



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 08 556 T2 2006.01.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 164 130 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 08 556.6

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 304 444.1

(96) Europäischer Anmeldetag: 21.05.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.12.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 26.01.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.01.2006

(51) Int Cl.⁸: C07C 409/34 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
207005 P 25.05.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US

(72) Erfinder:
Brothers, Paul Douglas, Chadds Ford,
Pennsylvania 19317, US; Kipp, Brian Edward,
Wilmington, Delaware 19808, US; Wheland, Robert
Clayton, Wilmington, Delaware 19807, US; Noelke,
Charles Joseph, Wilmington, Delaware 19803, US;
Uschold, Ronald Earl, West Chester, Pennsylvania
19382, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Diacylperoxyden in aprotischen Lösungsmitteln

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

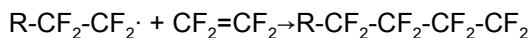
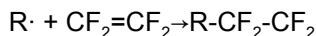
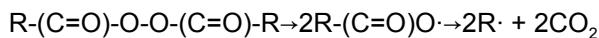
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Synthese von Diacylperoxid aus Acylhalogenid in einem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Diacylperoxide gehören zu den allgemein verwendeten Initiatoren bei der technischen Produktion von Polyolefinen, besonders Fluorolefinen, wie z.B. von Tetrafluorethylen. Sie können durch die Formel R-(C=O)-O-O-(C=O)-R dargestellt werden. Das Peroxid zersetzt sich zu R, das als freies Radikal bekannt ist und mit Olefinmonomer reagiert, um den Polymerisationszyklus zu starten. Zum Beispiel gilt für Tetrafluorethylen:



[0003] Die aus dem Initiator entstehende Gruppe R wird als "Endgruppe" des Polymers bezeichnet.

[0004] Die klassische Synthese von Diacylperoxiden ist eine wässrige Synthese. Eine alkalische wässrige Hydrogenperoxidlösung wird mit einer nicht mit Wasser mischbaren Säurehalogenidlösung in Kontakt gebracht. Beispiele sind zu finden in S. R. Sandler und W. Karo (1974) *Polymer Synthesis*, Bd. 1, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, S. 451, und US-A-5021516. Dies ist eine Reaktion von zwei flüssigen Phasen, einer wässrigen Phase und einer nichtwässrigen Phase. Gleichung (1) stellt die Reaktion dar:



[0005] Aus der Stöchiometrie von (1) ist klar, daß ein Mol Wasserstoffperoxid mit zwei Mol Acylhalogenid zu einem Mol Diacylperoxid reagiert. Das sich bildende Diacylperoxid wird in der nicht mit Wasser mischbaren Phase aufgenommen. Dadurch wird die Einwirkung der alkalischen wässrigen Phase auf das Acylhalogenid und das Diacylperoxid minimiert, was wünschenswert ist, da Wasser sowohl das organische Acylhalogenid-Ausgangsmaterial als auch das Diacylperoxid-Produkt hydrolysiert. Die Hydrolyse vermindert die Ausbeute und bringt Nebenprodukte ein, wie z.B. Säuren und Persäuren, die Verunreinigungen sind. Am Ende der Reaktion wird das nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel zusammen mit dem darin enthaltenen Diacylperoxid abgetrennt und getrocknet und nötigenfalls gereinigt.

[0006] Über die Verwendung von Natriumpercarbonat und Natriumperborat für die Oxidation nichtwässriger funktioneller Gruppen in der organischen Synthese ist berichtet worden (A. McKillop und W. R. Sanderson, *Tetrahedron*, Bd. 51, Nr. 22, S. 6145–6166, 1995; J. Muzart, *Synthesis*, S. 1325–1346, November 1995). Über organische Oxidationsreaktionen mit Verwendung von Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt in protischen und aprotischen Lösungsmitteln wird von M. S. Cooper et al., *Synlett*, S. 533–535, September 1990, berichtet. Organische Säuren, Säureanhydride und Acylhalogenide sind Reagentien und Lösungsmittel in diesen Reaktionen, und Persäuren werden als Zwischenprodukte in den Oxidationen vorgeschlagen. Die Bildung von Diacylperoxid als eines unerwünschten Nebenprodukts wird diskutiert.

[0007] JP-A-61-152653 offenbart die Herstellung von Diacylperoxiden durch Vermischen von Acylhalogeniden mit Natriumperoxid (Na_2O_2) in halogeniertem Lösungsmittel mit anschließender Zugabe von Wasser. Natriumperoxid muß sorgfältig behandelt werden: es kann heftig oder explosiv mit organischen Stoffen reagieren, ist hygroskopisch und absorbiert Kohlendioxid aus der Luft, um Verbindungen zu bilden, die sich entzünden können, wenn sie Druck oder Reibung ausgesetzt werden. Ferner kann Natriumperoxid, das stark basisch ist, nicht zusammen mit Verbindungen eingesetzt werden, die basenempfindlich sind.

[0008] O. F. Detar et al., *J. Am. Chem. Soc.* 77 (23), 1955, 6370–6371, und P. G. Webb et al., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (15), 1971, 3730–3738, offenbaren Prozesse für die Synthese von Diacylperoxiden durch Reaktion eines organischen Acylhalogenids mit einem Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Komplex unter Verwendung von Ether oder Hexan als Lösungsmittel.

[0009] Benötigt wird eine sichere, wirtschaftliche Synthese von Diacylperoxiden in aprotischem Lösungsmittel unter Verwendung von beständigen, leicht handhabbaren Oxidationsmitteln, die mit hoher Ausbeute abläuft. Wenn man in die Zukunft blickt, besteht der größte Bedarf für ein Verfahren, das in nicht nichtentzündlichen Lösungsmitteln wie z.B. Fluorkohlenstoffen, Chlorfluorkohlenstoffen oder bestimmten Halogenkohlenwasserstoffen ausgeführt werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Eine Form der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Diacylperoxid durch Inkontaktbringen eines organischen Acylhalogenids und eines Peroxidkomplexes in einem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel, das im wesentlichen frei von Verbindungen ist, die durch den Peroxidkomplex oder durch Produkte der Reaktion eines organischen Acylhalogenids mit dem Peroxidkomplex oxidierbar sind. Eine zweite Form der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren für die kontinuierliche Synthese von Diacylperoxid durch kontinuierliches Inkontaktbringen eines Zuflusses, der aus einem organischen Acylhalogenid in einem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel besteht, zur Bildung eines Produktstroms, der aus Diacylperoxid in aprotischem Lösungsmittel besteht, wobei das aprotische Lösungsmittel im wesentlichen frei von Verbindungen ist, die durch den Peroxidkomplex oder durch Produkte der Reaktion von Acylhalogenid mit dem Peroxidkomplex oxidierbar sind.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von organischen Peroxiden durch Inkontaktbringen von organischen Acylhalogeniden mit Peroxidkomplexen, die unter Halogenkohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffethern und Gemischen daraus ausgewählt sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Diacylperoxide mit guter Ausbeute hergestellt werden können, und ferner, daß sich die Ausbeute verbessert, wenn der Peroxidkomplex in molarem Überschuß gegenüber dem Acylhalogenid vorhanden ist, im Widerspruch zu den Erwartungen und den Lehren des Standes der Technik, die beide zu der Voraussage führen würden, daß durch einen Peroxidüberschuß die Diacylperoxidausbeute gesenkt und die Persäureausbeute erhöht würde.

[0012] Organische Acylhalogenide sind Verbindungen, die sich durch die Struktur R-(C=O)X darstellen lassen. X bedeutet Halogen: Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Die am leichtesten verfügbaren Acylhalogenide sind im allgemeinen Acylchlorid oder Acylfluorid. R stellt irgendeine organische Gruppe dar, die mit einem oder mehreren der Peroxidkomplexe kompatibel ist, die für die Ausführung der vorliegenden Erfindung unter Reaktionsbedingungen verwendbar sind. Eine kompatible R-Gruppe ist eine Gruppe, die keine Atome oder Atomgruppen enthält, die oxidationsempfindlich sind oder auf andere Weise mit den Bestandteilen im Verlauf der Reaktion oder im Reaktionsgemisch zu unerwünschten Produkten reagieren. Bei der vorliegenden Erfindung akzeptable R-Gruppen sind unter anderem aliphatische und alicyclische Gruppen, die gleichen Gruppen mit Etherfunktionalität, Arylgruppen und substituierte Arylgruppen, in denen die Substituenten mit einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Peroxidkomplexe unter den Synthesebedingungen kompatibel sind. Die R-Gruppe kann teilweise oder vollständig halogeniert sein. Wenn die R-Gruppe perhalogeniert ist, kann die R-Gruppe nur einen Halogentyp aufweisen, wie bei perfluorierten Gruppen, oder kann verschiedene Typen aufweisen, wie z.B. chlorfluorierte Gruppen.

[0013] Die R-Gruppe kann außerdem bestimmte funktionelle Gruppen oder Atome enthalten, wie z.B. -COOCH₃, -SO₂F, -CN, I, Br oder H. Wie oben festgestellt, ist die R-Gruppe am Ende der Polymerkette in das Polymer eingebaut, das heißt als Endgruppe. Es ist manchmal nützlich, das Polymer über die Endgruppe weiter mit anderen Molekülen reagieren lassen zu können, zum Beispiel mit anderen Monomeren oder einem Polymer, oder eine Ionenfunktionalität in die Endgruppe einbauen zu können, um die Wechselwirkung mit polaren Oberflächen zu fördern, wie z.B. mit Metallen, Metalloxiden, Pigmenten, oder mit polaren Molekülen, wie z.B. Wasser oder Alkoholen, um die Dispersion zu fördern. Einige von den obigen funktionellen Gruppen, zum Beispiel -COOCH₃ und -SO₂F (die Fluorsulfonylgruppe) sind empfindlich gegen Hydrolyse, besonders basenkatalysierte Hydrolyse, und gegen Reaktion mit Nucleophilen. Wegen der Abwesenheit einer wässrigen Phase in einer bevorzugten Form der vorliegenden Erfindung und der Spezifität der bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendbaren Peroxidkomplexe werden jedoch diese funktionellen Gruppen nicht beeinflusst, und die diesen Acylhalogeniden entsprechenden Diacylperoxide können hergestellt werden. Die vorliegende Erfindung stellt dadurch neuartige Acylperoxidverbindungen bereit, die mindestens eine Fluorsulfonylgruppe in mindestens einem der Acylbestandteile aufweisen. Vorzugsweise ist mindestens einer der Acylbestandteile von FSO₂CF₂(C=O)F abgeleitet. Zum Beispiel kann aus FSO₂CF₂(C=O)F die neue Verbindung FSO₂CF₂(C=O)-O-O-(C=O)CF₂SO₂F, Bis[perfluor(Fluorsulfonyl)acetyl]peroxid, ohne Hydrolyse der Sulfonylflu-

ord-Funktionalität zu Sulfonsäure hergestellt werden. Es ist daher ein weiterer Vorteil des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung, daß derartige hydrolyseempfindliche Gruppen in Diacylperoxide eingebaut und dadurch als Endgruppen in Polymere eingebracht werden können.

[0014] Bei der Synthese von Diacylperoxid gemäß der vorliegenden Erfindung wird normalerweise nicht mehr als ein organisches Acylhalogenid eingesetzt. Obwohl mit mehr als einem organischen Acylhalogenid die Reaktion zufriedenstellend ablaufen würde, würden mehr als ein Diacylperoxid erzeugt werden. Wenn zum Beispiel zwei organische Acylhalogenide eingesetzt werden, A-(C=O)X und B-(C=O)X, dann wären drei Diacylperoxide zu erwarten: A-(C=O)-O-O-(C=O)-A, B-(C=O)-O-O-(C=O)-B und A-(C=O)-O-O-(C=O)-B, ein gemischtes Diacylperoxid. Das Verhältnis der Peroxide kann in bestimmtem Umfang durch die Reihenfolge der Zugabe der organischen Acylhalogenide gesteuert werden. Ein solches Gemisch von Peroxiden ist gewöhnlich unerwünscht, da verschiedene Peroxide im allgemeinen unterschiedliche Zersetzungsraten aufweisen. Wenn jedoch ein gemischtes Diacylperoxid gewünscht wird, kann das erfindungsgemäße Verfahren angewandt werden, nötigenfalls mit anschließenden Trennungs- oder Reinigungsschritten, um unerwünschte Begleitperoxide zu vermindern oder zu entfernen.

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung können Diacylperoxide hergestellt werden, in denen die Acylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe ist. Diese Kohlenwasserstoff Diacylperoxide sind verwendbar für die Initiation der Olefinpolymerisation, einschließlich der Fluorolefinpolymerisation, wenn die Gegenwart einer Kohlenwasserstoffendgruppe akzeptierbar oder wünschenswert ist. Isobutyrylperoxid wird bevorzugt, wenn ein Tieftemperatur-Kohlenwasserstoffinitiator gebraucht wird. Es kann aus einem Isobutyrylhalogenid hergestellt werden, vorzugsweise aus Isobutyrylchlorid.

[0016] Die Synthese von Diacylperoxiden gemäß der vorliegenden Erfindung ist besonders gut anwendbar für die Herstellung von Initiatoren für die Polymerisation von Fluorolefinen, wie z.B. von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Perfluor(alkylvinylethern), Chlortrifluorethylen, Vinylidenfluorid und Vinylfluorid, entweder als Homopolymere oder als Copolymeren, die miteinander oder mit anderen Olefinen polymerisiert werden, wie z.B. mit Ethylen und Perfluoralkylethylenen. Die Fluorolefinpolymerisation ist empfindlich gegen Kettenübertragung, wenn Verbindungen mit unbeständigen Kohlenstoff Wasserstoff-Bindungen anwesend sind; daher ist es wünschenswert, daß Initiatoren frei von solchen Bindungen sind. Ferner ist wegen der hohen Temperaturen, bei denen Fluorpolymere verarbeitet werden, und der Bedingungen, unter denen sie oft eingesetzt werden, die Hitze- und Hydrolysebeständigkeit der Polymerendgruppen wichtig. Die R-Gruppe des Initiators ist eine Quelle für derartige Endgruppen. Außer in Fällen, wo eine spezifische Reaktivität von Polymerendgruppen gewünscht wird, ist es daher im Interesse der Minimierung der Kettenübertragungsaktivität des Initiators und der Bereitstellung von Endgruppen mit Hitze- und Hydrolysebeständigkeit, die derjenigen der Polymerkette vergleichbar ist, wünschenswert, daß die R-Gruppe frei von Bindungen ist, die kettenübertragungsfähig sind oder weniger hitze- oder hydrolysebeständig sind als das Polymer selbst. Bei der Polymerisation von Fluormonomeren erfüllen perhalogenierte R-Gruppen und vorzugsweise perfluorierte R-Gruppen diese Bedingung. Da die Etherfunktionalität in halogenierten und fluorierten organischen Gruppen eine gute Hitze- und Oxidationsbeständigkeit aufweist, wenn sich der Sauerstoff zwischen Kohlenstoffatomen befindet, die perhalogeniert oder perfluoriert sind, oder zwischen Kohlenstoffatomen, die mit Perhalogenalkylgruppen oder Perfluoralkylgruppen substituiert sind, ist eine solche Etherfunktionalität gleichfalls akzeptierbar.

[0017] Ein weiterer Vorteil der Diacylperoxidsynthese gemäß der vorliegenden Erfindung ist, daß fluororganische Acylhalogenide, d.h. Acylhalogenide, in denen die R-Gruppe zumindest teilweise fluoriert ist, und besonders perfluororganische Acylhalogenide leicht zur Reaktion gebracht werden, um die entsprechenden Diacylperoxide zu bilden. Ein Beispiel eines perfluororganischen Acylhalogenids gemäß der vorliegenden Erfindung ist Perfluor(2-methyl-3-oxahexanoylfluorid), auch bekannt als Hexafluorpropylenoxid-(HFPO-)dimersäurefluorid und als DAF. Es hat die Formel:



[0018] Weitere geeignete perfluororganische Acylhalogenide sind unter anderem $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{C=O})\text{Cl}$ (Hep-tafluorbutyrylchlorid) und $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C=O})\text{F}$ (Pentafluorpropionylfluorid).

[0019] Die für die Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendbaren Peroxidkomplexe sind unter anderem a) Komplexe von Wasserstoffperoxid mit anorganischen Verbindungen, die hier als anorganische Komplexe bezeichnet werden, und b) Komplexe von Wasserstoffperoxid mit organischen Molekülen, die hier als organische Peroxidkomplexe bezeichnet werden. Zu diesen Komplexen gehören diejenigen Substanzen, in denen Wasserstoffperoxid mit anorganischen oder organischen Verbindungen durch Bindungen vereinigt ist, die stark

genug sind, um die Isolierung der Verbindungen zuzulassen, obwohl die Bindungen schwächer oder vom anderen Charakter sein können als diejenigen zwischen den Bestandteilen von Wasserstoffperoxid oder der Verbindung, mit der es komplexiert wird. Nach diesem Kriterium lässt sich erkennen, daß "Natriumpercarbonat", das isolierbar ist und die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ aufweist, ein Komplex von Wasserstoffperoxid ist, während eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid, obwohl sie mit der Konzentration veränderliche Hydratisierungsgrade aufweisen kann, kein Komplex von Wasserstoffperoxid ist. Komplexe, wie der Begriff hier benutzt wird, schließen auch Verbindungen ein wie z.B. Natriumperborat, von dem berichtet wird, daß darin die Elemente von Peroxid ein integrierender Teil des Moleküls sind. Die Komplexe gemäß der vorliegenden Erfindung schließen nicht Persulfate oder Monopersulfate ein, wie z.B. Kaliummonopersulfat (KHSO_5), die als unwirksam befunden werden. Es besteht die Ansicht, daß die Stabilität der Sauerstoff-Schwefel-Bindung in dem Persulfat so groß ist, daß Persulfate nicht die Elemente von Wasserstoffperoxid bereitstellen können, die für diese Synthese benötigt werden. Abgesehen von diesen Abmachungen wird zur Struktur der Komplexe nichts vorausgesetzt. Sie können Vereinigungen von Wasserstoffperoxid mit der anorganischen Verbindung oder dem organischen Molekül sein, in denen das Peroxid durch schwache oder starke Bindungen gebunden ist. Alternativ können sie Reaktionsprodukte von Peroxid mit der Verbindung oder dem Molekül sein, in denen Elemente des Peroxids in die Struktur der Verbindung oder des Moleküls eingebaut, aber für Reaktionen mit Säurehalogeniden verfügbar sind. Für bestimmte Komplexe können die Strukturen unbekannt sein. Vorzugsweise sind die Komplexe trocken. Stärker bevorzugt sind die Komplexe wasserfrei. Der Begriff "trocken" bedeutet im wesentlichen frei von Wasser, obwohl Kristallwasser vorhanden sein kann. "Wasserfrei" bedeutet im wesentlichen frei von Wasser einschließlich Kristallwasser. Eine Anzahl von Peroxidkomplexen und deren Synthesen werden in US-A-5820841 beschrieben.

[0020] Vorzugsweise ist der Peroxidkomplex im wesentlichen unlöslich in dem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel und während der Reaktion als feste Phase anwesend. Solche Peroxidkomplexe lassen sich nach der Reaktion leicht durch Filtration entfernen oder in Form einer Bett verwenden, durch das Acylhalogenid in dem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel geleitet wird. Entsprechend bleibt der verbrauchte Komplex nach der Reaktion auch vorzugsweise unlöslich und in der festen Phase.

[0021] Zu den zweckmäßigen anorganischen Peroxidkomplexen für die Synthese von Diacylperoxiden gemäß der vorliegenden Erfindung gehören Percarbonat- und Perboratsalze. Diese sind besonders leicht verfügbar als Natriumsalze, die in der Reinigungsmittelindustrie verwendet werden. Die anderen Alkalimetallsalze von Percarbonat oder Perborat, wie z.B. die Kaliumsalze, können gleichfalls gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Der Fachmann wird erkennen, daß die Erdalkalipercarbonate oder -perborate, wie z.B. die Calciumsalze, zwar wegen ihrer weniger leichten Verfügbarkeit weniger wünschenswert sind, daß aber zu erwarten ist, daß sie gemäß dem erfindungsgemäßigen Verfahren verwendbar sind. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind zwar sowohl die Alkalimetall- als auch die Erdalkalipercarbonate und perborate von Nutzen bei der Synthese von Diacylperoxiden, aber die Alkalimetallsalze sind vorzuziehen, und die Natriumsalze sind besonders vorzuziehen. Der Bequemlichkeit halber werden die Percarbonatsalze und Perboratsalze hier einfach als Percarbonat und Perborat bezeichnet.

[0022] Natriumpercarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$, wird durch Feuchtigkeit hydrolysiert, und um bei der erfindungsgemäßigen Synthese von Diacylperoxid die besten Ergebnisse zu erzielen, sollte das Percarbonat trocken gehalten werden. Natriumperborat wird zwar als $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt und manchmal als Natriumperboratmonohydrat bezeichnet, wird aber als $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_8\text{H}_4)$ angegeben und ist daher ein wasserfreies Salz. Analog wird das sogenannte Natriumperborattetrahydrat als Trihydrat angegeben: $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{OH}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das falsch benannte Natriumperboratmonohydrat ist die bevorzugte Form für die Verwendung bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung.

[0023] Die für die Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendbaren organischen Peroxidkomplexe schließen diejenigen ein, die eine gewisse Löslichkeit in den kompatiblen aprotischen Lösungsmitteln aufweisen können oder zumindest flüchtig genug sind, um die Abtrennung von den kompatiblen aprotischen Lösungsmitteln zu erschweren. Die bevorzugten organischen Komplexe sind diejenigen, die unlöslich sind und deren Rückstände in den kompatiblen aprotischen Lösungsmitteln unlöslich sind, und die während der Synthese als feste Phase anwesend sind. Als solche lassen sie sich leicht von der Diacylperoxidlösung abtrennen. Ferner ist wünschenswert, daß die organischen Komplexe frei von unbeständigen Atomen oder Gruppen oder von Bindungen sind, die mit den Reaktanten oder Produkten der erfindungsgemäßigen Verfahren reagieren können, besonders wenn solche Reaktionen das organische Molekül zersetzen und derartige Zersetzungprodukte in das Reaktionsgemisch gelangen.

[0024] Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt ($\text{Harnstoff} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) ist ein bevorzugter organischer Peroxidkomplex.

lex. Er ist im Handel erhältlich (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, USA). Er ist ein Feststoff und ist im wesentlichen in den hier bezeichneten Lösungsmitteln unlöslich, und sollten kleine Mengen durch Filter transportiert werden oder durch andere Mittel in die Lösung der Diacylperoxide gelangen, hat Harnstoff, der keine Aktivität bezüglich der radikalischen Kettenübertragung aufweist, eine geringe Wirkung auf die Polymerisation.

[0025] Ein wesentlicher Vorteil der organischen Peroxidkomplexe ist, daß sie keine Metallionen in das Reaktionsgemisch einbringen und daher ein metallionenfreies Diacylperoxid liefern. Bei der Polymerisation bringt ein derartiges Diacylperoxid keine Metallionen in das Polymer ein. Polymere, besonders Fluorpolymere, die einen niedrigen Metallgehalt aufweisen oder metallionenfrei sind, werden für bestimmte Anwendungen benötigt, wo eine hohe Reinheit erforderlich ist, wie z.B. in der Halbleiterindustrie.

[0026] Eine wichtige Eigenschaft von Percarbonat, Perborat und Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt, sowie des Carbonats, Borats und des Harnstoffs, die nach ihrer Reaktion übrig bleiben, ist ihre niedrige Löslichkeit in den kompatiblen aprotischen Lösungsmitteln, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, und daß sie sich unter den Reaktionsbedingungen in der festen Phase befinden. Da sie Feststoffe sind, können sie leicht durch Filtration von Reaktionsgemischen abgetrennt werden. Aus dem gleichen Grund können Percarbonat, Perborat und Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt in Betten für die kontinuierliche Synthese von Diacylperoxiden eingesetzt werden.

[0027] Mögliche Lösungsmittel für die Reaktion sind unter anderem nichthalogenierte Lösungsmittel und Halogenkohlenwasserstoff-Lösungsmittel. Zur Klasse der nichthalogenierten Lösungsmittel gehören Kohlenwasserstofflösungen, die bei der Polymerisation von Kohlenwasserstoffmonomeren eingesetzt werden, sind aber wegen der Eigenschaft der Kettenübertragungsaktivität von Kohlenwasserstoffen bei der Fluormonomer-Polymerisation für die Polymerisation von Fluormonomeren weniger gut verwendbar. Halogenkohlenwasserstoff-Lösungsmittel werden wegen ihrer niedrigen Kettenübertragungsaktivität und daher wegen ihres Nutzens bei Polymerisationen sowohl von Fluormonomeren als auch von Kohlenwasserstoffmonomeren bei der Erfindung eingesetzt.

[0028] Zu den Kohlenwasserstoff Lösungsmitteln gehören Fluorkohlenstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Chlorfluorkohlenstoffe, Perhalogenkohlenwasserstoffe und Perfluorkohlenstoffe. In den wasserstoffhaltigen Halogenkohlenwasserstoff Lösungsmitteln sind die Wasserstoffe vorzugsweise nicht instabil, d.h. sie sind nicht empfindlich gegen wesentliche Kettenübertragung in Gegenwart von freien Radikalen, besonders bei der Polymerisation von Fluorolefinen. Gleichfalls verwendbar sind "Halogenkohlenwasserstoffether", die hier als Moleküle definiert sind, die mindestens eine Etherbindung aufweisen, in der die Kohlenstoffatome, die dem Ether-Sauerstoff benachbart sind, vollständig halogeniert sind, vorzugsweise vollständig fluoriert, oder mit Alkylgruppen substituiert sind, vorzugsweise mit halogenierten Alkylgruppen, während die einwertigen Atome an den übrigen Kohlenstoffatomen unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor sind. Bevorzugte kompatible aprotische Lösungsmittel sind Halogenkohlenstoffverbindungen, stärker bevorzugt Chlorfluorkohlenstoffe, wie z.B. flüssiges $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ (CFC-113), und Fluorkohlenstoffe, wie z.B. flüssiges $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$, beziehbar als Fluorether E2 von Lancaster Synthesis Inc., Windham, New Hampshire, USA.

[0029] Einer der einzigartigen Aspekte der vorliegenden Erfindung ist, daß sie die direkte Produktion von Diacylperoxid in dem oder den gewählten Lösungsmittel(n) ohne irgendeine Spur eines anderen Lösungsmittels zuläßt.

[0030] Da Peroxid-Initiatoren im allgemeinen in Lösung hergestellt, gelagert und eingesetzt werden, ist es wünschenswert, ein Lösungsmittel zu wählen, das die Polymerisationsreaktion nicht stört, wie z.B. durch unerwünschte Kettenübertragungs-Reaktivität. Noch besser ist es, wenn das Initiator-Lösungsmittel das gleiche ist wie das Polymerisationslösungsmittel. Dann wird mit nur einem einzigen Lösungsmittel in dem Polymerisationssystem das Entfernen des Lösungsmittels und die Reinigung am Ende der Reaktion (für diskontinuierliche Polymerisationen) oder in der Rückführungsschleife (für kontinuierliche Polymerisationen) vereinfacht.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren ist im wesentlichen frei von Verbindungen, die durch den Peroxidkomplex oder durch Produkte der Reaktion des organischen Acylhalogenids mit dem Peroxidkomplex, d.h. durch Zwischenprodukte oder Diacylperoxid, unter den Reaktionsbedingungen oxidierbar sind. Die Identität solcher Verbindungen ist dem Fachmann bekannt. Solche Materialien sind unter anderem Olefin- und Acetylenverbindungen, Diole, Sulfide, Disulfide und andere oxidierbare Schwefelverbindungen, Alkohole, Aldehyde und Ketone und Amine und andere oxidierbare Stickstoffverbindungen. Bei niedriger Konzentration vermin-

dern oxidierbare Verbindungen die Ausbeute an Diacylperoxid und können unerwünschte Verunreinigungen in das Produkt einbringen, welche die anschließende Polymerisation beeinflussen. Bei höheren Konzentrationen kann die Gegenwart oxidierbarer Verbindungen die Steuerung der Reaktion erschweren und zu übermäßiger Wärmeentwicklung führen. Mit "im wesentlichen frei" ist gemeint, daß die oxidierbaren Verbindungen in Mengen vorhanden sind, welche die in Abwesenheit der oxidierbaren Verbindungen erzielbare Ausbeute an Diacylperoxid um nicht mehr als 50%, vorzugsweise um nicht mehr als 25%, stärker bevorzugt um nicht mehr als 10% und noch stärker bevorzugt um nicht mehr als 5%, um stärksten bevorzugt um nicht mehr als 1% reduzieren.

[0032] Wie oben angegeben, besteht ein Vorteil der vorliegenden Erfindung darin, daß Diacylperoxid ohne Verwendung einer wässrigen alkalischen Peroxidlösung hergestellt wird, im Gegensatz zu dem klassischen Syntheseverfahren. Eine wässrige Phase ist vorzugsweise nicht Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Vorzugsweise wird Wasser an sich der Reaktion nicht zugesetzt. Die Gegenwart von Wasser verhindert die Erzeugung von Diacylperoxid nicht vollständig, aber Wasser fördert die Bildung von organischer Säure (durch Hydrolyse des organischen Acylhalogenids) sowie von Persäure und/oder organischer Säure (durch Hydrolyse des Diacylperoxids). Außerdem kann in dem Diacylperoxid zurückbleibendes Wasser in der Polymerisationsanlage zur Korrosion führen, besonders durch Hydrolyse von Säurehalogeniden zu Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff. Wasser kompliziert außerdem die Entfernung und Reinigung des Polymerisationslösungsmitels. Diese durch die Anwesenheit von Wasser verursachten Nachteile werden größer, wenn genügend Wasser für die Bildung einer separaten wässrigen Phase vorhanden ist. Vorzugsweise wird der Wasseranteil begrenzt, um die Bildung einer separaten wässrigen Phase zu verhindern. Aus diesen Gründen ist bei der Synthese von Diacylperoxiden gemäß der vorliegenden Erfindung sorgfältig darauf zu achten, daß die Anlage trocken ist und die Zutaten trocken gehalten werden. Wenn die Reagenzien oder die Anlage nicht völlig trocken sind, kann die Zugabe von Trockenmitteln, wie z.B. Drierite® (wasserfreies Calciumsulfat) zum Reaktionsgemisch die Ausbeute an Diacylperoxid erhöhen.

[0033] Die Temperatur der Reaktion wird so gewählt, daß das Interesse an einer schnellen Reaktion im Gleichgewicht mit der Notwendigkeit gehalten wird, einen Verlust an Diacylperoxid durch thermische Zersetzung zu verhindern. Da Diacylperoxide eine unterschiedliche Halbwertszeit aufweisen (die Zeit, bis zu der die Hälfte des Peroxids verbraucht ist; eine Funktion der Temperatur), variieren die Reaktionstemperaturen, aber brauchbare Temperaturen liegen im Bereich von etwa -40°C bis etwa 40°C. Für Diacylperoxide wie z.B. HF-PO-Dimerperoxid, Heptafluorbutyrylperoxid, Isobutyrylperoxid und Bis[perfluor(fluorsulfonyl)acetyl]peroxid ist ein Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa 20°C typisch, etwa -10°C bis etwa 10°C wird bevorzugt, und etwa -5°C bis etwa 5°C wird stärker bevorzugt, wenn Natriumpercarbonat oder Natriumperborat eingesetzt wird. Wenn Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt zur Herstellung dieser Diacylperoxide eingesetzt wird, ist die stärker bevorzugte Temperatur etwa 0°C bis etwa 10°C. Der Verlust an Diacylperoxid durch thermische Zersetzung wird am besten minimiert, indem die Reaktionsdauer auf einem Bruchteil der Halbwertszeit von Diacylperoxid bei der Reaktionstemperatur gehalten wird. Eine Reaktionsdauer von nicht mehr als einem Viertel der Halbwertszeit von Diacylperoxid bei der Reaktionstemperatur wird bevorzugt.

[0034] Da rückständiges Acylhalogenid eine Verunreinigung in dem Diacylperoxid-Produkt ist und ferner eine Säurequelle bildet, die zur Korrosion führen kann, ist es wünschenswert, die Synthese so durchzuführen, daß sie so viel Diacylperoxid wie möglich liefert. Die Ausbeute beträgt vorzugsweise mindestens etwa 25%, stärker bevorzugt mindestens etwa 50%, noch stärker bevorzugt mindestens etwa 70% und am stärksten bevorzugt mindestens etwa 90%.

[0035] Wenn Diacylperoxid gemäß der vorliegenden Erfindung auf diskontinuierliche Weise synthetisiert wird, wird organisches Acylhalogenid als Reaktant in kompatiblem aprotischem Lösungsmittel mit Peroxidkomplex vermischt. Überraschenderweise zeigt sich, daß die Ausbeute an Diacylperoxid mit zunehmendem Molverhältnis des Peroxids in dem Peroxidkomplex zu dem Acylhalogenid ansteigt.

[0036] Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis mindestens etwa eins zu eins. Stärker bevorzugt beträgt das Molverhältnis mindestens etwa zwei zu eins. Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis mindestens etwa vier zu eins. Da der Peroxidgehalt des Peroxidkomplexes von der Natur des Komplexes abhängig ist, wird die Masse des Komplexes, die ein Mol Peroxid oder dessen Äquivalent enthält, von der Zusammensetzung des betrachteten Komplexes abhängen.

[0037] Zur Herstellung von Diacylperoxid in einer kontinuierlichen Reaktion gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Zufluß, der sich aus organischem Acylhalogenid in einem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel zusammensetzt, in Abwesenheit von organischen Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen oxi-

dationsempfindlich sind, kontinuierlich mit einem Bett in Kontakt gebracht, das aus Peroxidkomplex besteht, um einen Produktstrom zu bilden, der Diacylperoxid in kompatiblem aprotischem Lösungsmittel enthält. Das Bett kann die Form einer Säule aufweisen, die mit Peroxidkomplex und wahlweise einem inerten Material gefüllt ist. Der Zweck des inerten Materials ist, die Durchfluß- und Temperatursteuerung zu erleichtern. Wie oben festgestellt, sollte die Synthese so ausgeführt werden, daß eine hohe Ausbeute an Diacylperoxid erzielt wird. Das kontinuierliche Verfahren wird bevorzugt, da es ermöglicht, Diacylperoxid nach Bedarf herzustellen und sofort zu verbrauchen. Wenn dies gewünscht wird, kann das Diacylperoxid in kompatiblem aprotischem Lösungsmittel gesammelt und vorteilhaft direkt in dieser Form eingesetzt werden. Das kontinuierliche Verfahren stellt sicher, daß immer frisches Diacylperoxid verfügbar ist, und beseitigt die Notwendigkeit zur Lagerung von Diacylperoxid, die im allgemeinen niedrige Temperaturen erfordert und daher empfindlich gegen Stromausfälle und Anlagendefekte ist. Ferner ist es wie bei jedem Oxidationsmittel ein vernünftiges Vorgehen, die vorrätig gehaltenen Diacylperoxidmengen zu minimieren. In den Beispielen werden sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Verfahren demonstriert.

BEISPIELE

GLOSSAR

HFPO = Hexafluorpropylenoxid

HFPO-Dimerperoxid = $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C=O})(\text{CF}_3)\text{OO}(\text{C=O})\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ HFPO-Dimersäurefluorid = $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C=O})\text{F}$

DAF = HFPO-Dimersäurefluorid

CFC-113 = $\text{CF}_3\text{Cl}-\text{CFCl}_2$

Vertrel® XF = $\text{CF}_2\text{CFHCHFCF}_2\text{CF}_3$ (2,3-Dihydroperfluorpentan), beziehbar von DuPont Company, Wilmington, Delaware, USA

Fluorether E2 = $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ (2H-Perfluor-5-methyl-3,6-dioxanonan), beziehbar von Lancaster Synthesis Inc., Windham, New Hampshire, USA

TESTVERFAHREN

[0038] Nach dem vorliegenden Verfahren gebildete Diacylperoxide werden durch Peroxidtitration unter Anwendung des folgenden Standardverfahrens analysiert. In einem locker verstöpftenen Erlenmeyerkolben werden einige Gramm Trockeneis zu 25 ml Eisessig gegeben, wodurch Sauerstoff aus dem System ausgespült wird. 5,0 ml einer Lösung von 30 g Kaliumiodid in 70 ml von Sauerstoff befreitem Wasser werden zugesetzt, und dann werden 5,0 ml zu analysierende Peroxidlösung zugesetzt. Die Mischung wird 30 min gerührt, um das Peroxid mit dem Iodid reagieren zu lassen. 100 ml von Sauerstoff befreites Wasser wird zugesetzt, und das Reaktionsgemisch, das eine tiefe Iodfarbe aufweist, wird mit 0,1 N Natriumthiosulfat titriert, bis seine Farbe hellgelb wird. Dann wird 0,5 g Thyodene® (Fisher Scientific Co.) als iodometrischer Indikator zugesetzt, der die Farbe des Reaktionsgemischs nach blau umschlagen lässt. Die Titration wird mit 0,1 N Natriumthiosulfat bis zu einem farblosen Endpunkt fortgesetzt. Die molare Konzentration von Peroxid ist gleich 0,01, multipliziert mit der Gesamtzahl der ml 0,1 N Natriumthiosulfatlösung, die der Reaktion zugesetzt werden.

BEISPIEL 1

SYNTHESE VON HFPO-DIMERPEROXID IN CFC-113 UNTER VERWENDUNG VON NATRIUMPERCARBONAT

[0039] Ein Rundkolben wird mit 50 ml CFC-113 und 2,0 g trockenem Natriumpercarbonat (13 mmol Natriumpercarbonat oder 19 mmol H_2O_2 -Äquivalent) gefüllt. Nach dem Abschrecken des Kolbeninhalts auf 0°C werden 5,2 ml (25 mmol) HFPO-Dimersäurefluorid (DAF) zugesetzt, und die entstehende Aufschämmung wird 3 Stunden magnetisch gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann durch eine Drierite®-Glaswollematte filtriert, wobei angenommen wird, daß durch diesen Vorgang etwaiges nicht umgesetztes Natriumpercarbonat und freies H_2O_2 entfernt werden. Das Filtrat wird titriert, und es wird ein Gehalt von 0,18 M Peroxid festgestellt. Bei Annahme eines Produktvolumens von 55 ml ergeben sich 9,9 mmol Peroxid oder eine Ausbeute von 79%, bezogen auf das organische Ausgangs-Acylfluorid, DAF.

BEISPIEL 2

SYNTHESE VON HFPO-DIMERPEROXID IN CFC-113 UNTER VERWENDUNG VON NATRIUMPERBORAT

[0040] Eine Aufschämmung von 4,9 g Natriumperboratmonohydrat (49 mmol, Aldrich) in 75 ml CFC-113 wird in einem Rundkolben unter Stickstoffüberdruck magnetisch gerührt. Der Kolben wird in ein Naßeisbad getaucht, und sobald sein Inhalt abgekühlt ist, werden 5,2 ml HFPO-Dimersäurefluorid (25 mmol) ohne Rühren zugesetzt. Der Inhalt des Kolbens wird 3 Stunden bei 2°C bis 6°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vaku umfiltriert, das Filterkissen mit CFC-113 gespült, und das Filtrat wird sofort mit 25 g Drierite® mit Zusatz von CFC-113 gewaschen. Durch den Durchgang durch das Drierite® wird die Lösung merklich trübe. Dies ergibt 69 ml HFPO-Dimerperoxidlösung, dessen Titration 0,12 M Peroxid (66% Ausbeute) ergibt. Am nächsten Morgen wird das Produkt dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen und erneut titriert, woraus sich ein Gehalt von 0,13 M Peroxid ergibt (ein Teil des CFC-113 ist unter Umständen in dem Waschprozeß verdunstet, wodurch sich die Peroxidkonzentration erhöht).

BEISPIEL 3

SYNTHESE VON HFPO-DIMERPEROXID IN CFC-113 UNTER VERWENDUNG VON HYDRATISIERTEM Natriumperborat

[0041] Eine Aufschämmung von 7,7 g Natriumperborattetrahydrat (50 mmol, Aldrich) in 75 ml CFC-113 wird in einem Rundkolben unter Stickstoffüberdruck magnetisch gerührt. Der Kolben wird in ein Naßeisbad getaucht, und sobald sein Inhalt abgekühlt ist, werden 5,2 ml HFPO-Dimersäurefluorid (25 mmol) unter Rühren zugesetzt. Der Inhalt des Kolbens wird 3 Stunden bei 2°C bis 5°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vaku umfiltriert, das Filterkissen mit CFC-113 gespült, und das Filtrat wurde sofort mit 25 g Drierite® mit Zusatz von CFC-113 gewaschen. Durch den Durchgang durch das Drierite wurde die Lösung merklich trübe. Dies ergab 74 ml HFPO-Dimerperoxidlösung, deren Gehalt durch Titration zu 0,042 M Peroxid (25% Ausbeute) bestimmt wurde. Am nächsten Morgen wird das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und erneut titriert, und es ergeben sich 0,046 M Peroxid (ein Teil des CFC-113 ist unter Umständen in dem Waschvorgang verdunstet, wodurch sich die Peroxidkonzentration erhöht).

[0042] Das Natriumperborattetrahydrat ist zwar in dieser Synthese wirksam, weist aber eine geringere Dimerperoxid-Ausbeute auf. Dies zeigt, daß die Gegenwart von Wasser für die Reaktion nachteilig ist. In der ausführlichen Beschreibung der Erfindung wird darauf hingewiesen, daß Natriumperboratmonohydrat eigentlich ein wasserfreies Salz ist, und daß Natriumperborattetrahydrat tatsächlich ein Trihydrat ist. Die Zugabe eines Trockenmittels, wie z.B. von Drierite®, könnte die Ausbeute durch Aufnahme des Wassers verbessern, das durch das hydratisierte Natriumperborat eingebracht wird.

BEISPIELE 4-8

EINFLUSS DES PERCARBONAT:ACYLHALOGENID-VERHÄLTNISSES

[0043] Es werden die Versuchsbedingungen von Beispiel 1 eingehalten, außer daß anstelle von CFC-113 das Reaktionslösungsmittel Fluorether E2 ist, und die Konzentrationen von Natriumpercarbonat und DAF werden variiert, um die Wirkung des Verhältnisses auf die Produktausbeute zu bestimmen. Die Temperaturen werden bei 0°C gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Das Ausbeuteergebnis von 104% kann auf Verdunstung von Lösungsmittel im Verlauf der Analyse zurückzuführen sein, oder es kann ein experimenteller Fehler sein.

TABELLE 1

Beispiel	Molverhältnis		Reaktionszeit (h)	Ausbeute
	Percarbonat	DAF		
4	1	1	3	61%
5	1,5	1	3	79%
6	2	1	3	89%
7	4	1	3	104%
8	1,5	1	0,5	31%

[0044] Die Beispiele 4 bis 8 zeigen, daß durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Percarbonat zu Acylhalogenid die Ausbeute zunimmt. Dies steht im Gegensatz zum Stand der Technik (McKillop und Sanderson, S. 6152) sowie zu den Erwartungen auf der Basis der Stöchiometrie der Reaktion. Gleichung (2) zeigt die gewünschte Reaktion zwischen dem Peroxidkomplex, der einfach als Wasserstoffperoxid dargestellt ist, und Acylhalogenid:



[0045] Die konkurrierende, unerwünschte Reaktion ist die Bildung von Persäure, dargestellt in Gleichung (3):



[0046] Die Erhöhung des Verhältnisses von Peroxid zu Acylhalogenid sollte die Reaktion von Gleichung (3) verstärken und die von Gleichung (2) abschwächen. Überraschenderweise wird das Gegenteil beobachtet.

BEISPIEL 9

SYNTHESE VON ISOBUTYRYLPEROXID

[0047] Ein Rundkolben wird mit 50 ml CFC-113 und 2,0 g Natriumpercarbonat (13 mmol oder 19 mmol H₂O₂-Äquivalent) gefüllt. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts auf 0°C werden 2,60 ml Isobutyrylchlorid (25 mmol) zugesetzt, und die entstehende Aufschämmung wird 223 Minuten magnetisch gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Drierite®-Glaswollematte filtriert und in frischem CFC-113 gewaschen. In dem Filtrat, das jetzt ein Volumen von 59 ml aufweist, wird ein Peroxidgehalt von 0,083 M gemessen, d.h. eine Ausbeute von 39%, bezogen auf das Ausgangs-Isobutyrylchlorid. Die Peroxidlösung wird dreimal mit ~60 ml Wasser gewaschen. Die gewaschene Lösung wird erneut titriert, und es wird ein Peroxidgehalt von 0,050 M ermittelt. Das Waschen mit Wasser kann unter Umständen rückständiges anorganisches Peroxid entfernt haben, das durch die Drierite®-Filtration nicht entfernt wurde, aber wahrscheinlicher ist, daß ein Teil des Isobutyrylperoxids durch Hydrolyse zerstört wurde.

[0048] Dieses Beispiel zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffacylperoxiden sowie von Fluorkohlenstoffacylperoxiden eingesetzt werden kann.

BEISPIEL 10

SYNTHESE VON HEPTAFLUORBUTYRYLPEROXID

[0049] Ein Rundkolben wird mit 50 ml CFC-113 und 2,0 g Natriumpercarbonat (13 mmol oder 19 mmol H₂O₂-Äquivalent) gefüllt. Nach Abkühlen des Kolbeninhalts auf 0°C werden 3,73 ml Heptafluorbutyrylchlorid (25 mmol) zugesetzt, und die entstehende Aufschämmung wird 3,3 Stunden magnetisch gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Drierite®-Glaswollematte filtriert und in frischem CFC-113 gewaschen, wobei angenommen wird, daß durch diesen Vorgang etwaiges nicht umgesetztes Percarbonat und freies H₂O₂ entfernt wird. In dem Filtrat, das jetzt ein Volumen von 45 ml aufweist, wird ein Peroxidgehalt von 0,10 M ermittelt, für eine Ausbeute von 37%, bezogen auf das Ausgangs-Heptafluorbutyrylchlorid. Um sicherzustellen, daß das gesamte Natriumpercarbonat und Wasserstoffperoxid durch die Filtration durch Drierite® entfernt worden ist, wird die Peroxidlösung dreimal mit 45–50 ml Wasser gewaschen. Bei erneuter Titration wird noch ein Gehalt von 0,10 M Peroxid in der Lösung festgestellt.

BEISPIEL 11

SYNTHESE VON BIS[PERFLUOR(FLUORSULFONYL)ACETYL]PEROXID

[0050] Ein Rundkolben wird mit 50 ml CFC-113 und 2,0 g Natriumpercarbonat (13 mmol oder 19 mmol H₂O₂-Äquivalent) gefüllt. Nach Abkühlen des Kolbeninhalts auf 0°C werden 2,83 ml FSO₂CF₂(C=O)F (25 mmol) zugesetzt, und die entstehende Aufschämmung wird 3 Stunden magnetisch gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Drierite®-Glaswollematte filtriert, in frischem CFC-113 gewaschen, wobei angenommen wird, daß durch diesen Vorgang etwaiges nicht umgesetztes Percarbonat und freies H₂O₂ entfernt wird. In dem Filtrat, das jetzt ein Volumen von 52 ml aufweist, werden 0,10 M Peroxid für eine Ausbeute von 42% ermittelt, bezogen auf das Ausgangs-FSO₂CF₂(C=O)F.

[0051] Dieses Beispiel zeigt, daß Acylhalogenide mit hydrolysierbaren funktionellen Gruppen durch das erfundungsgemäße Verfahren in Diacylperoxide umgewandelt werden können, ohne die hydrolysierbare funktionelle Gruppe zu beeinflussen.

BEISPIEL 12

SYNTHESE VON HFPO-DIMERPEROXID IN CFC-113 UNTER VERWENDUNG VON HARNSTOFF/WASSERSTOFFPEROXID-ADDUKT

[0052] Ein Rundkolben unter Stickstoffüberdruck wird unter Kühlung im Eisbad mit 75 ml CFC-113, 2,65 g Na_2CO_3 (25 mmol), 2,35 g Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt (25 mmol, $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) und 5,2 ml HFPO-Dimersäurefluorid (25 mmol) gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei -7°C bis 2°C (meist bei 1°C bis 2°C) gerührt, durch ein Vakuumfilter mit CFC-113 gewaschen und in einer Chromatographiesäule mit CFC-113 durch 25 g Drierite® gewaschen. Dies ergibt 97 ml CFC-113-Lösung, deren Peroxidgehalt durch Titration zu 0,046 M bestimmt wird (37% Ausbeute). Nach dreimaligem Waschen der CFC-113-Lösung mit Eiswasser ergibt die Titration in Peroxid immer noch 0,046 M.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Diacylperoxid, das aufweist: Inkontaktbringen eines organischen Acylhalogenids und eines Peroxidkomplexes in einem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel, das im wesentlichen frei von Verbindungen ist, die durch den Peroxidkomplex oder durch Produkte der Reaktion eines organischen Säurehalogenids mit dem Peroxidkomplex oxidierbar sind, wobei der Peroxidkomplex keine Persulfate oder Monopersulfate enthält, wobei das kompatible aprotische Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogenkohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffethern und deren Gemischen besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner das Auffangen des diacylperoxidhaltigen kompatiblen aprotischen Lösungsmittels aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner eine Begrenzung des vorhandenen Wasseranteils aufweist, um die Bildung einer wässrigen Phase zu verhindern.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Peroxidkomplex in dem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel im wesentlichen unlöslich und als feste Phase vorhanden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Peroxidkomplex aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Natriumpercarbonat, Natriumperborat und Harnstoff/Wasserstoff-Addukt und deren Gemischen besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis des Peroxids in dem Peroxidkomplex zu dem organischen Acylhalogenid mindestens gleich 1:1 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur zwischen -40°C und 40°C ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur zwischen -20°C und 20°C ausgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur zwischen -10°C und 10°C ausgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur ausgeführt wird, die so gewählt ist, daß die Reaktionsdauer nicht mehr als ein Viertel der Halbwertszeit des Diacylperoxids bei der Reaktionstemperatur beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das organische Acylhalogenid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus fluororganischen Acylhalogeniden besteht.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das organische Acylhalogenid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus perfluororganischen Acylhalogeniden besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das organische Acylhalogenid Isobutyrylhalogenid ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das kompatible aprotische Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Chlorfluorkohlenstoffen, Chlorfluorkohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Fluorkohlenwasserstoffen, Perfluorkohlenstoffen und deren Gemischen besteht.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, das kontinuierlich ausgeführt wird, indem ein Zufluss, der das organische Acylhalogenid in dem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel enthält, mit einem Bett in Kontakt gebracht wird, das den Peroxidkomplex aufweist, um einen Produktstrom zu erzeugen, der Diacylperoxid in dem kompatiblen aprotischen Lösungsmittel aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen