

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 43/12

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 51 493 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 51 493

⑫

Aktenzeichen: P 24 51 493.0

⑫

Anmeldetag: 30. 10. 74

⑬

Offenlegungstag: 6. 5. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Äthern

⑦①

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder: Halasz, Sigmar-Peter von, Dr., 6233 Kelkheim; Kluge, Friedhelm, Dr., 6230 Frankfurt

DT 24 51 493 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Aktenzeichen: - HOE 74/F 316

Datum: 28. Oktober 1974 - Dr.SP/sch

Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Äthern

Die Erfindung betrifft die Herstellung perfluorierter Äther, insbesondere Polyäther. Perfluorierte Polyäther weisen eine hohe thermische Beständigkeit auf, sind unbrennbar und erweisen sich auch gegenüber starken Oxidationsmitteln als chemisch stabil. Aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften - wie günstiges Viskositätsverhalten in weiten Temperaturbereichen, zum Teil hohe Siedepunkte bei gleichzeitig niedrigen Stockpunkten, geringe Oberflächenspannung, extreme dielektrische Eigenschaften und hohe Strahlungsbeständigkeit - haben perfluorierte Polyäther als Inertflüssigkeiten, Dielektrica, Wärmeaustauschmittel, Hydrauliköle und Schmiermittel, besonders in Gegenwart von stark aggressiv wirkenden Medien, zahlreiche Anwendungsgebiete gefunden. Es besteht deshalb ein besonderes Interesse an wirtschaftlichen und einfachen Verfahren zur Herstellung von Vertretern dieser Substanzklasse.

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von perfluorierten Polyäthern dienen zweckmäßigerweise die leicht erhältlichen entsprechenden perfluorierten Polyäther mit Carbonsäure- oder Carbonsäurefluorid-Endgruppen. Ein entscheidender Schritt zur Gewinnung der gewünschten chemisch inerten und thermisch stabilen Verbindungen ist die Beseitigung dieser funktionellen reaktiven Endgruppen.

Gemäß US-Patentschrift 3 342 875 werden die aus den entsprechenden Säurefluoriden von perfluorierten Polyäthern durch Hydrolyse erhaltenen Carbonsäuren in die Salze überführt und anschließend

in Gegenwart von alkalischen Medien decarboxyliert. Auf diesem Wege erhält man jedoch nur unvollständig fluorierte Endgruppen der allgemeinen Formel  $-CFR_H$  mit  $R = F$  oder  $CF_3$ .

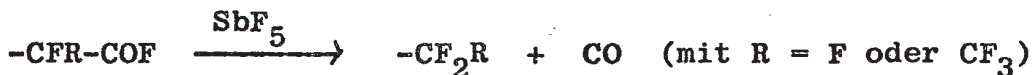
Es ist ferner bekannt Carbonsäure-Endgruppen von perfluorierten Polyäthern (US-Patent 3 242 218) mit elementarem Fluor decarboxylierend zu fluorieren. Dabei wird die Carboxylgruppe gemäß der Gleichung:



durch ein Fluoratom ersetzt.

Bei diesem Verfahren ist es erforderlich, die auf bekanntem Wege erhältlichen Säurefluoride zunächst zu verseifen und die hergestellten Carbonsäuren sorgfältig zu trocknen, bevor die Umsetzung mit Fluor vorgenommen wird. Sowohl bei der Verseifung als auch bei der Fluorierung fällt Fluorwasserstoff als Nebenprodukt an.

Man hat auch schon (US-Patent 3 555 100) das Säurefluorid - ohne vorherige Verseifung - durch Decarbonylierung in Gegenwart von Antimonpentafluorid gemäß der Gleichung:

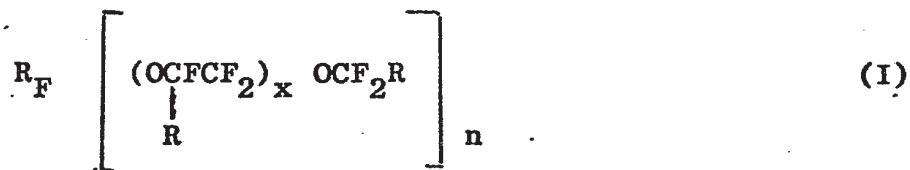


umgesetzt.

Hierbei können jedoch in einer Nebenreaktion mit Antimonpentafluorid Fragmentierungsprodukte entstehen und die Ausbeute vermindern. Die Verweilzeit der Reaktionspartner ist besonders bei höheren Temperaturen kritisch und möglichst kurz zu halten. Bei diesem Verfahren müssen nach der eigentlichen Umsetzung Antimonpentafluorid und seine in der Nebenreaktion gebildeten Folgeprodukte beseitigt werden. Dies erfordert wäßrige Aufarbeitung und bedeutet somit Zerstörung des wertvollen Antimonpentafluorid-Katalysators. Gleichzeitig ergeben sich Probleme bei der nachfolgenden Abwasseraufbereitung. Darüber hinaus muß der gewaschene perfluorierte Polyäther getrocknet werden.

Es bestand daher die Aufgabe, das Verfahren zur fluorierenden Abspaltung von Säurefluoridgruppen aus perfluorierten Verbindungen, insbesondere Perfluoräthern, zu verbessern. Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung perfluorierter Äther der allgemeinen Formel



in der

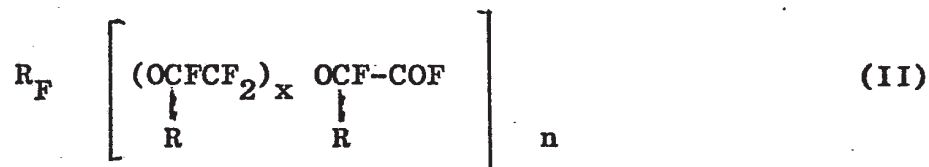
$R_F$  der Rest eines Perfluoralkans mit 1 bis 19 C-Atomen und n freien Valenzen,

n 1 oder 2,

R  $CF_3$  oder F und

x eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Carbonsäurefluorid der allgemeinen Formel



in der

$R_F$ , R, x und n die oben angegebene Bedeutung besitzen, bei Temperaturen von +50 bis +350°C in Gegenwart eines Metallkatalysators, der mindestens ein Element aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Zinn, Blei, Wismut, Cer, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Mangan, oder aus der 1., 2. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems enthält, mit elementarem Fluor umgesetzt.

Wegen ihrer physikalischen Eigenschaften sind perfluorierte Äther in denen  $5 \leq x \leq 35$  ist, besonders interessant.

Die Reaktion wird bevorzugt in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt: die Verwendung von inerten flüssigen Lösungsmitteln (Beispiel: Perfluor-3-isopropyl-2-methyl-pentan) ist zwar möglich, aber ohne Vorteil, da ihr Einsatz auch ihre an-

schließende Abtrennung erfordert. Das eingesetzte Fluor kann mit Inertgasen wie Stickstoff, Helium, Argon, Kohlendioxid oder Tetrafluormethan verdünnt oder auch in reiner unverdünnter Form verwendet werden. Die Reaktion wird vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt, um die Bildung von Fluorwasserstoff zu vermeiden.

Die Reaktion wird bei Temperaturen von +50 bis +350°C durchgeführt. Vorteilhafterweise verwendet man Temperaturen von +80 bis +250°C, insbesondere 150 bis 210°C. Die Reaktion kann - insbesondere bei niedrig siedendem Ausgangsprodukt - in der Gasphase durchgeführt werden. Man arbeitet jedoch bevorzugt in flüssiger Phase. In diesem Fall wird das Verfahren im allgemeinen nach Art üblicher Gas-Flüssig-Reaktionen durchgeführt.

So kann man in einfacher Weise die Carbonsäurefluoride der Formel II in einem Rührkolben vorlegen, einen beispielsweise pulverförmigen Metallkatalysator zugeben, auf Reaktionstemperatur erhitzen und mit gasförmigem, verdünntem oder unverdünntem Fluor umsetzen, wobei die benötigten Metallmengen 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen der Formel II, betragen.

Bevorzugt sind jedoch halbkontinuierliche und insbesondere vollkontinuierliche Ausführungsformen, vorzugsweise solche, bei denen das Verfahren im Gegenstrom durchgeführt wird.

Eine besonders einfache und daher bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man die Verbindungen der Formel II von oben in ein senkrecht stehendes, mit Metallkörpern gefülltes Rohr tropfen läßt und elementares Fluor in das untere Ende des Rohres eingast. Auf diese Weise erhält man die vorteilhafte Versuchsanordnung eines Rieselturms. Die Abmessungen des Reaktionsrohres sind für den Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht kritisch. Entscheidend ist stets eine große Oberfläche an Metallen mit katalytischer Wirkung. Bevorzugt ist eine Höhe, die mindestens das 5-, insbesondere das 10- bis 50-fache des Innendurchmessers des Rohres beträgt. Der Innendurchmesser kann je nach Durchsatz 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 500 mm betragen. Selbstverständ-

lich sind auch noch engere Rohre verwendbar. Der perfluorierte Äther wird am unteren Ende des Fluorierungsreaktors aufgefangen; die gasförmigen Bestandteile werden am oberen Ende entnommen. Damit sind die Voraussetzungen einer kontinuierlichen Fahrweise gegeben. Selbstverständlich kann der Rieselturm auch im Gleichstrom betrieben werden.

Eine andere, einfache Ausführungsform besteht darin, daß man - unter Ersatz obiger Metallkörper durch die Wandung eines Metallrohres mit katalytischer Wirksamkeit - die Verbindung der Formel II zusammen mit Fluor in ein leeres, langes Rohr im Gleichstrom einleitet und die Reaktionsprodukte am anderen Ende des Rohres entnimmt und trennt. Der Durchmesser dieses Rohres beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 mm. Das Verhältnis von Länge zu innerem Durchmesser soll mindestens 1000 : 1, vorzugsweise aber 2000 bis 10 000 : 1 sein.

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird die Dosierung des Fluorstroms in Abhängigkeit von der Zugabe des Carbonsäurefluorids geregelt. Es soll mindestens soviel Fluor eingegast werden, wie dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, d.h. äquivalente Mengen bezogen auf die Verbindungen der Formel II. Um jedoch einen gleichbleibenden vollständigen Umsatz an Carbonsäurefluorid zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, einen geringen Überschuß an Fluor, vorzugsweise von 5 - 10 %, einzuleiten. Um dadurch entstehende Abgasprobleme zu vermeiden, ist es in diesem Falle vorteilhaft, im Anschluß an das erste Reaktionsrohr ein zweites ähnliches oder gleiches zu schalten, das im Gegenstrom betrieben wird und ebenfalls mit Carbonsäurefluorid beschickt wird. Darin wird das nicht verbrauchte Fluor umgesetzt. Das in diesem zweiten Reaktionsrohr anfallende Gemisch von Verbindungen der Formeln I und II kann dann in das erste Reaktionsrohr geführt und dort vollständig umgesetzt werden.

Die Verweilzeit der Polyäther-Verbindung im Reaktor kann zwischen einigen Minuten und einigen Stunden schwanken, sie ist abhängig vom Fließ- bzw. Viskositätsverhalten der jeweils eingesetzten

leichtbeweglichen bis öligen Flüssigkeiten, von der Form der verwendeten Metallkörper, der Art des verwendeten Metalls und insbesondere von der Reaktionstemperatur. Um reine Reaktionsprodukte der Formeln I zu erhalten und damit erhebliche Trennschwierigkeiten zu vermeiden, sollte die Verweilzeit so groß sein, daß vollständiger Umsatz erreicht wird.

Da sich die bei der Fluorierung entstehenden perfluorierten Polyäther innerhalb des angewendeten Temperaturbereichs gegenüber Fluor als stabil erweisen, ist die Verweilzeit des Polyäthers im Reaktor aus dieser Sicht nicht kritisch und nach oben lediglich durch technische Erwägungen begrenzt.

Das Verfahren findet bevorzugt bei Normaldruck statt, erlaubt aber auch die Anwendung von Überdruck sowie auch von Unterdruck.

Als Material für das mit Metallkontakt zu füllende Reaktionsrohr kann jeder gegen Fluor und gegen Carbonsäurefluoride hinreichend resistente Werkstoff verwendet werden, wie Stahl, Kupfer, Platin; auch kann der Reaktor z.B. mit Polytetrafluoräthylen ausgekleidet werden. Wenn das Fluor hinreichend frei von Fluorwasserstoff ist, kann auch und mit Vorteil Glas, Quarz oder Keramik als Rohrmaterial eingesetzt werden. Als katalytisch wirksame Metalle sind an sich die Metalle der Gruppen I b bis VIII des Periodensystems verwendbar,

die bei Reaktionstemperatur keine flüchtigen oder flüssigen Fluoride bilden. Neben den katalytisch wirksamen metallischen Elementen sind auch Legierungen dieser Metalle einsetzbar, beispielsweise Kupfer-Nickel-Legierungen (Neusilber), Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronze), Kupfer-Zink-Legierungen (Messing), Silber-Kupfer-Legierungen (Silberlot), Kobalt-Chrom-Legierungen oder chromierter Stahl. Einsetzbar sind auch beschichtete Metalle wie versilbertes oder vergoldetes Kupfer oder platinierter Stahl. Quecksilber wird vorzugsweise in Form der Amalgame, z.B. Kupfer-Amalgam, eingesetzt.

Für den Verlauf des Verfahrens ist die Formgebung der Metallkörper an sich nicht kritisch; die Metalle können beispielsweise

als Späne, Kugeln, Würfel vorliegen. Bevorzugt sind aber die Formen technisch üblicher Füllkörper von Destillationsapparaturen, wie zum Beispiel Raschig-Ringe, Spiralen, Wendeln oder Sattelkörper. Die Abmessungen der Füllkörper sind an sich nicht kritisch, sofern ein hinreichender Gasdurchgang zwischen den Metallkörpern gewährleistet ist. Der Rauminhalt dieser Körper liegt im allgemeinen zwischen  $1 \text{ mm}^3$  und  $1 \text{ cm}^3$ . Bei technischen Anlagen können entsprechend größere Füllkörper verwendet werden. Für das Verhältnis von Größe dieser Füllkörper zu Durchmesser des Reaktor-Rohres gelten im übrigen die Regeln der Destillationstechnik.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit gewissen Einschränkungen auch in Abwesenheit von metallischen Körpern, z.B. an Glaswendeln, durchgeführt werden. Allerdings verläuft diese Umsetzung bei Temperaturen unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  nur unvollständig und oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  bei gleichzeitig eintretender verstärkter Fragmentierung, was zu Abtrennungsproblemen bzw. Ausbeuteverlusten führt. Durch den Einsatz von Metallkörpern kann die Reaktionstemperatur wesentlich herabgesetzt werden; dieser Effekt kann neben der katalytischen Wirkung der Metalloberfläche<sup>+)</sup> möglicherweise auf die verbesserte Abführung der Reaktionswärme durch die Metallkörper zurückgeführt werden.

<sup>+) bzw. darauf gebildeter Metallfluoride</sup>

Nicht kritisch ist auch die Art der Oberfläche, sie kann z.B. glatt, angeätzt oder porös sein.

Die erfindungsgemäßen Metalle bzw. Metallkörper können als solche eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch eine vorherige Fluorierung mit elementarem, vorzugsweise verdünntem Fluor, analog dem im Beispiel (1) geschilderten Verfahren.

Die Carbonsäurefluoride der Formeln II sind gut zugänglich und werden aus Tetrafluoräthylenepoxid oder Hexafluorpropenepoxid nach bekannten Methoden gewonnen. Wenn  $R_F$  ein Perfluoralkylrest ist, so kann man einmal die Homopolymerisate des Hexafluorpropenepoxids (mit  $R_F = \text{C}_3\text{F}_7$ ) oder des Tetrafluoräthylenepoxids (mit  $R_F = \text{C}_2\text{F}_5$ ) als Säurefluoride einsetzen (US-PS 3 250 808, 3 125 599). Man kann auch aus Perfluorcarbonsäurefluoriden mit Perfluorepoxiden höhere Perfluorpolyäther-Säurefluoride



aufbauen (DT-PS 1 234 702). Dabei sind insbesondere die Umsetzungsprodukte mit Carbonylfluorid, Trifluoracetylfluorid und Perfluorpropionylfluorid interessant, in denen also  $R_F$  für einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen steht. Zu Produkten, in denen  $R_F$  einen verzweigten Perfluoralkylrest bedeutet, gelangt man durch Umsetzung von Perfluormonoketonen, beispielsweise Hexafluoraceton, mit Perfluorepoxiden (US-PS 3 274 239). Nach den gleichen Prinzipien lassen sich auch zweiwertige Perfluoräthersäurefluoride erhalten. Aus Perfluordicarbonsäurefluoriden können mit Perfluorepoxid Polyäther-Säurefluoride<sup>+) der Formel II, in denen  $R_F$  die Gruppe  $-CF_2CF_2-$  darstellt. Wegen der leichten Zugänglichkeit von Oxalylfluorid sind diese Verbindungen besonders interessant. Analog lassen sich die höheren perfluorierten Homologen des Oxalsäurefluorids einsetzen, insbesondere solche mit bis zu 10 C-Atomen. Es wurde gefunden, daß sich verzweigte Perfluoralkylenreste der allgemeinen Formel  $-CFR'-CFR'-$ , in der  $R'$  ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, aus perfluorierten 1,2-Diketonen durch Aufbaureaktionen z.B. mit Hexafluorpropylenepoxid in Polyäther einführen lassen.</sup>

Die Umsetzung der Carbonsäurefluoride der Formel II mit Fluor führt unter Abspaltung von Carbonyldifluorid zu den entsprechenden Äthern gemäß der formalen Reaktionsgleichung:



(wobei R für F oder  $CF_3$  steht)

Die optimalen Reaktionstemperaturen hängen neben der Kettenlänge der jeweils eingesetzten Polyäther-Verbindung vor allem vom Metall der Reaktorfüllung ab. Während Silber bzw. versilbertes Kupfer bereits bei  $90^\circ - 95^\circ C$  eine vollständige Fluorierung bzw. Abspaltung der  $-COF$ -Gruppe bewirkt, sind für den vollständigen Umsatz desselben Carbonsäurefluorids in Gegenwart von Nickel ca. 170 bis  $190^\circ C$  erforderlich.

<sup>+) aufgebaut werden (US-PS 3 250 807), aus Oxalylfluorid also Säurefluoride</sup>

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß sich die Reaktion bei sehr niedrigen Temperaturen durchführen läßt, bei denen Nebenreaktionen, z.B. die thermische Abspaltung von  $\text{COF}_2$  aus der Gruppe  $-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$  unter Bildung von Perfluorvinyläthern, noch nicht zum Zuge kommen.

Die Umsätze an Carbonsäurefluoriden gemäß der erfindungsgemäßen Reaktion sind bei Einhaltung der optimalen Reaktionstemperatur und bei Wahl der geeigneten Metallfüllung quantitativ, die Ausbeuten an erhaltenen perfluorierten Polyäthern der Formeln I sind nahezu quantitativ und liegen unter Berücksichtigung der auf dem Reaktormaterial haftenden Flüssigkeitsmenge (temperatur- und viskositätsabhängiges Arbeitsvolumen) bei 90 + 99 % d. Th. bezogen auf eingesetzte (= umgesetzte) Carbonsäurefluoride.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbindungen der Formeln I fallen als wasserklare, farblose Flüssigkeiten an, deren weitere Aufarbeitung sich besonders einfach gestaltet. Da überraschenderweise der Anteil der Fragmentierungsprodukte zu vernachlässigen ist, entfällt die Notwendigkeit einer destillativen Trennung. Eine Wasserwäsche ist nicht erforderlich, es ist lediglich dafür zu sorgen, daß das Reaktionsprodukt von gelöstem Fluorgas befreit wird, was in an sich bekannter Weise, z.B. durch Evakuieren oder Durchleiten von Inertgas, geschehen kann. Verbindungen der Formel I mit hohem Molgewicht können bei Raumtemperatur auch wachsartig erstarren.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte, Fluorphosgen und tiefsiedende Fragmente, lassen sich in geeigneten Vorlagen auffangen.

Es ist überraschend, daß sich Carbonsäurefluoride, die sich von perfluorierten Äthern ableiten - ohne vorherige Verseifung bzw. ohne Verwendung des aggressiven Antimonpentafluorids bei mittleren Temperaturen in Gegenwart von Metallen in hoher Ausbeute mit Fluor umsetzen lassen.

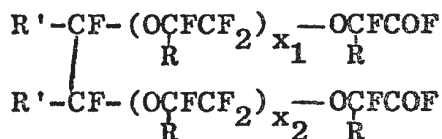
Diese Verbesserung der Herstellung der neutralen perfluorierten Äther, insbesondere von Polyäthern, deren Verwendung als funktionelle Flüssigkeiten, Schmieröle, Sperrflüssigkeiten bekannt ist, bedeutet einen erheblichen Fortschritt der Technik. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich nicht nur einheitliche Perfluoräther aus einheitlichen Perfluoräther-carbonsäurefluoriden gewinnen; man kann selbstverständlich bei Einsatz von Gemischen von Carbonsäurefluoriden der Formel II auch Gemische perfluorierter Äther der Formel I bereiten.

Falls in Formel II  $R_F$  für einen Perfluoralkylenrest steht und  $n = 2$  ist, liegt ein zweiwertiges Säurefluorid vor. Dabei brauchen beide Seitenketten der allgemeinen Formel  $-(OCRF_2)_x OCF_2-COF$  nicht identisch sein, beispielsweise kann der Index  $x$  beider Ketten verschieden groß sein wie in der Verbindung

$$\begin{array}{c} CF_2-(OC_2F_4)_2 OCF_2-COF \\ | \\ CF_2-(OC_2F_4)_3 OCF_2-COF \end{array}$$

Von besonderem Interesse sind Diäther für die gilt  $5 \leq x \leq 35$ , insbesondere solche, für die gilt  $x_1 + x_2 \leq 35$  wobei  $x_1$  und  $x_2$  die (ggfs. verschiedenen) Indizes  $x$  der beiden Polyäther-Seitenketten bedeuten.

In erfindungsgemäß einsetzbaren Säurefluoriden der Formel



kann jedes  $R'$ , unabhängig vom anderen, Fluor oder einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen. Die beiden Reste  $R'$  werden verschieden sein, wenn man von unsymmetrischen Perfluordiketonen ausgeht. Aus Perfluor- $\alpha$ -Ketocarbonsäuren sind Verbindungen zugänglich, in denen ein Rest  $R'$  Fluor ist, der andere ein Perfluoralkylrest.

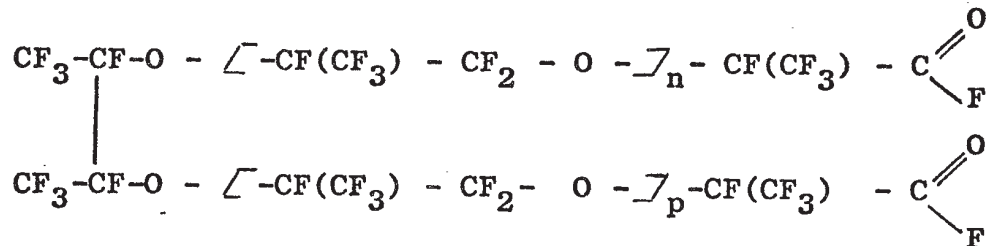
Die Versuchsanordnung zur Fluorierung von flüssigen Carbonsäurefluoriden der Formel II besteht aus einem senkrecht stehenden Kupferrohr (1) mit einer Länge von 150 cm und einem Innendurchmesser von 5,3 cm. Das Rohr ist mit versilberten Kupferspänen (2) gefüllt (Länge 20 bis 40 mm, Breite 4 bis 6 mm, Dicke 0,3 bis 0,6 mm) und am unteren Ende mit einem Sieb (13) verschlossen. Das Rohr wird mit einem Heizmantel (14) beheizt. Die Temperatur im Rohrinne wird durch die Thermoelemente (15) gemessen. Am Kopf des Rohres befinden sich ein mit dem Carbonsäurefluorid gefüllter Tropftrichter (3) und ein Gasableitungsrohr (4), das zu einem auf Raumtemperatur befindlichen Abscheider (5) für flüssige Spaltprodukte (Mittelsieder) führt; es schließt sich eine mit flüssigem Stickstoff (11) gekühlte Glasfalle (6) zum Auffangen der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte (Tiefsieder) an. Nicht kondensierte Gasanteile gehen in den Abzug (16). Am unteren Ende des Kupferrohres (1) ist über ein T-Stück (12) ein Glaskolben (7) angebracht, in dem die hochsiedenden perfluorierten Polyäther der Formel I als wasserklare, farblose Flüssigkeiten aufgefangen werden (Hochsieder). In den seitlichen Zweig des T-Stücks (12) mündet eine Kupferrohrleitung (8), durch die verdünntes oder unverdünntes Fluor in die Apparatur eingeleitet werden kann.

Elementares Fluor ( $F_2$ ) wird einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen, mit einem zuvor geeichten Differenzdruck-Strömungsmesser (9) gemessen und nach Verdünnen mit Helium (He) oder einem anderen Inertgas in den Reaktor geleitet. Vor dem Fluor-Strömungsmesser ist ein gleichzeitig als Sicherheitsventil dienendes Steigrohrmanometer (10) zur Beobachtung des sich einstellenden Staudrucks angebracht. Die Stauungsmesser sind mit dem perfluorierten Polyäther gefüllt, die Schliffverbindungen werden mit Voltalef<sup>®</sup>-Fett, Graisse 90, der Fa. Ugine Kuhlmann (Oligomere von Polytrifluorchloräthylen) gedichtet.

Das mit versilberten Kupferspänen gefüllte Reaktionsrohr (1) wird innerhalb von 2 Stunden auf eine Temperatur von 200 bis 205 °C gebracht, während gleichzeitig ein Gasgemisch, bestehend aus Fluor und Helium, durch das Rohr geleitet wird, zunächst

./.

im Verhältnis von  $F_2$ :He wie 1:4, anschließend bei steigendem Fluorgehalt bis zu einem Verhältnis von  $F_2$ :He wie 3:1. Die Oberfläche der Metallspäne wird dabei matt und weißlich. Anschließend werden bei derselben Reaktortemperatur im Laufe von 19,5 Stunden insgesamt 439,5 g (ca. 0,14 Mol) Dicarbonsäurefluorid der Zusammensetzung (III)



mit einer Geschwindigkeit von ca. 12 ml/h zugetropft. Gleichzeitig wird ein Fluorstrom mit einer Geschwindigkeit von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Helium - durchgeleitet. Nach Versuchsende und vollständigem Abtropfen des Oels in die Vorlage werden folgende Reaktionsprodukte ausgewogen:

- |    |                                     |                      |
|----|-------------------------------------|----------------------|
| 1. | als Tiefsieder in der Glasfalle (6) | 22,1 g (ohne $F_2$ ) |
| 2. | als Mittelsieder im Abscheider (5)  | 2,5 g                |
| 3. | als Hochsieder in der Vorlage (7)   | 417,3 g              |

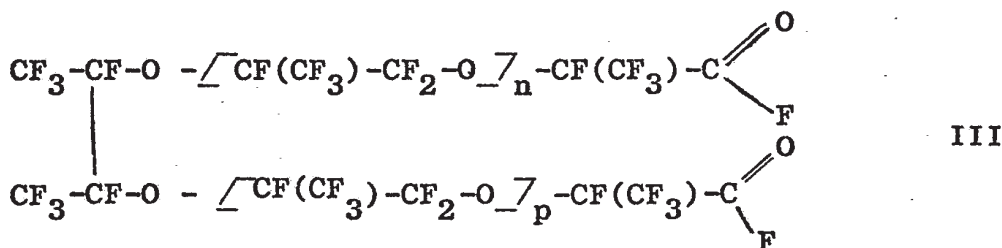
Die Tiefsieder bestehen nach Aufnahme von IR-Spektren überwiegend aus Carbonyldifluorid ( $\text{COF}_2$ ). Die übrigen Tiefsieder sowie die Mittelsieder setzen sich aus kurzkettigen Perfluoräther-Bruchstücken zusammen. Die erhaltenen Hochsieder werden zunächst im Vakuum vom gelösten Fluor befreit. Aufgrund von  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektren enthalten die Hochsieder keine Carbonsäurefluorid-Gruppen mehr; auch nach einer probeweise durchgeführten Behandlung mit Wasser (Verseifung) bzw. mit Methanol (Veresterung) können im hochsiedenden Anteil keine Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester nachgewiesen werden. Der Umsatz an eingesetzten Dicarbonsäurefluoriden ist demnach quantitativ. Eine zusätzlich durchgeführte Vakuumdestillation der Hochsieder ergibt (bei einem Vorlauf von 11 g) als Hauptfraktion im Temperaturbereich von 185 bis 280 °C bei 0,4 bis 0,5 Torr 405 g Perfluorpolyätheröl. Die Ausbeute an erhaltenem hochsiedendem Perfluorpolyätheröl beträgt somit 93,8 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte Dicarbonsäurefluorid.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 eingesetzte Carbonsäurefluorid der Formel III wurde auf folgendem Wege hergestellt:

In 150 ml absolutem Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) werden 20 g gepulvertes und getrocknetes Cäsiumfluorid suspendiert. Unter Kühlung werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  30 g Hexafluordiacetyl zugegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  ist das CsF praktisch vollkommen unter Bildung einer Additionsverbindung mit dem Hexafluordiacetyl verschwunden. Anschließend werden im Verlauf von 16 Stunden bei  $-30$  bis  $-35^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 1060 g eines aus 70 % Hexafluorpropenepoxid und 30 % Hexafluorpropen bestehenden Gasgemisches eingeleitet. Danach werden durch langsame Temperaturerhöhung das nicht verbrauchte Hexafluorpropen und etwas Hexafluorpropenepoxid abgegast und die dann verbleibende untere Phase des aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Gemisches abgetrennt. Ausbeute 956 g.

Durch Destillation werden nach Abnahme der zwischen  $50^{\circ}\text{C}$  (bei 760 Torr) und  $200^{\circ}\text{C}$  (bei 0,5 Torr) siedenden Vorläufe als Hauptlauf 508 g einer im Bereich von  $200$  bis  $290^{\circ}\text{C}$  bei 0,5 Torr siedenden öligen Flüssigkeit erhalten. Wie sich aus der Elementaranalyse, Molekulargewichts- und Endgruppenbestimmung sowie aus den IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ergibt, hat das erhaltene Dicarbonsäurefluorid die folgende chemische Struktur:



mit  $n+p = 13$  bis  $19$  und einem mittleren Molgewicht von ca. 3200.

./.

Beispiel 3

In der gleichen Versuchsanordnung wie in Beispiel 1 wird das mit dem gleichen Katalysator gefüllte Reaktionsrohr auf eine Temperatur von 160 bis 170 °C gebracht. Im Laufe von 48 Stunden werden bei einer Rate von ca. 5 ml/h insgesamt 422 g (ca. 0,21 Mol) Dicarbonsäurefluorid zugetropft, das die chemische Struktur III aufweist und auf analogem Wege hergestellt wurde, jedoch im Unterschied zu dem in Beispiel 1 verwendeten Dicarbonsäurefluorid im Bereich von 125 bis 200 °C bei 0,3 Torr siedet, ein mittleres Molekulargewicht von 2000 hat und einer Zusammensetzung von  $n + p = 5$  bis 13 entspricht.

Während des Zutropfens wird ein Fluorstrom mit einer Rate von 0,5 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - vom unteren Ende des Reaktors her entgegengeleitet.

Nach Versuchsende und vollständigem Abtropfen des Öls werden folgende Reaktionsprodukte ermittelt:

- |                     |         |
|---------------------|---------|
| 1. als Tiefsieder   | 29,4 g  |
| 2. als Mittelsieder | 7,0 g   |
| 3. als Hochsieder   | 381,5 g |

Aufgrund von <sup>19</sup>F-NMR- und IR-Spektren sowie von Versuchen zur Verseifung und Veresterung erwiesen sich die hochsiedenden Perfluorpolyäther als vollständig frei von Carbonsäurefluoridgruppen. Eine zusätzlich durchgeführte Destillation ergibt eine im Bereich von 110 bis 190 °C (bei 0,3 Torr) siedende Fraktion von 376 g. Die Ausbeute beträgt somit 91,7 % d. Th., bezogen auf eingesetztes Dicarbonsäurefluorid.

Beispiel 4:

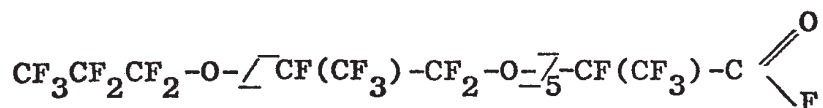
Analog Beispiel 3 wird das Reaktionsrohr (1) auf 90 bis 95 °C geheizt. Im Laufe von 15,5 Stunden werden bei einer Rate von ca. 3 ml/h insgesamt 88 g (ca. 0,044 Mol) Dicarbonsäurefluorid zugetropft, dessen Zusammensetzung dem im Beispiel 3 verwendeten Dicarbonsäurefluorid entspricht. Gleichzeitig wird ein unverdünnter Fluorstrom mit einer Rate von 0,4 l/h in den Reaktor geleitet.

./.

Nach Versuchsende und vollständigem Abtropfen des Öls erhält man im Abscheider 0,5 g als Mittelsieder und in der Vorlage 83,6 g als Hochsieder, in denen keine Carbonsäurefluorid-Gruppen nachgewiesen werden können. Der Umsatz an eingesetztem Dicarbonsäurefluorid ist quantitativ.

#### Beispiel 5:

Es wird eine dem Beispiel 1 analoge Versuchsanordnung verwendet, die jedoch nicht aus Kupfer besteht, sondern aus einer konventionellen Normschliff-DURAN<sup>®</sup>-Glasapparatur, deren beheizbares, mit den versilberten Kupferspänen gefülltes Glasreaktorrohr eine Länge von 70 cm und einen Innendurchmesser von 2,5 cm aufweist. Die Versuchsdurchführung erfolgt wie im Beispiel 1. Bei einer Reaktortemperatur von 150 bis 155 °C werden im Laufe von 22,5 Stunden insgesamt 125 g (0,108 Mol) Monocarbonsäurefluorid der Formel



zugetropft, das im Bereich von 55 bis 67 °C bei 0,3 Torr siedet. Gleichzeitig wird ein Fluorstrom mit einer Rate von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - eingeleitet.

Nach Versuchsende haben sich in der Vorlage 112,3 g Perfluorpolyäther der Formel



gesammelt. Im erhaltenen Produkt waren Carbonsäurefluoridgruppen nicht nachweisbar.

#### Beispiel 6

In der Versuchsanordnung aus Beispiel 5 ist das Glasrohr anstelle von versilberten Kupferspänen mit Nickel-Spänen gefüllt. Bei einer Reaktortemperatur von 185 - 190 °C werden im Laufe von 22 Stunden insgesamt 89,6 g (0,045 Mol) Dicarbonsäurefluorid einer Zusammensetzung wie in Beispiel 3 zugetropft, während gleichzeitig ein Fluorstrom von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - eingeleitet wird. In der Vorlage haben sich nach Versuchsende und nach

./.



vollständigem Abtropfen des Öls 85 g Perfluorpolyätheröl gesammelt, das keine Carbonsäurefluoridgruppen mehr enthält. Der Umsatz an eingesetztem Dicarbonsäurefluorid ist quantitativ. Nach der Umsetzung zeigen die Nickelspäne keine sichtbare Veränderung.

#### Beispiel 7

In der Versuchsanordnung aus Beispiel 5 wird die Füllung des Reaktionsrohres durch Stahlwendeln (Zusammensetzung 18 % Cr, 8 % Ni, 74 % Fe) ersetzt. Im Laufe von 8 Stunden werden bei einer Reaktortemperatur von 160 bis 170 °C insgesamt 40,3 g (0,02 Mol) Dicarbonsäurefluorid des Beispiels 3 zugetropft, während gleichzeitig ein Fluorstrom von 0,8 l/h - verdünnt mit 0,3 l/h Stickstoff - eingeleitet wird.

Nach Versuchsende haben sich in der Vorlage 34,8 g Perfluorpolyätheröl gesammelt, das keine COF-Gruppen mehr enthält.

#### Beispiel 8

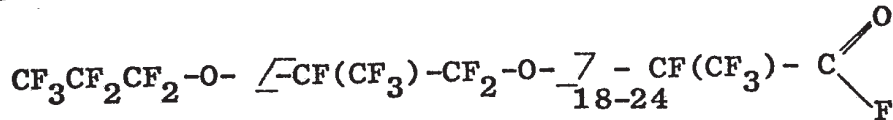
In der Versuchsanordnung gemäß Beispiel 1 wird das mit versilberten Kupferspänen gefüllte Reaktionsrohr auf eine Temperatur von 210 bis 215 °C gebracht. Im Laufe von 8 Stunden werden bei einer Rate von ca. 10 ml/h insgesamt 156,0 g Dicarbonsäurefluorid der chemischen Struktur III zugetropft. Dieses wurde analog Beispiel 2 dargestellt und aus gesammelten Destillationsdrückständen isoliert. Im Unterschied zu dem in Beispiel 1 verwendeten Dicarbonsäurefluorid siedet das in Beispiel 8 eingesetzte im Bereich von 280 bis 345 °C bei 0,02 bis 0,04 Torr, hat ein mittleres Molekulargewicht von ca. 5000 und entspricht einer Zusammensetzung von  $n+p = 24$  bis 30. Während des Zutropfens wird ein Fluorstrom mit einer Rate von 0,5 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - vom unteren Ende des Reaktors her entgegengeleitet.

Nach Versuchsende und fast vollständigem Abtropfen des hochviskosen Öls werden 122,4 g Hochsieder (in der Vorlage) und 5,8 g Mittelsieder (im Abscheider) erhalten. Aufgrund von  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektren erwiesen sich die Hochsieder als vollständig frei von Carbonsäurefluoridgruppen.

./.

Beispiel 9

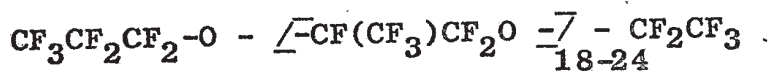
Der Versuch wird in der gleichen Anordnung und mit dem gleichen Katalysator wie in Beispiel 1 durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 190 bis 200 °C werden im Laufe von 7,5 Stunden insgesamt 240,0 g Monocarbonsäurefluorid der Formel



zutropft.

Das Säurefluorid hat einen Siedepunkt von 245 bis 305 °C bei 0,4 Torr. Gleichzeitig wird ein Fluorstrom mit einer Rate von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - eingeleitet.

Nach Versuchsende haben sich in der Vorlage 223,6 g Perfluorpolyäther der Formel



gesammelt. Carbonsäurefluoridgruppen sind im Produkt nicht mehr nachweisbar. Eine anschließend durchgeführte Destillation ergibt eine Hauptfraktion, die 195,1 g wiegt und im Bereich von 230 bis 300 °C bei 0,4 Torr siedet.

Beispiel 10

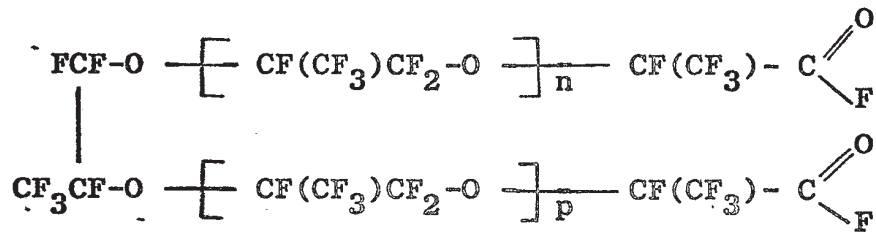
In der Versuchsanordnung aus Beispiel 5 wird die Füllung des Reaktionsrohres durch Glaswendeln ersetzt. Im Laufe von 6,5 Stunden werden bei einer Reaktortemperatur von 202 bis 208 °C insgesamt 69,5 g des Dicarbonsäurefluorids von Beispiel 3 zutropft, während gleichzeitig ein Fluorstrom von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - eingeleitet wird.

Nach Versuchsende erhält man in der Vorlage 41,3 g Flüssigkeit, die noch Carbonsäurefluoridgruppen enthält; umgerechnet auf Dicarbonsäurefluoride beträgt der nicht umgesetzte Anteil 6 Gew.%. Als Tiefsieder und Mittelsieder werden insgesamt 23,9 g aufgefangen.

./.

Beispiel 11

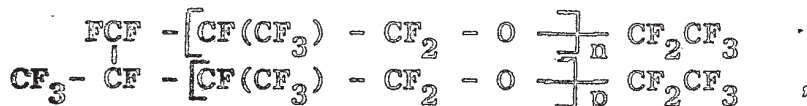
In der Versuchsanordnung gemäß Beispiel 1 wird das mit dem gleichen Katalysator - versilberte Kupferspäne - gefüllte Reaktionsrohr auf eine Temperatur von 170 bis 180 °C gebracht. Bei einem Fluorstrom mit einer Rate von 0,6 l/h - verdünnt mit 0,2 l/h Stickstoff - werden im Laufe von 6 Stunden insgesamt 126 g Dicarbonsäurefluorid zugetropft, das die folgende Struktur aufweist:



Dieses Dicarbonsäurefluorid erhält man analog den Verbindungen vom Typ III, wenn man anstelle von Hexafluordiacetyl (30 g) in Beispiel 2 Perfluorbenztraubensäurefluorid  $\text{CF}_3\text{COCOF}$  (22,3 g) einsetzt. Die nachfolgende Polymerisierungsreaktion mit Hexafluorpropenepoxid und die Aufarbeitung des Dicarbonsäurefluorid erfolgt wie in Beispiel 2.

Für die Fluorierungsreaktion wird eine im Bereich von 100 bis 115 °C bei 0,3 Torr siedende Fraktion der erhaltenen Dicarbonsäurefluoride verwendet; die Summe der Indices  $n+p$  beträgt 8 bis 10 und das mittlere Molekulargewicht liegt bei ca. 2000.

Nach Durchführung der Fluorierungsreaktion und dem vollständigen Abtropfen des Öls werden in der Vorlage als Hochsieder 112,5 g Perfluorpolyäther gesammelt, der keine Carbonsäurefluoridgruppen mehr enthält. Der Umsatz an eingesetztem Dicarbonsäurefluorid ist quantitativ. Das erhaltene Produkt besitzt die Formel



in der  $n+p$  8 bis 10 beträgt.

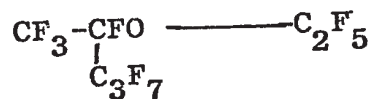
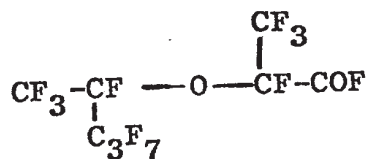
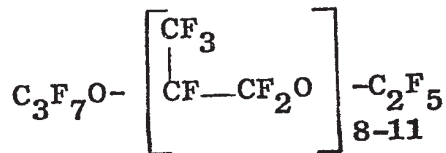
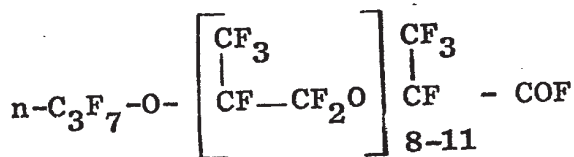
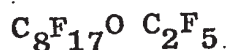
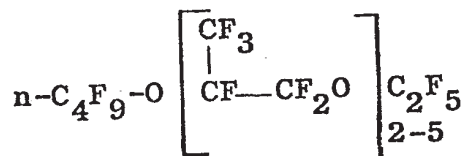
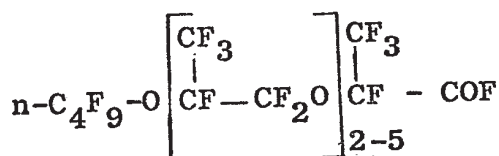
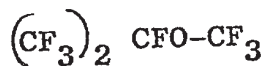
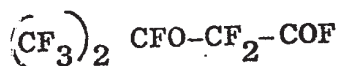
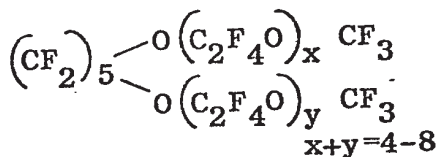
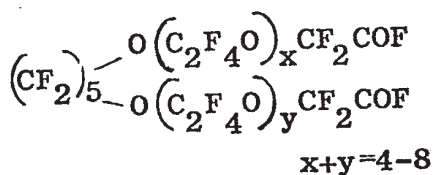
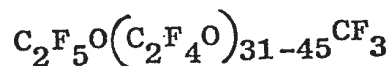
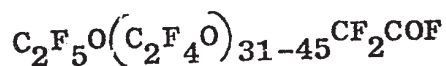
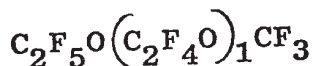
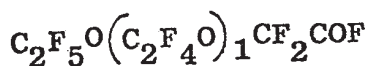
./.

Beispiel 12

In ähnlicher Weise lassen sich die folgenden Säurefluoride nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umsetzen.

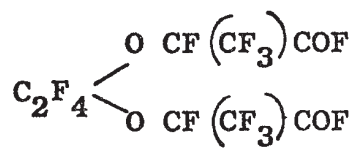
eingesetztes Produkt

erhaltenes Produkt

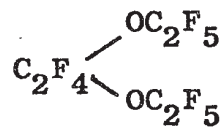


./.

eingesetztes Produkt

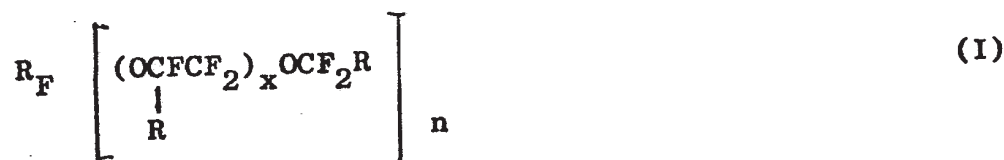


erhaltenes Produkt



PATENTANSPRÜCHE:

- 1) Verfahren zur Herstellung perfluorierter Äther der allgemeinen Formel



in der

$R_F$  der Rest eines Perfluoralkans mit 1 bis 19 C-Atomen und n freien Valenzen,

n 1 oder 2,

R  $\text{CF}_3$  oder F und

x eine ganze Zahl von 0 bis 50

ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurefluorid der allgemeinen Formel



in der

$R_F$ , R, x und n die oben angegebene Bedeutung besitzen, bei Temperaturen von +50 bis +350°C in Gegenwart eines Metallkatalysators, der mindestens ein Element aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Zinn, Blei, Wismut, Cer, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Mangan oder aus der 1., 2. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems enthält, mit elementarem Fluor umgesetzt.

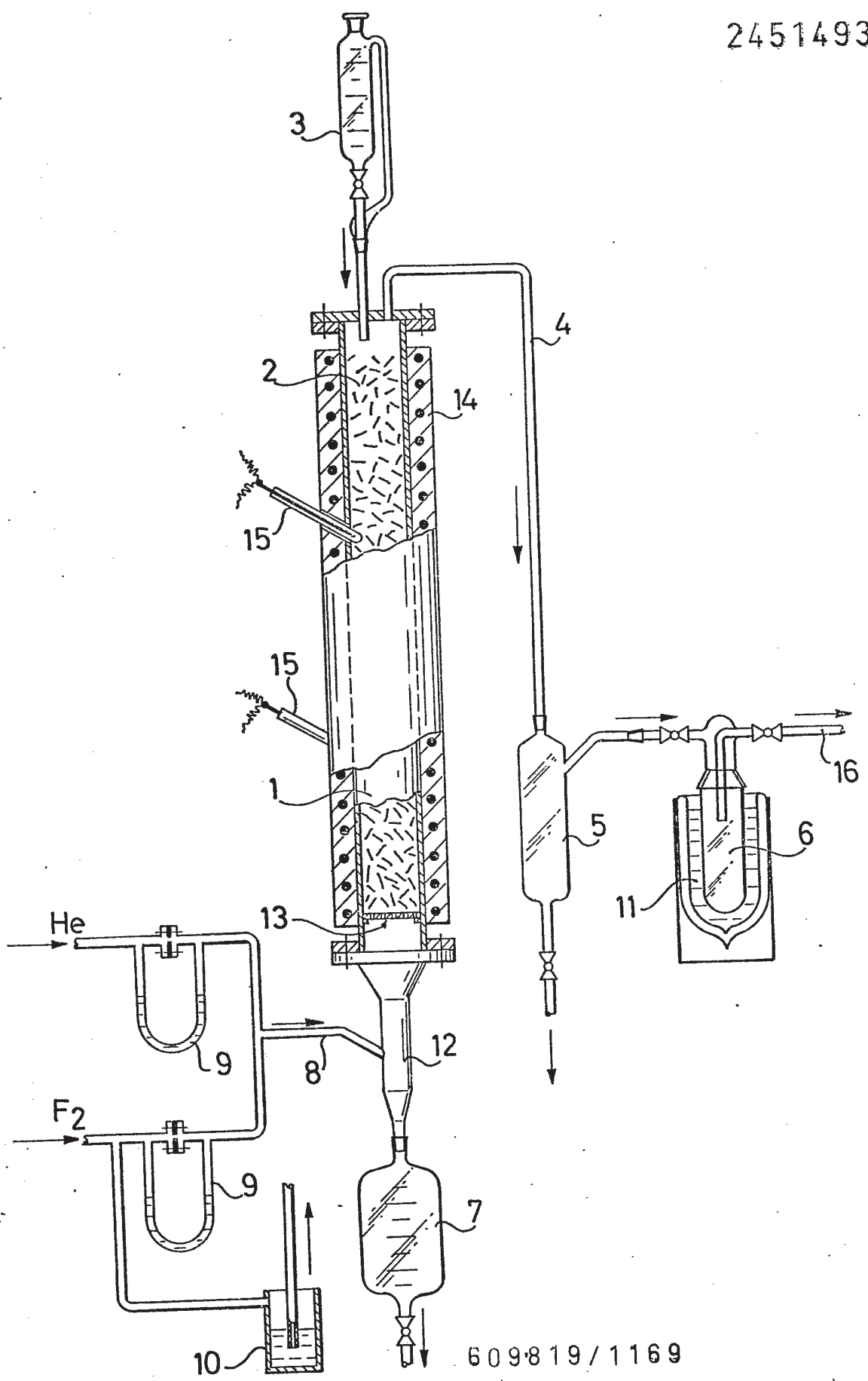
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, wobei  $5 \leq x \leq 35$  ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei  $R_F$  ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und  $n = 1$  ist.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, wobei  $R_F$  ein Perfluoralkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen und  $n = 2$  ist.

609819/1169

ORIGINAL INSPECTED

- 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_F$  ein Perfluoralkylenrest der Formel  $R'-CF-CF-R''$  ist, in der  $R'$  und  $R''$  unabhängig voneinander Fluor oder einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.
- 6) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_F$  ein Perfluoralkylenrest der Formel  $-CF_2-R''-CF_2-$  ist, in der  $R''$  einen Perfluoralkylenrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine direkte Bindung darstellt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei +80 bis +250°C arbeitet.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei +150 bis + 210°C arbeitet.
- 9) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metallkatalysator verwendet, der Silber enthält.

609819/1169



609819/1169