя. Обычно W означает F, Cl или перфторалкильную или перфторалкокси-группу. Когда инициатор содержит две связи O-F, этот фрагмент может быть связан с двумя растущими полимерными молекулами, причем он внедряется в молекулярную цепь пероксидированного перфторполиэфирного продукта.

Следовательно, природа концевых групп варьируется от продукта к продукту, причем зависит от природы инициатора(ров) и растворителя, а также от условий процесса.

На молекулярный вес и структурный состав полученных продуктов могут влиять различные параметры процесса. Например, при повышении концентрации мономеров в жидкой фазе, находящейся в реакторе, можно получить продукт с повышенным молекулярным весом.

Путем уменьшения соотношения инициатор(ы)/тетрафторэтилен, как правило, можно повысить молекулярный вес продукта. При повышении соотношения тетрафторэтилен/инициатор(ы) в молекулах продукта повышается содержание групп  $(\text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{O})$ .

Способ согласно изобретению можно также проводить в сопровождении ультрафиолетового облучения обычным способом.

Способ согласно настоящему изобретению имеет следующие основные преимущества:

применение химических инициаторов вместо чувствительных и сложных фотохимических технологий,

способ является очень гибким, позволяющим получать широкий спектр продуктов с различными структурными характеристиками путем изменения параметров (условий) процесса.

Нижеприведенные примеры служат для более полной иллюстрации изобретения.

Пример 1.

В 500-миллилитровом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и трубками, достигающими нижней части реактора, поддерживают температуру  $-75^\circ\text{C}$  и конденсируют в нем 200 мл дихлордифторметана. Затем вводят поток тетрафторэтилена со скоростью 0,96 н. л/ч при барботировании через жидкий растворитель. Через 5 мин наряду с потоком тетрафторэтилена вводят смесь из 0,33 н. л/ч  $\text{CF}_3\text{OF}$ , 0,017 н. л/ч  $\text{F}_2$ , 1 н. л/ч азота и 5 н. л/ч кислорода. Общее давление в реакторе равно 1 абс. атм, парциальное давление кислорода 0,68 атм.

Через два часа подачу реагентов прекращают и растворитель и продукты реакции с температурой кипения ниже  $30^\circ\text{C}$  отгоняют в потоке безводного азота.

Получают 7,5 г сырого продукта реакции в виде бесцветного прозрачного вязкого масла.

В спектре сырого продукта, полученном методом ИКС, отсутствуют полосы в области 5,25 мкм, характерные для группы  $\text{-COF}$ . Анализ сырого продукта иодометрическим методом показал содержание активного кислорода 2,6 мас. %.  $^{19}\text{F}$ -ЯМР - анализ показал, что продукт состоит из перфторполиэфиров, содержащих перекисные группы, и соответствует общей формуле:



где A и B означают концевые группы  $\text{-CF}_3$ ,  $\text{-CF}_2\text{CF}_3$  и  $d/a = 2,28$ .

Среднечисловой молекулярный вес продукта составил 3050.

Примеры 2-15.

Используя аппаратуру и методику, описанные в примере 1, осуществляют аналогичный процесс, изменяя температуру, инициатор, а также скорости подачи кислорода и инертного газа (азот). Общее давление в реакторе всегда было равно 1 абс. атм.

Полученные результаты представлены в таблице.

В примере 3 инициатор вводили в потоке азота с примесью кислорода.

В примерах 2 и 4 инициатор вводили в смеси с кислородом и азотом.

В примерах 5 и 7 поток инициатора, разбавленного азотом, и поток кислорода вводили раздельно.

Пример 16.

Проводили процесс, используя аппаратуру, описанную в примере 1.

В реакторе поддерживали температуру  $-72^\circ\text{C}$  и конденсировали 150 мл дихлордифторметана. Затем в жидкий растворитель при барботировании вводили 2,5 н. л/ч тетрафторэтилена. Через 5 мин наряду с тетрафторэтиленом подавали одним

потоком 5,5 н. л/ч  $O_2$ , 0,4 н. л/ч  $C_2F_5OF$  и 2 н. л/ч азота. Общее давление в реакторе составляло 1 абс. атм, парциальное давление кислорода - 0,53 атм. Через два часа подачу реагентов прекращали и растворитель, а также продукты реакции, имеющие температуру кипения ниже  $30^\circ C$ , отгоняли в потоке безводного азота.

Всего было получено 27 г маслянистого продукта. Согласно результатам анализа  $^{19}F$  - ЯМР, этот продукт состоял из пероксидированных перфторполиэфирных цепей, соответствующих общей формуле



где А и В означают концевые группы  $-CF_3$ ,  $-CF_2-CF_3$  и  $-COF$   $d/a = 0,19$ .

Среднечисловой молекулярный вес составлял 1200, содержание активного кислорода 1,23%.

#### Пример 17.

В 250-миллиметровом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и охлаждаемым охлаждающей жидкостью до  $-78^\circ C$ , конденсировали 150 мл пентафторхлорэтана. Затем при поддержании внутри реактора температуры  $-72^\circ C$  в него через впускные трубки, доходящие до дна реактора, раздельно при барботировании через жидкую фазу подавали 2 н. л/ч тетрафторэтлена, 5 н. л/ч кислорода и 0,1 н. л/ч бисфтороксидфторметана, разбавленного 1 н. л/ч азота. Общее давление в реакторе было равно 1 абс. атм, парциальное давление кислорода - 0,62 атм.

Процесс проводили в течение двух часов.

В конце процесса растворитель и продукты реакции, имеющие температуру кипения ниже  $30^\circ C$ , удаляли из реактора отгонкой в токе безводного азота.

Всего было получено 15 г сырого продукта реакции в виде бесцветного прозрачного и вязкого масла.

Согласно результатам анализа  $^{19}F$  - ЯМР, продукт состоял из пероксидированных перфторполиэфирных цепей в соответствии с общей формулой:



где А и В означают перфторалкильные концевые группы, причем концевые группы  $-COF$  отсутствовали.

Отношение  $d/a$  составило 0,64.

Среднечисловой молекулярный вес составил 2000.

#### Пример 18.

Использовали 150-миллилитровый реактор,

снабженный погруженными политетрафторэтиленовыми трубками для подачи газов, термометром, магнитной мешалкой, обратным холодильником, охлаждаемым до  $-70^\circ C$ , и рубашкой для циркуляции охлаждающей жидкости. В этом реакторе конденсировали 150 мл дихлордифторметана. Затем при температуре в реакторе  $-50^\circ C$  в течение 3 часов подавали:

кислород	3,0 н. л/ч
тетрафторэтилен	1,5 н. л/ч
смесь $FCI$ /азот (1/4)	1,2 н. л/ч

Общее давление в реакторе было равно 1 абс. атм, парциальное давление кислорода - 0,53 атм.

В конце процесса растворитель выпаривали, причем оставалось 11,2 г пероксидированного перфторполиэфирного масла, йодометрический анализ которого показал содержание активного кислорода 7,3 мас. %.

#### Пример 19.

В 250-миллилитровом реакторе, снабженном погруженными трубками для подачи газов, термометром, магнитной мешалкой и рубашкой для циркуляции охлаждающей жидкости, конденсировали 140 мл дихлордифторметана.

Затем при температуре в реакторе  $-60^\circ C$  в течение 2 часов в реактор подавали:

тетрафторэтилен	1,5 н. л/ч
кислород	3,0 н. л/ч
$ClF_3$	0,15 н. л/ч
азот	4,0 н. л/ч

Общее давление в реакторе составило 1 абс. атм, парциальное давление кислорода - 0,35 атм.

В конце процесса растворитель выпаривали, причем оставалось 10 г высокопероксидированного перфторполиэфирного масла.

#### Пример 20.

Использовали аппаратуру, описанную в примере 19, конденсировали 150 мл дихлордифторметана при температуре  $-72^\circ C$ . Затем в течение одного часа и сорока пяти минут подавали:

тетрафторэтилен	1,5 н. л/ч
кислород	4,0 н. л/ч
фтор	0,1 н. л/ч
азот	3,0 н. л/ч

Общее давление в реакторе было равно 1 абс. атм, парциальное давление кислорода - 0,47 атм.

В конце процесса растворитель выпаривали, осталось 7 г высокопероксидированного перфторполиэфирного масла.