



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 384 A3**4(51) C 08 G 65/48
C 07 C 43/12
C 11 D 1/72

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 275 201 4	(22)	16.04.85	(45)	09.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

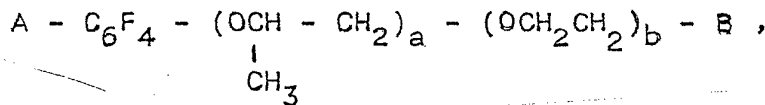
(72) Schulze, Jürgen, Dr. rer. nat., DD; Yakobson, George G., Prof. Dr. sc., verstorben; Dvornikova, Kira V., Dipl.-Chem., SU; Endler, Ingrid, DD; Osina, Olga I., Dipl.-Chem., SU; Platonov, Viatcheslav E., Dr. sc., SU; Pre-scher, Dietrich, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung fluoraromatischer nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluoraromatischen nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen aus Perfluorphenylverbindungen und Alkylenoxidaddukten. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht darauf, daß für die Herstellung grenzflächenaktiver Stoffe erstmals eine neue Stoffklasse, die der Fluoraromaten, zugänglich gemacht wird. Die erfindungsgemäßen fluoraromatischen nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffe finden aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften – insbesondere bewirken sie eine bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen – vielfältige Verwendung in Netz- und Reinigungsmitteln oder in Feuerlöschmitteln.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung fluoraromatischer nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe der allgemeinen Formel



worin

A C_nF_{2n+1} , $C_nF_{2n+1}CH_2O$, $HC_mF_{2m}CH_2O$, C_6F_5 , $C_6F_5CF_2$, $C_6F_5CH_2$, F

B OH, OC_pH_{2n+1} und

a die Werte 0 bis 10,

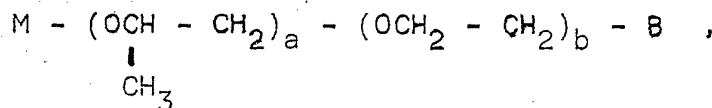
b 8 bis 25,

n 1 bis 8,

m 2, 4, 6 und 8 sowie

p 1 bis 4

sind, **gekennzeichnet** dadurch, daß Perfluorphenylverbindungen des Typs A – C_6F_5 , worin A die oben genannte Bedeutung besitzt, unter intensivem Rühren bei Normaldruck und einer Temperatur zwischen 20 und 130 °C mit Gemischen von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin

M ein Alkalimetall wie Na oder K ist und

B, a und b die oben genannten Bedeutungen haben,

und Alkalihydroxid oder metallischem Natrium umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß als Alkylenoxidaddukte reine Ethylenoxidaddukte oder gemischte Propylenoxid/Ethylenoxid-Addukte mit ein oder zwei Hydroxygruppen am Ende in mindestens molaren Mengen – bezogen auf die Perfluorphenylverbindung – eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fluoraromatischen nichtionogenen grenzflächenaktiven Verbindungen, die als hochwirksame Komponente in Netz- und Reinigungsmitteln oder in Feuerlöschmitteln verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Fluortenside gegenüber Kohlenwasserstoffensiden vorteilhafte Eigenschaften besitzen, so daß durch ihre Anwendung neue Produkte und Verfahrensentwicklungen auf verschiedenen Gebieten der Industrie möglich werden. Diese Fluortenside werden grundsätzlich aus fluorierten aliphatischen Verbindungen synthetisiert. Geeignete Wege dafür sind die Elektrofluorierung aliphatischer Säurehalogenide /Ind. Eng. Chem. 43, 2332 (1951)/, die Telomerisation von Tetrafluorethylen /J. Chem. Soc. (London) 60 (1951) und 3671 (1953)/, die Oligomerisierung von Tetrafluorethylen /J. Org. Chem. 31, (1966)/ und der strahlenchemische Abbau von Polytetrafluorethylen (DD-PS 131 555).

Es zeigte sich aber, daß eine breitere Palette von Tensiden unterschiedlicher Strukturformeln notwendig ist, um auf den verschiedenen Anwendungsgebieten jeweils optimale Wirkungen zu erzielen.

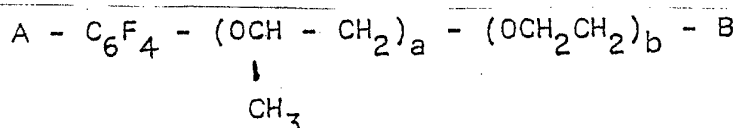
Synthesen grenzflächenaktiver Verbindungen unter Verwendung von Fluoraromaten sind nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Fluortensiden auf Basis von Fluoraromaten zu entwickeln, bei denen der spezifische Einfluß der fluoraromatischen Gruppierung innerhalb des Gebietes der Tensidchemie anwendungstechnisch wirksam werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung fluoraromatischer nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe der allgemeinen Formel



worin

A C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n+1}CH₂O, HC_mF_{2m}CH₂O, C₆F₅, C₆F₅CF₂, C₆F₅CH₂, F,

B OH, OC_pH_{2p+1} und

a die Werte 0 bis 10,

b 8 bis 25,

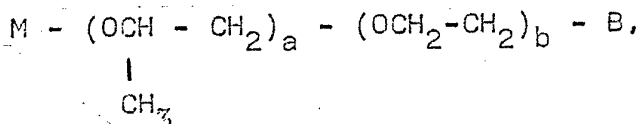
n 1 bis 8,

m 2, 4, 6 und 8 sowie

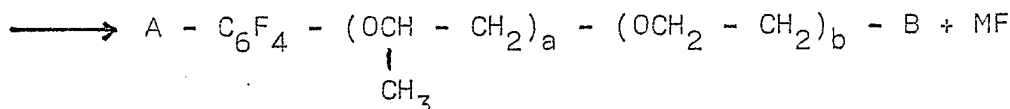
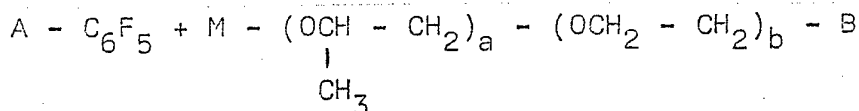
p 1 bis 4

sind,

indem erfindungsgemäß Perfluorphenylverbindungen des Typs A-C₆F₅, worin A die obengenannte Bedeutung besitzt, unter intensivem Rühren bei Normaldruck und einer Temperatur zwischen 20 und 130°C mit Gemischen von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin M ein Alkalimetall wie Na oder K ist und B, a und b die obengenannten Bedeutungen haben, und Alkalihydroxid oder metallischem Natrium umgesetzt werden.



Die Umsetzung erfolgt durch Kombinieren der beiden Reaktanten miteinander, wobei auch ein Lösungsmittel wie Acetonitril, Pyridin oder Dimethylsulfoxid zugegen sein kann.

Als Alkylenoxidaddukte eignen sich sowohl reine Ethylenoxidaddukte als auch gemischte Propylenoxid/Ethylenoxid-Addukte mit ein oder zwei Hydroxygruppen am Ende. Sie werden in mindestens molaren Mengen – bezogen auf die Perfluorphenylverbindung – eingesetzt.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen sind als Tenside einsetzbar. Sie reduzieren die Oberflächenspannung des Wassers maximal bis in den Bereich von 26 bis 20 mN/m.

Ausführungsbeispiele

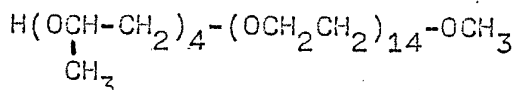
Beispiel 1

93 g (0,5 mol) Hexafluorbenzen werden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu einer Lösung von 11,5 g Natrium in 900 g Polyethylenglycol (MG450) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden lang bei 80 bis 100°C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt durch multiplikative Verteilung mit dem Lösungsmittelsystem gesättigte Natriumchloridlösung/Essigsäureethylester von den übrigen Verbindungen abgetrennt. Nach Abdampfen des Essigsäureethylesters werden 210 g (71% d. Th.) der Verbindung C₆F₅-(OCH₂-CH₂)₁₀-OH erhalten, deren Struktur IR- und ¹⁹F-NMR-Spektren bestätigen und deren wäßrige Lösungen folgende Oberflächenspannung besitzen:

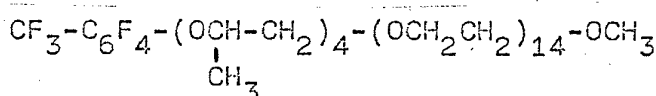
Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	26	34	46

Beispiel 2

23 g (0,1 mol) Octafluortoluen werden mit 88 g (0,1 mol) der Natriumverbindung des Ethylenoxid/Propylenoxid-Polymeren



langsam auf 80 bis 100°C erwärmt und für 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegossen. Die nichtreagierende Menge des Fluoraromaten (8 g) scheidet sich als untere Phase ab. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels werden 70,5 g (64%) der Verbindung



erhalten. ¹⁹F-NMR- und IR-Spektrum bestätigen die Struktur der grenzflächenaktiven Verbindung.

Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	24	29	33

Beispiel 3

Ein Gemisch von 39 g (0,1 mol) Perfluor-isobutylbenzen und 185 g (0,2 mol) Polyethylenglycol-monoethylester (20 Ethylenoxideinheiten), in dem zuvor 2,3 g (0,1 mol) Natrium gelöst werden, wird bei einer Temperatur von 90 bis 100 °C für 9 Stunden gerührt. Anschließend werden 9 g nichtumgesetzten Fluoraromats abdestilliert und der Rückstand in eine wäßrige Natriumchlorid-Lösung gegossen. Daraus läßt sich das gebildete Fluortensid mit Chloroform extrahieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 77,5 g (60%) der Verbindung $(CF_3)_2CF-CF_2-C_6F_4-(OCH_2CH_2)_{20}-OC_2H_5$. Die Struktur der Verbindung konnte durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektren sowie durch die Fluor-Elementaranalyse bestätigt werden.

In wäßriger Lösung liegt folgende Oberflächenspannung vor:

Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	23	27	29

Beispiel 4

Eine äquimolare Menge Kaliumhydroxid wird in 22 g (0,02 mol) Polyethylenglycol-monomethylether (MG1100) gelöst. Dazu werden 100 ml Acetonitril gegeben, darauf 11,3 g (0,02 mol) 1H,1H-Perfluorooctyl-pentafluorphenyl-ether. Unter Rühren wird 14 Stunden bei 80 bis 90 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Acetonitrils und Abscheiden der fluorhaltigen Ausgangsverbindung (5 g) aus dem in Wasser gegossenen Reaktionsgemisch wird durch multiplikative Verteilung mit dem System gesättigte

Natriumchlorid-Lösung/Essigsäureethylester das Zielprodukt $C_7F_{15}CH_2O-C_6F_4-(OCH_2CH_2)_{24}-OCH_3$ erhalten (18 g, 55% d. Th.).

1H - und ^{19}F -NMR-Spektren bestätigen die Struktur der grenzflächenaktiven Verbindung, deren wäßrige Lösung folgende Oberflächenspannung besitzt:

Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	21	22	26

Beispiel 5

5,6 g (0,1 mol) Kaliumhydroxid werden in 0,5 mol Polyethylenglycol (MG722) gelöst. Dazu werden langsam 49,6 g (0,1 mol) 1H,1H,7H-Perfluorheptyl-pentafluorphenyl-ether und 50 ml Pyridin gegeben. Die Reaktion erfolgt unter Abscheidung von Kaliumfluorid innerhalb von 14 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 100 °C. Durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser (400 ml) nach Abdestillieren des Pyridins im Vakuum wird der Anteil an nichtumgesetztem Fluoraromat abgetrennt. Aus dem verbleibenden Produkt wird nach Zugabe von 50 g Natriumchlorid und 200 ml Essigsäureethylester die Verbindung $H(CF_2)_6CH_2O-C_6F_4-(OCH_2CH_2)_{16}-OH$ extrahiert. Ausbeute 72 g (60% d. Th.).

^{19}F -, 1H -NMR sowie IR-Spektren bestätigen die Struktur. Bei 40 °C zeigen wäßrige Lösungen der Verbindung folgende

Oberflächenspannung:

Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	22	24	28

Beispiel 6

2,3 g (0,1 mol) Natrium werden in 109 g (0,2 mol) Polyethylenglycol (MG528) gelöst und dazu anschließend 38,4 g (0,1 mol) Perfluor-diphenylmethan getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 8 Stunden bei 90 bis 100 °C unter Rühren erwärmt. Nach Eintragen des Reaktionsproduktes in 500 ml gesättigte Natriumchlorid-Lösung wird daraus mit Essigsäureethylester das gebildete nichtionogene Tensid in einer Menge von 48 g (53% d. Th.) extrahiert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt die Struktur folgender Verbindung:

$C_6F_5-CF_2-C_6F_4(OCH_2CH_2)_{12}-OH$. Geringe Mengen an disubstituiertem Produkt beeinträchtigen die Grenzflächenaktivität nicht negativ:

Konz.	(Gew.-%):	1	0,1	0,01
σ	(mN/m):	20	21	25