

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②①

**N° 80 17671**

---

⑤④ Procédé de production de fluorure d' $\omega$ -iodacycle contenant un groupe  $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}$ , par mise en œuvre de tétrafluoroéthylène.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 59/135, 51/58.

②② Date de dépôt..... 11 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 14 août 1979, n° 102749/1979.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

---

⑦① Déposant : ASAHI GLASS COMPANY LTD., société de droit japonais, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Seiji Munekata, Masaaki Yamabe, Isamu Kaneko et Yukio Jitsugiri.

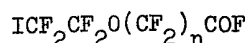
⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Malémont,  
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

---

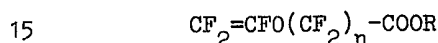
La présente invention concerne un procédé de production de fluorure d' $\omega$ -iodacyle et plus particulièrement, un procédé nouveau de production d'un fluorure d' $\omega$ -iodacyle ayant un groupe  $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  qui est convertible en un groupe éther perfluorovinyle ( $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ ) par une réaction de désiodofluoration.

Le fluorure d' $\omega$ -iodacyle de formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier de 1 à 8, qu'on obtient par le procédé selon l'invention, est un composé d'une très grande valeur à titre d'intermédiaire convertible en divers composés fluorés utiles par utilisation de la réactivité des groupes terminaux  $-\text{I}$  et  $-\text{COF}$ .

Par exemple on peut convertir ce composé en un éther perfluorovinyle ayant un groupe ester, de formule :

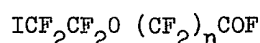


dans laquelle  $n$  est tel que défini plus haut et R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ , par une réaction de désiodofluoration et une estérification. L'éther vinylique résultant est utile comme source principale pour polymères ayant un groupe ester dans la chaîne latérale.

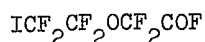
On peut utiliser le fluorure d' $\omega$ -iodacyle comme télogène avec un oxyde de perfluoralcène ou une oléfine fluorée en qualité de taxogène lors d'une télomérisation, ou on peut l'utiliser dans une réaction de désiodocouplage comme source pour la production des liquides inertes utiles comme huiles fonctionnelles et huiles isolantes dotées d'une résistance élevée à la chaleur et d'une haute résistance aux produits chimiques.

En ce qui concerne le procédé de production de fluorure d' $\omega$ -iodacyle ayant un groupe terminal  $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ , on a proposé de faire réagir le fluorure de difluoriodoacétylène comme matière de départ avec de l'oxyde de tétrafluoroéthylène (voir brevet britannique n° 1 038 190).

Ce procédé connu n'est pas applicable à la production d'un composé de formule :



( $n$  étant égal ou supérieur à 2), composé faisant partie de ceux visés par la présente demande. Dans le procédé de production de perfluoro(fluorure de 3-oxa-5-iodopentanoyle) répondant à la formule :



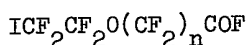
à titre de composé visé par la présente demande ( $n = 1$ ), on doit utiliser comme matière de départ de fluorure de difluoriodoacétylène ayant un atome d'iode.

En conséquence, il n'est pas facile d'exécuter la réaction d'une façon uniforme lors de l'addition d'oxyde de tétrafluoroéthylène et il est impossible d'empêcher la formation de sous-produits contenant des nombres différents de moles de produits d'addition de l'oxyde de tétrafluoroéthylène. Cette technique n'est donc pas appropriée pour des opérations à l'échelle industrielle.

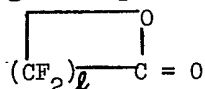
La Demanderesse a effectué des études pour surmonter les inconvénients indiqués et elle a constaté qu'on peut obtenir avec un rendement élevé le fluorure d' $\omega$ -iodacycle, à titre de composé recherché, par une réaction spéciale d'une perfluorolactone particulière et/ou d'un fluorure de perfluorodiacyle, particulier.

La présente invention a donc pour objet un procédé de production de fluorure d' $\omega$ -iodacycle de haute pureté et avec un rendement élevé.

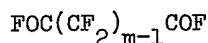
Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de production de fluorure d' $\omega$ -iodacycle répondant à la formule :



dans laquelle  $n$  a la même signification que les symboles  $l$  et/ou  $m$  ci-après, consistant à faire réagir une perfluorolactone de formule :



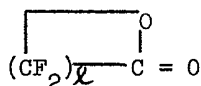
dans laquelle  $l$  est un nombre entier de 2 à 4 et/ou un fluorure de perfluorodiacyle de formule :



dans laquelle  $m$  est un nombre entier de 1 à 8, en qualité de matière de départ, avec un tétrafluoroéthylène selon une réaction d'addition en présence d'une source d'anion fluor et d'une source d'iode au sein d'un solvant polaire aprotique.

Il est important d'utiliser la perfluorolactone particulière et/ou le fluorure de perfluorodiacyle particulier indiqués comme matières de départ.

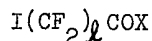
Les perfluorolactones utilisées dans le procédé selon l'invention sont les composés de formule :



dans laquelle  $l$  est un nombre entier de 2 à 4.

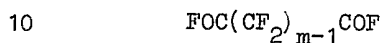
On peut préparer ces perfluorolactones par un procédé consistant à faire réagir un  $\alpha, \omega$ -diiodoperfluoroalcane en  $\text{C}_3\text{--C}_5$  avec un acide oxydant tel que l'acide sulfurique fumant (demande de brevet japonais publiée et non examinée 23020/1977) ou par un procédé consistant à faire réagir un composé

fluoré de formule :



5 dans laquelle  $l$  est tel que défini plus haut, X représente un atome d'halogène ou un radical -OR ou -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, avec un acide oxydant tel que l'acide sulfurique fumant (demande de brevet japonais publiée et non examinée 39665/1977).

Les fluorures de perfluorodiacyle utilisés selon l'invention sont des composés de formule :



dans laquelle  $m$  est un nombre entier de 1 à 8.

On peut préparer ces fluorures de diacycle selon un procédé consistant à faire réagir un  $\alpha, \omega$ -diiodoperfluoralcane de formule :



avec un acide oxydant (demande de brevet japonais publiée et non examinée 23020/1977) ou un procédé de fluoration d'un halogénure diacyclique du type hydrocarboné correspondant par électrolyse.

20 En raison de l'abondance et de l'efficacité des produits, il est préférable d'employer une perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et/ou un fluorure de perfluorosuccinyle ou le difluorure d'oxalyle comme matière de départ.

25 Dans le procédé selon l'invention, il est préférable d'effectuer la réaction d'addition dans un milieu sensiblement anhydre. Si l'eau est présente dans la réaction, il se produit une hydrolyse du groupe -COF à titre de réaction secondaire ce qui réduit le rendement en fluorure d'acycle (composé recherché).

30 Dans le procédé selon l'invention, il est important d'effectuer la réaction d'addition dans un solvant aprotique polaire. Dans un solvant protique, une réaction d'extraction d'hydrogène est provoquée et abaisse le rendement en fluorure d' $\omega$ -iodacycle. Dans un solvant non polaire, un anion fluor n'est pas séparé d'une source d'anion fluor pour empêcher la réaction.

35 Les solvants qui conviennent sont notamment le sulfolane, le diglyme, le tétraglyme, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le dioxanne et le benzonitrile. On utilise le solvant en une proportion de 5 à 50 fois et de préférence, de 3 à 10 fois le poids de la matière de départ.

Les sources d'anions fluor qu'on utilise selon l'invention sont notamment les fluorures de métaux alcalins, d'ammonium et d'argent. Par suite de la réactivité et de l'abondance sur le marché, on préfère l'utilisation d'un fluorure de métal alcalin tel que le fluorure de potassium. Quand on

utilise un fluorure d'oxalyle comme matière de départ, on peut assurer un rendement élevé en composé recherché si l'on emploie une combinaison d'un fluorure de métal alcalin et de fluorure d'argent. Dans un tel cas, il est préférable d'incorporer un éther-couronne tel que 18-couronne-6 le dicyclohexyl-  
5 18-couronne-6 et le dibenzo-18-couronne-6 pour obtenir une augmentation du rendement. De préférence, on utilise la source d'anion fluor dans un rapport molaire de 0,2 à 5 par rapport à la matière de départ.

Les sources d'iode qu'on utilise selon l'invention sont de préférence l'iode ou un halogénure d'iode tel que le chlorure ou le bromure d'iode.

10 On utilise la source d'iode dans un rapport molaire de 0,2 à 5 par rapport à la matière de départ.

La réaction d'addition dans le procédé selon l'invention n'est pas critique et on peut l'effectuer dans des conditions variées et selon divers protocoles opératoires. Il est préférable de choisir les conditions opti-  
15 males pour la réaction selon les types de matières de départ et la nature du produit recherché.

La température de réaction est en général comprise entre -20 et + 150°C et de préférence entre 0 et 100°C, pour assurer une réaction uniforme.

La pression de charge de tétrafluoroéthylène dans le système est  
20 avantageusement une pression manométrique de 0 à 20 bars.

La source d'anion fluor, le solvant, la matière de départ, la source d'iode et le tétrafluoroéthylène sont introduits dans cet ordre avec agitation intime au cours de chaque stade, pour obtenir ainsi un rendement élevé.

La durée de la réaction est normalement d'environ 5 à 50 et de pré-  
25 férence, d'environ 8 à 20 heures.

On peut réaliser la récupération du produit recherché à partir du mélange de réaction par un procédé usuel. Cette opération de récupération est de préférence réalisée par une distillation simple suivie d'une distillation fine.

30 Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

#### Exemple 1

Dans un autoclave d'une capacité de 200 ml revêtu d'un alliage  
35 d'Hastelloy préalablement séché, on charge 9,0 g de fluorure de potassium séché à 450°C pendant 5 heures et on établit le vide, puis on introduit sous pression réduite 100 g de diglyme séché à l'aide d'un tamis moléculaire et on agite le mélange à température ambiante pendant une heure. On charge ensuite 29,6 g de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et on agite le mélange pendant

environ 8 heures à température ambiante, puis on rompt le vide par l'introduction d'un courant d'azote gazeux et on introduit 78,5 g d'iode solide. On refroidit le réacteur à  $-30^{\circ}\text{C}$  et on rétablit un vide.

On élève la température de réacteur à la valeur ambiante, on agite le mélange pendant une heure et on introduit du tétrafluoroéthylène dans le réacteur par une gaine raccordée au réacteur. On introduit en outre du tétrafluoroéthylène dans le réacteur de façon à maintenir la pression manométrique entre 0 et 2 bars et on agite le mélange en permanence pendant 15 heures à température ambiante pour effectuer la réaction d'addition. Pendant la réaction, on introduit 19,9 g de tétrafluoroéthylène.

Par chromatographie gazeuse et par l'analyse du spectre RMN- $^{19}\text{F}$  on confirme que le mélange de réaction contient 46,1 g de perfluoro (fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle) qui est le composé recherché ainsi que 1,2 g de 1,4-bis(2-iodotétrafluoréthoxy) perfluorobutane ( $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ ) $_2$  et 0,6 g de 1,2-diiodoperfluoréthane ( $\text{ICF}_2\text{CF}_2$ ), à titre de sous-produits.

On distille simplement le mélange de réaction pour séparer une fraction contenant la majeure partie du produit recherché à partir de la majeure partie du solvant et de l'iode n'ayant pas réagi et ensuite on distille finement le produit recherché et on obtient 42,0 g de perfluoro (fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle) ayant une pureté de 99 %.

Le perfluoro (fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle) résultant est un liquide transparent ayant un point d'ébullition de  $50^{\circ}\text{C}$  sous 80 mm de mercure. On identifie le produit par les données ci-après :

Analyse élémentaire :  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{O}_2\text{I}$

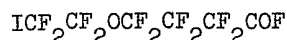
	C	F	I
Trouvé (%)	16,42	47,91	28,94
Calculé (%)	16,38	47,50	28,84

Spectre IR :

L'absorption du groupe  $-\text{COF}$  est observée à  $1880\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre RMN- $^{19}\text{F}$

(a) (b) (c) (d) (e) (f)



Déplacements chimiques du noyau  $^{19}\text{F}$  (par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  : solvant  $\text{CDCl}_3$ ) :

- (a) - 65,4 ppm ;
- (b) - 83,9 ppm ;
- (c) - 85,8 ppm ;
- (d) -127,0 ppm ;
- 5 (e) -118,9 ppm ;
- (f) + 24,7 ppm.

Exemple 2

Par le même procédé que dans l'exemple 1, on effectue une réaction d'addition et pour cela on charge 71,8 g de fluorure de potassium, 66,3 g de diglyme, 194,3 g de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et 524 g d'iode dans un auto-clave d'une capacité de 1,5 litre en acier inoxydable et on introduit 118,0 g de tétrafluoroéthylène sous une pression manométrique de 3 à 5 bars et à une température de réaction de 0°C.

On obtient ainsi 333 g de perfluoro(fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle), 15,7 g de 1,4-bis (2-iodotétrafluoroéthoxy) perfluorobutane et 30,4 g de 1,2-diiodoperfluoréthane.

Exemple 3

Par le même procédé que dans l'exemple 1 on effectue une réaction d'addition et pour cela on charge 13,5 g de fluorure de potassium, 100 g de diglyme, 30,7 g de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et 78,5 g d'iode et on introduit 18,2 g de tétrafluoroéthylène sous une pression manométrique de 3 à 5 bars et à une température de réaction de 0°C. On obtient ainsi 41,0 g de perfluoro(fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle), 4,0 g de 1,4-bis (2-iodotétrafluoréthoxy) perfluorobutane et 5,7 g de 1,2-diiodoperfluoréthane.

Exemple 4

Par le même procédé que dans l'exemple 1 on effectue une réaction d'addition sauf qu'on utilise 30,0 g de fluorure de perfluorosuccinyle au lieu de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et qu'on introduit 11,2 g de tétrafluoroéthylène sous une pression manométrique de 0 à 1 bar pendant 7 heures. On obtient ainsi 21,2 g de perfluoro(fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle), 1,0 g de 1,4-bis(2-iodotétrafluoréthoxy) perfluorobutane et 0,5 g de 1,2-diiodoperfluoréthane.

Exemple 5

Par le même procédé que dans l'exemple 1 on effectue une réaction d'addition sauf qu'on utilise 30,0 g d'un mélange de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et de fluorure de perfluorosuccinyle dans un rapport molaire de 85 :

15 au lieu de perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et on introduit 20,0 g de tétrafluoroéthylène pendant 10 heures.

On obtient ainsi 45,2 g de perfluoro(fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyle), du 1,4-bis(2-iodotétrafluoréthoxy)perfluorobutane et 0,6 g de 1,2-diiodoperfluoréthane.

#### Exemple 6

Dans un autoclave de 200 ml en acier inoxydable, on charge 25,0 g de fluorure de potassium séché à 450°C pendant 5 heures et on établit le vide, ainsi que 100 g de tétraglyme séché à l'aide d'un tamis moléculaire, l'introduction des composants se faisant par aspiration et on agite le mélange pendant une heure environ à température ambiante, puis on introduit 19,9 g de fluorure d'oxalyle et on agite le mélange pendant une journée à température ambiante. On rompt le vide dans le réacteur en y introduisant un courant d'azote gazeux et on charge 110 g d'iode solide et 27,0 g de fluorure d'argent. On refroidit le réacteur à -30°C et on rétablit le vide.

On élève la température du réacteur à la valeur ambiante et on agite le mélange pendant une heure, puis on chauffe à 70°C. On introduit du tétrafluoroéthylène dans le réacteur par une gaine raccordée à ce réacteur. On introduit également du tétrafluoroéthylène pour maintenir la pression manométrique entre 13 et 15 bars et on agite le mélange à 70°C pendant environ 10 heures pour effectuer la réaction d'addition. Pendant cette réaction, on admet 45 g de tétrafluoroéthylène.

On distille le mélange de réaction pour séparer environ 4 g de perfluoro(fluorure de 3-oxa-5-iodopentanoyle) ( $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}$ ). Ce composé est un liquide de couleur rose pâle ayant un point d'ébullition de 26 à 27°C sous 100 mm de mercure et il est identifié par les données suivantes obtenues par chromatographie gazeuse -spectroscopie de masse :

Pic M : 340  
 Pic (M-I) : 213( $\text{FOCCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ )  
 227( $\text{ICF}_2\text{CF}_2$ )  
 97( $\text{CF}_2\text{COF}$ )  
 47( $\text{COF}$ ).

#### Exemple 7

Dans un autoclave de 1,5 litre en acier inoxydable, on charge 190 g de fluorure de potassium sec et 25 g de dicyclohexyl-18-couronne-6- et on fait le vide, puis on charge 850 ml de tétraglymesec par aspiration et on agite le mélange à température ambiante pendant une heure environ, après quoi on admet



160 g de fluorure d'oxalyle et on agite le mélange. On rompt le vide dans le réacteur en y introduisant un courant d'azote gazeux et on charge 950 g d'iode solide et 65 g de fluorure d'argent. On refroidit le réacteur à  $-30^{\circ}\text{C}$ , on rétablit le vide, puis on chauffe jusqu'à la température ambiante et on agite le mélange pendant une heure environ.

On effectue la réaction d'addition à une température de réaction de  $40$  à  $42^{\circ}\text{C}$  en introduisant 350 g de tétrafluoroéthylène sous une pression manométrique de 5 à 6 bars pendant 6 heures.

On décharge le tétrafluoroéthylène qui n'a pas réagi et on analyse le mélange de réaction par chromatographie gazeuse. on confirme que la conversion du fluorure d'oxalyle est de 60,4% et on obtient 37,2 g de perfluoro(fluorure de 3-oxa-5-iodopentanoyle), 147,9 g de 1,2-bis(2-iodotétrafluoréthoxy) perfluoréthane et 35,6 g de 1,2-diiodoperfluoréthane.

#### Exemple 8

Dans un autoclave de 200 ml en Hastelloy C, on charge 5,5 g de fluorure de potassium sec et on établit le vide, puis on charge par aspiration 100 g de tétraglyme sec et on agite le mélange à température ambiante pendant une heure environ, après quoi on introduit 30 g de fluorure perfluorosubérique et on agite le mélange pendant 8 heures environ. On rompt le vide dans le réacteur en y introduisant un courant d'azote gazeux et on charge 39 g d'iode solide. On refroidit le réacteur à  $-30^{\circ}\text{C}$ , on rétablit le vide, puis on chauffe à la température ambiante et on agite le mélange pendant une heure environ.

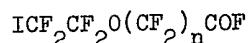
On effectue la réaction d'addition à la température de  $0$  à  $5^{\circ}\text{C}$  en introduisant 10,0 g de tétrafluoroéthylène sous une pression manométrique de 0 à 2 bars pendant 8 heures. Après la réaction, on distille le mélange de réaction et on obtient 10 g d'une fraction renfermant, à titre de composant principal, du perfluoro (fluorure de 9-oxa-11-iodoundécanoyle)  $[\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_7\text{COF}]$  dont le point d'ébullition est de  $69$  à  $71^{\circ}\text{C}$  sous 40 mm de mercure.

On identifie ce composé par les données suivantes obtenues en chromatographie gazeuse - spectroscopie de masse :

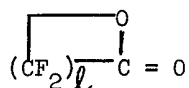
Pic M	:	640
Pic (M-I)	:	513 ( $\text{FOC}(\text{CF}_2)_7\text{OCF}_2\text{CF}_2$ )
		227 ( $\text{ICF}_2\text{CF}_2$ )
		97 ( $\text{CF}_2\text{COF}$ )
		47 ( $\text{COF}$ ).

## REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de fluorure d' $\omega$ -iodacyle répondant à la formule :

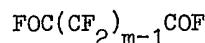


5 dans laquelle  $n$  a la même signification que les symboles  $l$  et/ou  $m$  ci-après, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir une perfluorolactone de formule :



10

dans laquelle  $l$  est un nombre entier de 2 à 4 et/ou un fluorure de perfluorodiacyle de formule :



15

dans laquelle  $m$  est un nombre entier de 1 à 8, en qualité de matière de départ, avec du tétrafluoroéthylène, selon une réaction d'addition en présence d'une source d'anion fluor et d'une source d'iode au sein d'un solvant aprotique polaire.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient du perfluoro(fluorure de 5-oxa-7-iodoheptanoyl) en utilisant comme matière de départ une perfluoro- $\gamma$ -butyrolactone et/ou un fluorure de perfluorosuccinyle.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient du perfluoro(fluorure de 3-oxa-5-iodopentanoyl) en utilisant comme matière de départ un fluorure d'oxalyle.