



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 16 514 T2** 2008.07.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 388 554 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 16 514.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 017 181.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/00** (2006.01)

C08G 65/22 (2006.01)

C08G 65/322 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)

C07C 41/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20021731 01.08.2002 IT

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Picozzi, Rosaldo, 20020 Cesate, Milano, IT; Di Meo, Antonello, 20010 Arluno, Milano, IT; Tonelli, Claudio, 20099 Sesto S. Giovanni, Milano, IT

(54) Bezeichnung: **Hydrofluorether mit mindestens einer hydrierten (-ocfx'ch₃)-Endgruppe (x'=f,cf₃), Verfahren zur ihrer Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Hydrofluorether, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie wenigstens eine hydrierte -OCFX'CH₃-Endgruppe besitzen, worin X' = F, CF₃, und auf deren Herstellungsverfahren.

[0002] Spezieller bezieht sich das Herstellungsverfahren auf die Reduktion der entsprechenden fluorierten Acylchlorid-Vorstufen mit H₂ in Gegenwart von Platinkatalysatoren (Pt).

[0003] Hydrofluorether, welche durch direkte Fluorierung mit F₂ oder durch elektrochemische Fluorierung einer Etherverbindung oder durch Alkylierung von fluorierten Alkoholen hergestellt werden, sind bekannt.

[0004] In der Patentanmeldung WO 99/47,480 ist gezeigt, dass Hydrofluorether durch Alkylierung von fluorierten Carbonylverbindungen erhalten werden können. In den vorstehenden Verfahren werden Ausgangsverbindungen mit einem niedrigen Molekulargewicht mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen gleich oder niedriger als 12 angewandt, daneben liefern sie geringe Ausbeuten und Selektivität und keine Hydrofluorether mit wenigstens einer OCFX'CH₃-Endgruppe mit X' = F, CF₃.

[0005] Spezieller beschreibt die Patentanmeldung WO 99/47480 ein Alkylierungsverfahren für perfluorierte Carbonylverbindungen in Gegenwart einer Lewis-Säure, beispielsweise SbF₅. Obwohl in der allgemeinen Formel:



worin

- R_f ein fluoriertes C₁-C₁₅-Alkyl darstellt, wahlweise substituiert und wahlweise Heteroatome in der Kette enthaltend, wie N, O, S;
- R ein C₁-C₁₀-Alkyl ist, wahlweise substituiert,
- x von 1 bis 3 reicht,

eine große Anzahl von potentiellen Hydrofluorethern enthalten ist, sind durch das Verfahren tatsächlich nur Hydrofluorether mit von -OCFX'CH₃ verschiedenen Endgruppen erhältlich. Siehe die Beispiele der Patentanmeldung WO 99/47,480. Daher wurden die Verbindungen mit -OCFX'CH₃-Endgruppen nicht hergestellt und es gibt keinen Hinweis, wie diese herzustellen sind. Der Fachmann kann daher auf Grundlage des vorstehend genannten Patentes und der allgemeinen Kenntnis keine Verbindungen der vorliegenden Erfindung herstellen.

[0006] Im Allgemeinen schreitet die in der Patentanmeldung WO 99/47,480 beschriebene Reaktion mit sehr niedriger Umwandlung voran, wenn R_f verzweigt

ist. Die Reaktion unterliegt der Einschränkung, dass es zum Erhalt einer annehmbaren Umwandlung erforderlich ist, CH₃F als Alkylierungsmittel zu verwenden, sie besitzt den Nachteil, dass sie die Verwendung von Lewis-Säuren erfordert, welche aggressiv sind und die Verwendung von druckbeständigen Ausrüstungen in spezieller Substanz-Ausführung erfordern. Darüber hinaus bildet sich HF, was weitere Probleme bei der Auswahl der Ausrüstung mit sich bringt. Da die Alkylierungsreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, ermöglicht sie keinen Erhalt von Hydrofluorether in hoher Ausbeute.

[0007] Die Anmelderin hat darüber hinaus festgestellt, dass bei Verwendung einer Lewis-Säure, wie SbF₅, in den von der Patentanmeldung WO 99/47480 vorgeschlagenen Mengen und bei Nachvollziehen der gleichen Modalitäten, welche darin vorgeschlagen werden, ausgehend von Vorstufen mit einer Perfluoretherstruktur, die insbesondere -OCF₂O enthalten, keine Hydrofluorether erhalten werden; daneben führt die Anwendung von höheren SbF₅-Mengen als den vorgeschlagenen zur nahezu vollständigen Zersetzung der ursprünglichen Perfluorpolyetherstruktur, ohne dass jedoch Hydrofluorether erhalten werden (siehe die Vergleichsbeispiele).

[0008] Es bestand daher ein Bedarf, Hydrofluorether durch ein Verfahren zu erhalten, welches die Unannehmlichkeiten und Beschränkungen des Standes der Technik vermeidet.

[0009] Es wurde ein Hydrierungsverfahren von fluorierten Vorstufen mit Acylchloridgruppen gefunden, welches in Gegenwart von Platinkatalysatoren ausgeführt wird, das es ermöglicht, Hydrofluorether zu erhalten, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens eine OCFX'CH₃-Endgruppe aufweisen, und quantitative Umwandlungen mit einer Selektivität sogar in der Größenordnung von 70%.

[0010] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung sind daher Hydrofluorether der Formel:



worin:

T = CH₃;

X, X', gleich oder verschieden voneinander, ausgewählt sind aus F, CF₃;

T' = F, Cl, H, C₁-C₃-Perfluoralkyl, CH₃, CH₂OH, COCl, CHO, CO₂H;

R_f ausgewählt ist aus:

- C₂-C₁₅-Perfluoralkylen;
- -(C₂F₄O)_m(CF₂CF(CF₃)O)_n(CF₂O)_p(CF(CF₃)O)_q-

worin

die Summe n + m + p + q im Bereich von 2 bis 200 liegt,

das Verhältnis (p + q)/(m + n + p + q) kleiner oder

gleich 10:100 ist, bevorzugt zwischen 0,5:100 und 4:100 liegt, das Verhältnis n/m im Bereich von 0,2 bis 6 liegt, bevorzugt von 0,5 bis 3; m, n, p, q gleich oder verschieden voneinander sind und wenn m, n im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt von 1 bis 80 liegen, dann p, q im Bereich von 0 bis 80, bevorzugt von 0 bis 50, liegen; die Einheiten mit den Indices n, m, p, q statistisch entlang der Kette verteilt sind;
 $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$, worin r im Bereich von 2 bis 200 liegt;
 $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$, worin s im Bereich von 2 bis 200 liegt.

[0011] Die bevorzugten Strukturen der Perfluoroxyalkylenkette R_f sind aus den folgenden ausgewählt:
 $-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_p-$,
 $-(CF_2CF(CF_3)O)_n-(CF_2O)_p-(CF(CF_3)O)_q$,
 worin die Indices die vorstehenden Bedeutungen besitzen.

[0012] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für Verbindungen der Formel (II), umfassend die Reduzierung der der Formel (III) entsprechenden Vorstufen:



worin:

$T'' = -COCl$;

$T''' = F, C_1-C_3$ -Perfluoralkyl, $COCl, H, Cl$;

X, X', R_f wie in Formel (II) definiert sind,

durchgeführt mit gasförmigem Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der von Platin auf einem Träger, bevorzugt Metallfluoriden, gebildet wird, bevorzugt in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln, bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 120°C, bei einem Druck zwischen 1 und 50 atm, bevorzugt zwischen 1 und 10 atm.

[0013] Die Verbindungen der Formel (III) mit wenigstens einer $-COCl$ -Endgruppe sind bekannt, sie sind beispielsweise durch Umsetzen der entsprechenden PFPE mit $-COF$ - oder $-COOH$ -Endgruppen mit anorganischen Chloriden oder Chlorierungsmitteln, wie Thionylchlorid, herstellbar; vorzugsweise werden sie wie in den Italienischen Patentanmeldungen MI2002A 001733 und MI2002A 001734 beschrieben hergestellt, die gleichzeitig mit der vorliegenden Anmeldung hinterlegt wurden, durch eine Fest-Flüssig-Reaktion zwischen einem großen Überschuß an anorganischem Chlorid, $CaCl_2$, und einem PFPE-Acyloffluorid bei einer Temperatur über 100°C unter heftigem Rühren, oder alternativ kann ein PFPE-Acyloffluorid hydrolysiert werden, wobei die entsprechende Carbonsäure erhalten wird, welche darauffolgend mit $SOCl_2$ in Gegenwart eines tertiären Amins bei einer Temperatur im Bereich von 50–100°C behandelt wird, wodurch das entsprechende Acylchlorid erhalten wird.

[0014] Die Hydrofluorether der Formel (II) können alternativ aus den entsprechenden PFPE mit wenigstens einer $-CHO$ - oder $-CH(OH)O(CH_2)_tR$ -Endgruppe erhalten werden, worin $t = 0$ oder 1 und R eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, H oder R_f ist.

[0015] Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden.

[0016] Die Metallfluoride werden vorzugsweise von der Gruppe ausgewählt, die aus $CaF_2, BaF_2, MgF_2, AlF_3$ gebildet wird; stärker bevorzugt wird CaF_2 .

[0017] Die Pt-Konzentration auf dem Träger beträgt von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%.

[0018] Die eingesetzte Menge an Katalysator liegt im Bereich von 1 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindung der Formel (III), vorzugsweise bei 10 Gew.-% bis 100 Gew.-%.

[0019] Die inerten Lösungsmittel können beispielsweise lineare oder cyclische perfluorierte Ether, wie beispielsweise Perfluortetrahydrofuran, Perfluortetrahydropyran oder deren Gemische sein.

[0020] Die erfindungsgemäßen Hydrofluorether mit wenigstens einer $-OCFX'CH_3$ -Endgruppe mit $X' = F, CF_3$ können als Kühlmittel, Lösungsmittel in Reinigungsverfahren von gedruckten Schaltungen und zur Entfettung von Metallkomponenten in der Dampfphase, als Ersatz von CFC, HCFC und PFC dienen, von welchen sich herausgestellt hat, dass sie für die Ozonschicht schädlich sind oder ein hohes GWP (Treibhaus-Potential) besitzen.

[0021] Darüber hinaus haben sie Verwendung für einen weiten Bereich von Anwendungstemperaturen als Substituenten von HFC gefunden, welche in einigen Fällen infolge ihrer sehr niedrigen Siedetemperatur oder aufgrund ihres sehr hohen Gefrierpunktes als Kühlmittel beschränkt anwendbar sind.

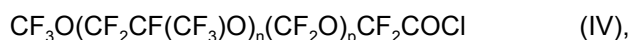
[0022] Die folgenden Beispiele sind zur Veranschaulichung angeführt und dienen nicht der Einschränkung der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE

BEISPIEL 1

[0023] In einen 1000 ml Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, einem Blasenrohr, um Wasserstoff/Stickstoff einzuleiten, einem Kühler mit einem Blasenähler, werden 36,7 g Pt auf einem CaF_2 -Träger (Pt = 1,5% Gew.-%), 400 ml eines 1:1-Gemisches von Perfluorbutyltetrahydrofuran und Perfluorpropyltetrahydropyran (D 100) eingebracht.

[0024] Durch externes Heizen mit einem thermostatisierten Ölbad wird das Lösungsmittel auf Siedetemperatur (100°C) gebracht, anschließend wird Wasserstoff bei Atmosphärendruck mit einer Durchfließgeschwindigkeit von 20 l/h zugeführt und 36,7 g Perfluorpolyether(PFPE)acylchlorid der Formel (IV)

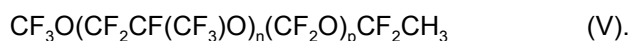


worin $n/p = 25$ und n, p ganze Zahlen sind, so dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 400 beträgt, werden durch einen Tropftrichter in 30 Minuten zugeführt.

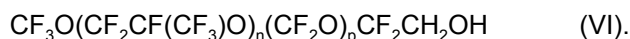
[0025] Wenn die PFPE-COCl-Zufuhr beendet ist, wird die Reduktion 15 Minuten im Wasserstoffstrom ablaufen gelassen.

[0026] Es wird anschließend im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Das rohe Reaktionsprodukt wird filtriert, um den Katalysator wiederzugewinnen.

[0027] Die NMR(¹⁹F und ¹H)-Analyse der Verbindung zeigt eine 100%ige Umwandlung des Ausgangs-PFPE-Acylchlorids und eine Ausbeute an Hydrofluorether der Formel (V) von 60 Mol-%:



[0028] Die NMR-Analyse zeigt darüber hinaus das Vorhandensein der alkoholischen Verbindung der Struktur (VI) in einer Menge von 40 Mol-%:



[0029] Um den Hydrofluorether (V) vom Alkohol (VI) abzutrennen, wird die rohe Reaktionsverbindung über Silicagel unter Verwendung von D 100 als Eluierungsmittel chromatographiert. Aus dem Extrakt werden nach der Lösungsmitteldestillation 18 g einer Verbindung erhalten, von welcher die NMR(¹⁹F und ¹H)-Analyse zeigt, dass es sich um den Hydrofluorether der Formel (V) handelt.

BEISPIEL 2

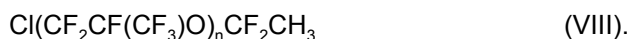
[0030] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 1 werden 32,5 g Pt auf einem CaF₂-Träger (Pt = 1,5% Gew.-%), 150 ml D 100 eingebracht.

[0031] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, indem 38,9 g PFPE-Acylchlorid der Formel (VII):

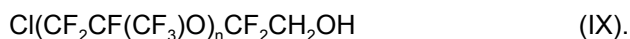


zugemischt werden, worin $n = 3$ und das zahlenmittlere Molekulargewicht 647 beträgt.

[0032] Die NMR(¹⁹F und ¹H)-Analyse der Verbindung zeigt eine 100%ige Umwandlung des Ausgangs-PFPE-Acylchlorids und eine Ausbeute von 70 Mol-% an Hydrofluorether der Formel (VIII):



[0033] Die NMR-Analyse zeigt darüber hinaus das Vorhandensein der Alkoholverbindung in einer Menge von 30 Mol-%, mit der Struktur (IX):



[0034] Um den Hydrofluorether vom Alkohol zu trennen, wird die rohe Reaktionsverbindung über Silicagel unter Verwendung von D 100 als Eluierungsmittel chromatographiert. Aus dem Extrakt werden nach der Lösungsmitteldestillation 23 g einer Verbindung erhalten, welche anhand der NMR(¹⁹F und ¹H)-Analyse als Hydrofluorether der Formel (VIII) identifiziert wird.

[0035] Der Versuch wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wobei jeweils 38 g des Acylchlorids von Beispiel 2 zugeführt werden und der gleiche Katalysator wie im vorstehenden Test verwendet wird.

[0036] Nach einem Zyklus von 10 aufeinanderfolgenden Tests wird keine Variation in der Reaktionsumwandlung und -selektivität erhalten und es ist daher keine Katalysatordeaktivierung ersichtlich.

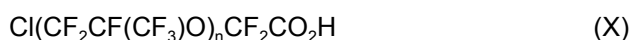
BEISPIEL 3

[0037] In einen 100 ml Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, einem Blasenrohr zur Einführung von Wasserstoff/Stickstoff, einem Kühler mit einem Blasenähler werden 1 g Pt auf einem C-Träger (Pt = 5 Gew.-%), 40 ml D 100 eingebracht.

[0038] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, indem 3,54 g PFPE-Acylchlorid des Beispiels 2 zugeführt werden.

[0039] Die NMR(¹⁹F und ¹H)-Analyse der Verbindung zeigt eine teilweise Umwandlung des Ausgangs-PFPE-Acylchlorids (53 Mol-%) und es zeigt sich, dass die umgewandelte Verbindung ein Gemisch aus Verbindungen ist, worin der Hydrofluorether der Formel (VIII) 64 Mol-% ausbildet.

[0040] Der Unterschied auf 100 wird von der Säure der Formel (X):

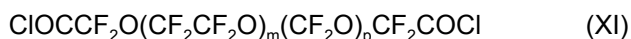


gebildet.

BEISPIEL 4

[0041] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 1 werden 30,4 g Pt auf einem CaF_2 -Träger (Pt = 1,5 Gew.-%), 150 ml D 100 eingebracht.

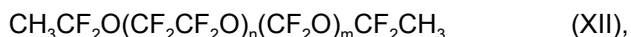
[0042] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, indem 35,2 g PFPE-Acylchlorid der Formel (XI):



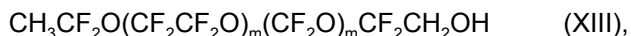
zugeführt werden, worin $m/p = 1$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 2030 beträgt.

[0043] Die NMR(^{19}F und ^1H)-Analyse der Verbindung zeigt eine 100%ige Umwandlung des Ausgangs-PFPE-Acylchlorids, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird, welches durchschnittlich 60 Mol-% an $-\text{CF}_3\text{CH}_3$ -Endgruppen, 32% an $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen, 8% an $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ -Endgruppen besitzt.

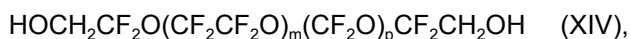
[0044] Aus dem Gemisch werden nach Chromatographie über Siliciumdioxid und Lösungsmitteldestillation 5,8 g des Hydrofluorethers der Formel:



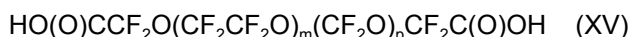
12 g von PFPE der Formel:



9,7 g PFPE-Alkohol der Formel:



und 2,4 g PFPE-Säure der Formel:

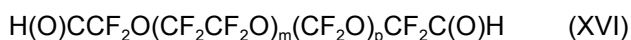


erhalten.

BEISPIEL 5

[0045] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 3 werden 3,26 g Pt auf einem CaF_2 -Träger (Pt = 1,5 Gew.-%), 40 ml D 100 eingebracht.

[0046] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, indem 3,21 g PFPE-Aldehyd der Formel (XVI):



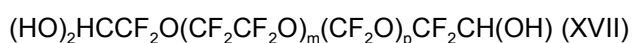
zugeführt werden, worin $m/p = 1$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 2000 beträgt.

[0047] Die NMR(^{19}F und ^1H)-Analyse der Verbindung zeigt eine 100%ige Umwandlung des Ausgangs-PFPE-Aldehyds, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird, welches durchschnittlich 30 Mol-% an $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ -Endgruppen und 70% an $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen besitzt.

BEISPIEL 6

[0048] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 3 werden 2,9 g Pt auf CaF_2 (Pt = 1,5 Gew.-%), 40 ml D 100 eingebracht.

[0049] Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, indem 2,48 g hydratisierter PFPE-Aldehyd der Formel:



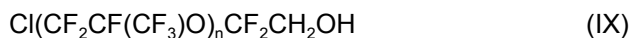
zugeführt werden, worin $m/p = 1$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 2000 beträgt.

[0050] Die NMR(^{19}F und ^1H)-Analyse der Verbindung zeigt eine 100%ige Umwandlung des hydratisierten Ausgangs-PFPE-Aldehyds, wobei ein Reaktionsgemisch erhalten wird, welches durchschnittlich 14 Mol-% an $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ -Endgruppen und 86% an $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen aufweist.

BEISPIEL 7 (Vergleichsbeispiel)

[0051] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 3 werden 4 g Pt auf CaF_2 (Pt = 1,5 Gew.-%), 40 ml D 100 eingebracht.

[0052] Durch Arbeiten, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 4 g PFPE-Alkohol der Formel:



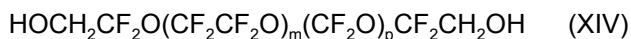
zugeführt, worin $n = 3$ und das zahlenmittlere Molekulargewicht 604 beträgt.

[0053] Das NMR (^{19}F und ^1H) der Verbindung zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat, es liegt nur der PFPE-Alkohol der Formel (IX) vor.

BEISPIEL 8 (Vergleichsbeispiel)

[0054] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 3 werden 4 g Pt auf CaF_2 (Pt = 1,5 Gew.-%), 40 ml D 100 eingebracht.

[0055] Durch Arbeiten, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 4 g PFPE-Alkohol der Formel:



eingbracht, worin $m/p = 1$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 2000 beträgt.

[0056] Das NMR (^{19}F und ^1H) der Verbindung zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat, es liegt nur der PFPE-Alkohol der Formel (XIV) vor.

BEISPIEL 9 (Vergleichsbeispiel)

[0057] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 3 werden
60 mg Pt-Schwarz,
40 ml D 100 zugeführt.

[0058] Durch Arbeiten, wie es in Beispiel 1 beschrieben, werden 4 g PFPE-Acylochlorid der Formel (VII) des Beispiels 2 zugeführt.

[0059] Das NMR (^{19}F und ^1H) der Verbindung zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat, es liegt nur das PFPE-Acylochlorid der Formel (VII) vor.

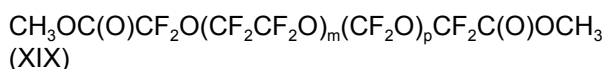
BEISPIEL 10 (Vergleichsbeispiel)

[0060] Ein 250 ml AISI 316-Reaktor, ausgerüstet mit Magnetrührer, Blasenrohr, Thermoelement zur Temperaturablesung und Manometer, wird bei 70°C unter Vakuum während 7 Stunden getrocknet. Er wird anschließend in eine Trockenbox übergeführt und mit 47 mg SbF_5 ,
10 g PFPE-Acylofluorid der Formel



befüllt, worin $m/p = 2,13$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 1529 beträgt.

[0061] Der Reaktor wird in der Trockenbox wieder zusammengestellt und auf -80°C abgekühlt. Nachdem der Reaktor unter Vakuum gesetzt wurde, werden 1,82 g gasförmiges CH_3CF_3 zugeführt. Dann arbeitet man, indem man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreichen lässt, anschließend wird dieses auf 30°C erhitzt und es wird während 45 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Der Reaktor wird anschließend wieder auf -30°C abgekühlt und nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 8 g wasserfreiem Methanol abgeschreckt. Es wird auf Raumtemperatur gebracht, anschließend wird die rohe Reaktionsverbindung aus dem Reaktor entnommen. Der Überschuß an Methanol wird durch Destillation unter verringertem Druck entfernt. Es werden 8,9 g einer Verbindung erhalten, von welcher die ^{19}F - und ^1H -NMR-Analyse zeigt, dass es sich nur um einen PFPE-Ester der Formel:



handelt, d. h. um die Reaktionsverbindung zwischen dem Ausgangs-PFPE-Acylofluorid und dem Methylalkohol.

[0062] Es wurde daher keine Bildung von Hydrofluorether beobachtet.

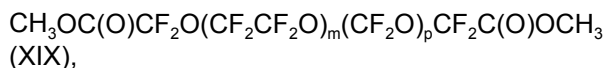
BEISPIEL 11 (Vergleichsbeispiel)

[0063] In die selbe Ausrüstung von Beispiel 10 und unter Vorgehen, wie es in Beispiel 10 beschrieben ist, wird die Menge an saurem Katalysator durch Zuführen von:
2,2 g SbF_5 ,
10,5 g PFPE-Acylofluorid des Beispiels 10 erhöht.

[0064] Es wird auf -80°C abgekühlt, wobei ein Restdruck von 1,5 bar beobachtet wird. Man setzt jedoch wie in Beispiel 10 durch Zuführen von 1,82 g CH_3CF_3 fort. Es wird ein weiterer Druckanstieg beobachtet. Nach Abschrecken mit Methanol bei niedriger Temperatur lässt man das Reaktionsgemisch wieder Raumtemperatur erreichen. Das Gas wird gesammelt und durch Gasmassenspektroskopie ("gas-mass") analysiert. Es zeigt sich, dass es aus einem Gemisch von Zersetzungsverbindungen der PFPE-Acylofluoridkette mit niedrigem zahlenmittleren Molekulargewicht ($\text{MG} \leq 500$) besteht.

[0065] Keine dieser Verbindungen zeigt Hydrofluoretherstruktur mit $-\text{OCF}_2\text{CH}_3$ -Endgruppen.

[0066] Die flüssige Reaktionsmasse liefert nur 2,5 g PFPE-Ester der Formel:



worin $m/p = 5$ und m, p derart sind, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht 1371 beträgt.

Patentansprüche

1. Hydrofluorether der Formel:



worin:

$\text{T} = \text{CH}_3$;

X, X' , gleich oder verschieden voneinander, ausgewählt sind aus F, CF_3 ;

$\text{T}' = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_3\text{-Perfluoralkyl}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COCl}, \text{CHO}, \text{CO}_2\text{H}$;

R_f ausgewählt ist aus:

– $\text{C}_2\text{-C}_{15}$ -Perfluoralkylen;

– $-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q$ -

worin

die Summe $n + m + p + q$ im Bereich von 2 bis 200 liegt,

das Verhältnis $(p + q)/(m + n + p + q)$ kleiner oder

gleich 10:100, bevorzugt zwischen 0,5:100 und 4:100, das Verhältnis n/m im Bereich von 0,2 bis 6 liegt, bevorzugt von 0,5 bis 3; m , n , p , q gleich oder verschieden voneinander sind und wenn m , n im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt von 1 bis 80, liegt, dann p , q im Bereich von 0 bis 80, bevorzugt von 0 bis 50, liegt; die Einheiten mit den Indices n , m , p , q statistisch entlang der Kette verteilt sind;

– $-(CF_2CF_2CF_2O)_r-$, worin r im Bereich von 2 bis 200 liegt;

– $-(CF(CF_3)CF_2O)_s-$, worin s im Bereich von 2 bis 200 liegt.

2. Hydrofluorether nach Anspruch 1, wobei R_f ausgewählt ist aus den folgenden Strukturen:

$-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_p-$,

$-(CF_2CF(CF_3)O)_n-(CF_2O)_p-(CF(CF_3)O)_q-$.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) nach Anspruch 1, umfassend die Reduzierung der der Formel (III) entsprechenden Vorstufen:



worin:

$T'' = COCl$;

$T''' = F, C_1-C_3$ -Perfluoralkyl, $COCl$, H , Cl ;

X, X', R_f wie in Formel (II) von Anspruch 1 definiert sind,

durchgeführt mit gasförmigem Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der gebildet ist durch geträgertes Platin, bevorzugt auf Metallfluoriden, bevorzugt in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln, bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 120°C, bei einem Druck zwischen 1 und 50 atm, bevorzugt zwischen 1 und 10 atm.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Metallfluoride ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet durch CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , bevorzugter CaF_2 .

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 4, wobei die Pt-Konzentration auf dem Träger zwischen 0,1 und 10% bezüglich des Gesamtgewichts des Katalysators, bevorzugt zwischen 1 und 2 Gew.-%, beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, wobei der Katalysator in einer Menge im Bereich von 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, bezüglich des Gewichts der Verbindung der Formel (III), verwendet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 6, wobei das inerte Lösungsmittel ausgewählt wird unter Perfluortetrahydrofuran, Perfluortetrahydropyran oder deren Mischungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen