



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 237 673 A1

 4(51) C 08 G 65/26
 C 08 G 65/32
 C 07 C 43/12

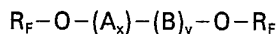
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 276 681 5 (22) 24.05.85 (44) 23.07.86

 (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
 (72) Groß, Udo, Dr. rer. nat., DD
(54) Verfahren zur Herstellung neuer Fluorcarbon-modifizierten α -, ω -Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Fluorcarbon-modifizierten α -, ω -Polyole, die grenzflächenaktive Eigenschaften aufweisen. Ziel der Erfindung ist es, diese Eigenschaften weiterhin zu beeinflussen und dabei auch ökonomische Vorteile anzustreben. Erfindungsaufgabe ist die Bereitstellung von Herstellungsverfahren für die neuen Erfindungen. Erfindungsgemäß hergestellt werden Fluorcarbon-modifizierten Verbindungen der allgemeinen Formel



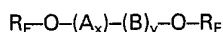
worin R_F die Bedeutung $C_nF_{2n-1}-$, $C_nF_{2n+1}-$ oder $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2-$ hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, A ist $-O-CH_2-CH_2-$,

B ist $-O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-$, x ist 1 bis 300 und y ist 0 bis 100,

wobei A und B alternierend, blockweise oder statistisch auftreten können, sowie deren Derivate, durch Umsetzung von Polyolen mit reaktiven Fluorcarbonen oder Veresterung der Polyole, Überführung in das Dihalogenid und anschließender Umsetzung mit dem Alkalisalz eines polyfluorierten Alkohols. Die neuen Verbindungen sind grenzflächenaktiv und können beispielsweise als Emulgatoren eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen fluorcarbonmodifizierten α, ω -Polyolen der allgemeinen Formel



worin R_F die Bedeutung $C_nF_{2n-1}-$, $C_nF_{2n+1}-$ oder $C_nF_{2n+1}CH_2-$ hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 sein kann;

A steht für die Gruppe $-O-CH_2-CH_2-$

B steht für die Gruppe $-O-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-$;

x ist 1 bis 300 und y ist 0 bis 100;

und wobei A und B alternierend, blockweise oder statistisch auftreten können; und von diesen Verbindungen abgeleitete Derivate unterschiedlichster Molekülmasse, **gekennzeichnet dadurch**, daß

- a) Polyole der allgemeinen Formel $HO-(A)_x-(B)_y-OH$ worin A, B, x und y die oben genannte Bedeutung haben mit reaktiven Fluorcarbonen unter Bildung der entsprechenden fluorierten Diether direkt oder in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel im Temperaturbereich von 0 bis 120°C, in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt werden, oder
 - b) die oben genannten Polyole verestert, in das Dihalogenid überführt und anschließend mit dem Alkalisalz eines polyfluorierten Alkohols zum entsprechenden Diether umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Pkt. 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als reaktive Fluorcarbone Perfluoralkene, Perfluoralkohole oder Perfluoralkylhalogenide eingesetzt werden.
 3. Verfahren nach Pkt. 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als basischer Katalysator K_2CO_3 , NaOH und KOH eingesetzt werden sowie elementares Natrium zur Herstellung eines Dinatriumsalzes des Ausgangspolyols.
 4. Verfahren nach Pkt. 1 b, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktion in umgekehrter Reihenfolge, ausgehend vom Alkalisalz des polyfluorierten Alkohols, durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach Pkt. 1 a, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Essigsäureethylester, Acetonitril, Diethylether, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff oder deren Gemische verwendet werden.
 6. Verfahren nach Pkt. 1 a, 2, 3 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur 20 bis 70°C, beträgt.
 7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß x eins bis zwei und y gleich null ist.
 8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß x 50 bis 180 und y null bis 40 ist.
 9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß n sechs bis 10 ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fluorcarbonmodifizierte Polyole, wobei die Vertreter mittlerer und hoher Molmassen grenzflächenaktive Eigenschaften aufweisen, während die Derivate niedermolekularer Polyole, z. B. von Ethylenglykol, inerte Flüssigkeiten darstellen. Die grenzflächenaktiven Verbindungen sind nichtionogene Fluortenside, die sowohl in wäßrigen Systemen wie auch in organischen Lösungsmitteln wirksam sind und die als geeignete Emulgatoren insbesondere für die Herstellung von Perfluorcarbon-Emulsionen Anwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

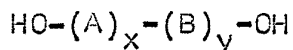
Die eingesetzten Polyole sind Handelsprodukte (Carbowachs, Oxidwachs, Pluronic), die im großen Maßstab industriell nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden. Es ist bekannt, durch Funktionalisierung der α, ω -ständigen Hydroxylgruppen die Grenzflächeneigenschaften dieser Polyole zu verändern. So wird von M. de Groote mit USP 3.110.682 (1963) ein Verfahren beansprucht, daß die Veresterung von Blockpolymeren mit Molekulargewichten von 2600-6000 und einem Ethylenoxid-Gehalt von 14-31 % durch Dicarbonsäuren zum Inhalt hat. Dieses Produkt dient als Demulgator zum Brechen von Erdölemulsionen. W. H. Kirkpatrick beschreibt in USP 2.950.299 (1960) Standardreaktionen von Polyolen zur Herstellung organischer Ester. Die Herstellung perfluorierter Diester von Polyglykolen ist bereits seit 1953 bekannt. Durch Acylierung von Pentaglykol mit Perfluorooctansäurechlorid haben R. Filler et al. den entsprechenden Diester erhalten (IAES, 75 966, (1953). Es ist weiter bekannt, polyfluorierte grenzflächenaktive 2,2-Dihydroperfluoralkansäurediester von Polyglykolen nach OS 2.656.423 (1978) (Bathelt u. Schmierer Hoechst) herzustellen. Diese Verbindungen sind wirksame Fluortenside, die in der Textilindustrie als Netzer und Reiniger eingesetzt werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, fluorierte grenzflächenaktive Verbindungen in Form der chemisch stabilen α, ω -diperfluoralkyl-Polyglykolether zu entwickeln, die vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung neuer fluorcarbonmodifizierter Polyole bereitzustellen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Polyole der allgemeinen Formel



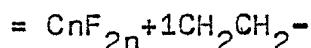
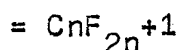
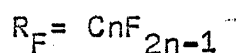
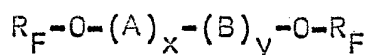
worin A für die Gruppe $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$x = 1-300$

B für die Gruppe $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$

$y = 0-100$

steht und wobei A und B alternierend, blockweise oder statistisch auftreten können, im Sinne einer modifizierten Williamson-Ethersynthese mit F-Alkenen oder Perfluoralkylethylhalogeniden in einem geeigneten Lösungsmittel und in Gegenwart eines basischen Katalysators als Protonenakzeptor umgesetzt werden. Die resultierenden Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind durch die folgende allgemeine Struktur gekennzeichnet:



$n = 1-20$

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20–100°C, vorzugsweise von 30–70°C, durchgeführt. Die Fluorkomponente wird im Vergleich zum Polyol im Molverhältnis von 2,0–2,4 zu 1 eingesetzt. Als Fluorolefine sind die Fluorolefine/Paraffin-Gemische, wie sie nach DDR-PS 137706 (1979) durch strahlenchemischen Abbau von PTFE erhalten werden, verwendbar. Prinzipiell kann die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, jedoch ist es zweckmäßig, zur leichteren Handhabung der Ausgangskomponenten, ein organisches Lösungsmittel zu verwenden. Geeignete Lösungsmittel sind Essigsäureethylester, Dioxan oder CCl_4 . Der Katalysator wird in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, um über Natriumalkoholat oder NaOH das Dinatriumsalz des Polyols herzustellen. In derselben Weise kann auch Kaliumcarbonat als Protonenakzeptor eingesetzt werden. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden zunächst durch Filtration die anorganischen Salze abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die erzielten Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Die chemischen Strukturen der Reaktionsprodukte und ihre ^{19}F -NMR-spektroskopische Identifizierung sind für Perfluoralkenylmonoether beschrieben. (Groß, U., J. Fluorine Chem. **26** [1984] 457) Als Hauptprodukt tritt das Allylsubstitutionsprodukt auf. Eine einfache analytische Charakterisierung erfolgt auf IR-spektroskopischem Wege durch die C-F-Valenzschwingungsbande bei 1100–1800 cm^{-1} . Als Maß für die Vollständigkeit der Reaktion kann die Abnahme der Intensität der OH-Banden der Polyole im Bereich von 3600 cm^{-1} dienen.

Als eine weitere erfindungsgemäße Variante zur Herstellung perfluorierter Diether von Polyglykolen dient die Reaktion eines Perfluoralkylethyljodids, wie es kommerziell erhältlich ist, mit einem Polyglykol bzw. dem Dinatriumsalz dieser Verbindung. Je nach Verfügbarkeit der perfluorierten Verbindungen kann die Ethersynthese nach Williamson auch umkehrbar gestaltet werden, d. h. ein Na-Perfluoralkylethylalkoholat wird mit dem Dihalogenid, vorzugsweise dem Dibromid des Polyols, umgesetzt. Gemäß dieser Variante kann der perfluoralkylmodifizierte Diether aus einem Lösungsmittel wie z. B. Dioxan, nach Abfiltrieren von Natriumbromid in hohen Ausbeuten isoliert werden.

Ein bedeutender ökonomischer Vorteil der Erfindung ist, daß ein relativ geringer Gehalt an Perfluorcarbon in den erfindungsgemäßen Polyglykoldiethern Grenzflächenaktive Eigenschaften erzeugt, wie sie üblicherweise für niedermolekulare Fluortenside charakteristisch sind. Außerdem bewirkt die Einführung hydrophober Perfluorcarbongruppierungen eine Erniedrigung des HLB-Wertes der sehr hydrophilen Ausgangspolyole und gibt damit die Möglichkeit der HLB-Anpassung an spezielle Emulgierprobleme, beispielsweise bei der Herstellung von Perfluorcarbonemulsionen (HLB-Wert = Hydrophil-Lipophil-balance-Wert).

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem Dreihalskolben werden 42 g (3 mmol) eines 17/80-PO-EO-Blockpolymers und dem durchschnittlichen Molekulargewicht von 8500 (Molekulargewicht Propylenoxid PO = 1700, Ethylenoxid EO = 80%) in 200 ml getrocknetem Essigsäureethylester gelöst. Es werden 8 g Kaliumcarbonat hinzugegeben und unter Rühren 30 g eines Perfluoralken/-alkan-Gemisches des Siedebereiches 135–170°C (Kettenlänge C10/11) zugetropft. Nach Erwärmen auf 60°C wird 4 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch zur Abtrennung der anorganischen Salze über einen Filter abgesaugt. Überschüssiges Perfluoralken und das nicht reaktive Perfluoralken werden als nicht mischbare Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Zur Entfernung von nichtumgesetztem Ausgangspolyol wird die organische Phase mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt. Nach Abtrennung der organischen Phase wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es werden 40 g eines

Die Struktur konnte durch schwingungsspektroskopische und Kernresonanzuntersuchungen bestätigt werden. Die Oberflächenspannung (Wasser/Luft) und die Grenzflächenspannungen (Wasser/n-Heptan; Wasser/Perfluorodekalin) wurden nach der Ringmethode von Du NOÜY bestimmt.

c g/l	10	1	0,1	0,01	CMC
γ mN/m	30,0	32,1	34,8	43,6	$3,9 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Grenzflächenspannungen je einer 0,05%igen wäßrigen Lösung gegen Perfluorodekalin (PFD) und gegen n-Heptan (H)

$$\gamma_{\text{PFD}} = 15,8 \text{ mN/m} \quad \gamma_{\text{H}} = 10,2 \text{ mN/m}$$

Der Randwinkel Θ auf Polytetrafluorethylen (PTFE) beträgt 54,5°.

Beispiel 2

48 g (0,02 mmol) eines PO-EO-Blockpolymeren der Nomenklatur 17/30 (Molekulargewicht PO = 1700, EO = 30%) mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2400, gelöst in 100 ml getrocknetem Essigsäureethylester, werden in einem Glaskolben vorgelegt mit 8 g Kaliumcarbonat versetzt. Über einen Tropftrichter werden 50 g (0,05 mol) eines Perfluoralkan/-alkan-Gemisches (Siedebereich 135–170°C) unter Rühren zugetropft. Nach 3stündiger Reaktion bei 50°C wird das Reaktionsgemisch, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Der Di-perfluoralkenylether des Polyols wird in 92%iger Ausbeute als ein flüssiges, gelbbraun gefärbtes Produkt erhalten. Diese Verbindung zeichnet sich trotz seines Molekulargewichts von 3500 in ihrem Grenzflächenverhalten durch die typischen Eigenschaften eines Fluortensids aus.

c (g/l)	10	1	0,1	0,01	CMC
γ mN/m	25,4	27,4	27,8	35,7	$7,1 \cdot 10^{-6}$ (mol/l)

$$\gamma_{\text{PFD}} = 8,8 \text{ mN/m} \quad \gamma_{\text{H}} = 5,7 \text{ mN/m}$$

Randwinkel auf PTFE: 50,4°

Beispiel 3

60 g (0,02 m) Polyethylenglykol mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht 3000, versetzt mit 12 g feinpulverigem Kaliumcarbonat, werden im Glaskolben zur Schmelze erwärmt. Unter Rühren werden 70 g eines Perfluoralkan/-alkan-Gemisches im Überschuß hinzugefügt. Nach 4stündiger Reaktion wird das Reaktionsprodukt in der entsprechenden Menge Essigsäureethylester gelöst und von den anorganischen Salzen abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das stark grenzflächenaktive Reaktionsprodukt in 96%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten.

c g/l	10	1	0,1	0,01	CMC
γ mN/m	28,0	28,6	32,8	43,6	$3,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l

$$\gamma_{\text{PFD}} = 14,2 \text{ mN/m} \quad \gamma_{\text{H}} = 11,1 \text{ mN/m}$$

Randwinkel auf PTFE 59,6°

Beispiel 4

In einem 3-Halskolben werden 15,5 g (0,25 mol) Ethylenglykol in 250 ml trockenem Dioxan gelöst und mit 67 g Kaliumcarbonat versetzt. Unter Rühren werden 300 g Perfluoralkan/-alkan-Gemisch des Siedebereichs 50–95°C (Kettenlänge $\text{C}_{6/7}$) zugetropft und 5 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Abtrennen der nichtreaktiven Perfluoralkanphase im Scheidetrichter wird die verbleibende Lösung in Wasser gegossen und die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Die anschließende fraktionierte Destillation liefert eine Hauptfraktion von 80 g mit einem Siedepunkt um 160°C. Das Produkt stellt eine farblose inerte Flüssigkeit mit hoher Sauerstofflöslichkeit dar. Die Struktur des erhaltenen Ethylenglykoldi-perfluoralkenylethers wurde durch IR- und ^{19}F -NMR-Untersuchungen bestätigt.

Beispiel 5

42 g (5 mmol) des PO-EO-Blockpolymers der Nomenklatur 17/80 werden mit 5 g 40%iger HBr in 80 ml Eisessig und in Gegenwart von 1 g konz. Schwefelsäure verestert zum Dibromid. Nach Isolierung wird dieses im Lösungsmittel Dioxan mit 7,2 g (32,5 mmol) des Natriumsalzes von 1H, 1H-Heptafluorbutanol, gelöst in Dioxan, tropfenweise versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Natriumbromid und Abdestillieren von Dioxan wird der Di-heptafluorobutylether des Polyol als weißer wachsartiger Feststoff mit stark grenzflächenaktiver Wirkung erhalten. IR- und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die folgende Struktur:

