



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 938 T2 2005.08.25**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 242 356 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 938.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/10812**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 923 569.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/046116**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 59/315**
C07C 51/363

(30) Unionspriorität:
470035 22.12.1999 US

(73) Patentinhaber:
Dyneon LLC, Oakdale, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

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

(72) Erfinder:
HINTZER, Klaus, Saint Paul, US; QIU, Zai-Ming, Saint Paul, US; MOORE, G., George, Saint Paul, US; SCHWERTFEGER, Werner, Saint Paul, US; SCHULZ, F., Jay, Saint Paul, US; WORM, T., Allan, Saint Paul, US; GROSS, L., Christopher, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **PERFLUORIERTER SÄUREFLUORIDE UND DEREN 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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft perfluorierte Säurefluoride, insbesondere perfluorierte 3-Alkoxypropionsäurefluoride, und ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen. Diese Verbindungen sind wertvolle Zwischenstufen, z.B. für Vinylether, die zur Herstellung einer Vielzahl von Fluorpolymeren, einschließlich derjenigen mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften, verwendet werden können.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Fluorierte Vinylether haben bei zahlreichen Fluorpolymeren Anwendungen gefunden. Beispielsweise können sie zur Herstellung von modifiziertem Polytetrafluorethylen (mPTFE) mit Tetrafluorethylen (TFE) copolymerisiert werden. Gleichmaßen können sie zur Herstellung von fluorplastischen und/oder fluorelastomeren Polymeren mit einer Vielzahl von anderen fluorierten Monomeren copolymerisiert werden. Einige der Vorteile des Einsatzes von Vinylethern in Fluorpolymeren sind in verschiedenen Übersichtsartikeln beschrieben. Siehe beispielsweise Modern Fluoropolymers, John Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, 1997. Siehe auch Emel'yanov et al., Zh. Org. Khim (1994), 30(8), 1266-70.

[0003] Zur Herstellung von fluorierten Vinylethern gibt es eine Anzahl von Wegen. In der Regel gehen diese Wege von perfluorierten Säurefluoriden aus. Siehe beispielsweise Modern Fluoropolymers, J. Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, 1997 und die darin zitierte Literatur.

[0004] Obwohl perfluorierte Säurefluoride üblicherweise bei der Synthese von fluorierten Vinylethern verwendet werden, existieren nur wenige Synthesewege, die ausgehend von Wasserstoff enthaltenden Vorläufern bekanntermaßen zu perfluorierten 3-Alkoxypropionsäurefluoriden führen.

[0005] Die U.S.-Patentschrift Nr. 2 713 593 offenbart beispielsweise die elektrochemische Fluorierung eines nicht fluorierten Carbonsäurechlorids unter Bildung von perfluoriertem Säurefluorid.

[0006] Ein weiterer Syntheseweg ist in V. V. Berenblit et al., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), (1975) 48(3) 709-11 offenbart. Bei diesem Weg wird ein Kohlenwasserstoffester unter Bereitstellung des perfluorierten Säurefluorids elektrochemisch fluoriert.

[0007] Diese Synthesewege sind nicht vollkommen zufriedenstellend, da die Ausbeute an Säurefluorid gering ist, z.B. weniger als 15 Gew.-%. Dies steht nicht hinter den allgemein geringen Ausbeuten an Ethern während der elektrochemischen Fluorierung zurück.

[0008] Ein dritter Weg der Synthese von Säurefluoriden ist in EPA 148 482 (Ohsaka et al.) und EPA 290 848 (Oka et al.) offenbart. Auf diesem Weg wird Tetrafluoroxetan mit mindestens teilweise fluoriertem Säurefluorid umgesetzt. Die resultierende Zwischenstufe wird unter Bereitstellung eines perfluorierten Säurefluorids fluoriert. Dieser Syntheseweg weist mindestens zwei Nachteile auf. Als erstes muss das Tetrafluoroxetan synthetisiert werden. Dies fügt der Synthese des Säurefluorids zusätzliche Schritte, Zeit und Kosten hinzu. Als zweites kann die Reaktion des mindestens teilweise fluorierten Säurefluorids mit dem Oxetan zur Bildung von Oligomeren führen und dadurch die Ausbeute des gewünschten Säurefluorids vermindern.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Säurefluorids aus einem teilweise fluorierten, Wasserstoff enthaltenden Ausgangsmaterial bereit. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein perfluoriertes Säurefluorid bereit, das die Formel



aufweist, wobei R_f ein perfluorierter, linearer oder verzweigter einwertiger aliphatischer Rest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1-20 (vorzugsweise 1 bis 5) Kohlenstoffatomen, ist. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte:

(a) Bereitstellen eines teilweise fluorierten, Wasserstoff enthaltenden Ausgangsmaterials der Formel



wobei R ein einwertiger, Wasserstoff enthaltender, linearer oder verzweigter aliphatischer (vorzugsweise Alkyl) Rest ist, der Sauerstoffatome enthalten kann und der 1–20 (vorzugsweise 1 bis 5) Kohlenstoffatome enthält; und Z ausgewählt ist aus -OH, einem Halogenatom (z.B. Chlor- oder Fluoratom) oder einem einwertigen, Wasserstoff enthaltenden, linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkoxyrest, der 1–20 (vorzugsweise 1–5) Kohlenstoffatome enthält, oder aus einem Anhydridrest, der aus R'COO- ausgewählt ist, wobei R' aus R oder $\text{ROCF}_2\text{CF}_2\text{COO-}$ ausgewählt ist, wobei R wie vorstehend definiert ist;

(b) Fluorieren des Ausgangsmaterials durch Inkontaktbringen mit einem fluorierenden Mittel unter Bedingungen, die ausreichen, um die Wasserstoffatome am Ausgangsmaterial mit Fluor zu ersetzen; und

(c) gegebenenfalls Umwandeln des Produkts von Schritt (b) in das perfluorierte Säurefluorid.

[0010] R und Z können, falls gewünscht, teilweise fluoriert sein. Zusätzlich können R und Z ein oder mehrere Sauerstoffatome enthalten.

[0011] Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff perfluoriert, dass sämtliche der Kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome mit Fluor ersetzt worden sind.

[0012] Überraschenderweise stellt das erfindungsgemäße Verfahren hohe Ausbeuten (vorzugsweise 50 Mol-% oder mehr) des perfluorierten Säurefluorids der Formel (1) bereit. Die Stand-der-Technik-Verfahren zur Herstellung von Säurefluoriden der Formel (1) ergeben typischerweise Ausbeuten des Säurefluorids von im wesentlichen weniger als 50 Mol-%, typischerweise weniger als 25 Mol-%. Zusätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren einfach anzuwenden. Es stellt das gewünschte Säurefluorid ohne Umwege bereit.

Ausführliche Beschreibung

[0013] Das Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Wasserstoff enthaltende Verbindung der Formel



wobei R und Z wie vorstehend beschrieben sind. R und Z können gleich oder voneinander verschieden sein. Vorzugsweise ist mindestens einer der Reste R und Z eine Methyl- oder Ethylgruppe. Die Ausgangsmaterialien der Formel (2) sind vorzugsweise Ester, Anhydride oder Ketone.

[0014] Wenn das Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ein Ester oder ein Anhydrid ist, besitzt es die Formel



wobei R'' ein einwertiger, Wasserstoff enthaltender Alkylrest, der 1 bis 20 (vorzugsweise 1 bis 5) Kohlenstoffatome enthält, oder



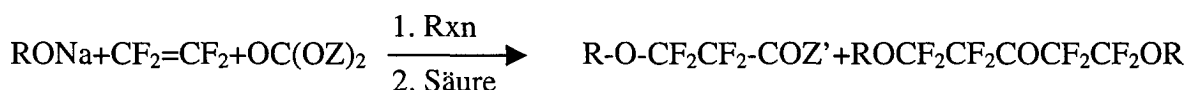
ist.

[0015] Wenn das Ausgangsmaterial ein Keton ist, besitzt es vorzugsweise die Formel



wobei R wie vorstehend beschrieben ist.

[0016] Ausgangsmaterialien, die bei der Erfindung geeignet sind, wurden bereits beschrieben. Siehe beispielsweise U.S.-Patentschrift Nr. 2 988 537 (Wiley), die die Umsetzung von Tetrafluorethylen (TFE) mit einem Natriumalkoxyolat in Gegenwart eines Dialkylcarbonats offenbart. Die Reaktion bildet eine Verbindung, die so dann unter Erhalt eines Wasserstoff enthaltenden, teilweise fluorierten Ausgangsmaterials der Formel (2) mit wasserfreier Säure behandelt werden kann. Die Reaktionsabfolge kann folgendermaßen graphisch dargestellt werden:



wobei Z' aus einem Halogenatom oder einem einwertigen, Wasserstoff enthaltenden, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist und R wie vorstehend definiert ist.

[0017] Siehe auch U.S.-Patentschrift Nr. 5 235 094 (Darst et al.), die einen weiteren Weg zur Synthese eines teilweise fluorierten Esters der Formel (3) offenbart.

[0018] Die teilweise fluorierten Ester der Formel (3) können unter Anwendung von der Fachwelt gut bekannten Verfahren in die entsprechenden Anhydride überführt werden.

[0019] Das teilweise fluorierte Ausgangsmaterial wird fluoriert, indem es unter Bildung einer Zwischenstufe, in der alle vorhandenen Wasserstoffatome aus dem Ausgangsmaterial mit Fluor ersetzt sind, mit Fluor in Kontakt gebracht wird. Dies erfolgt unter Bedingungen, die zum Ersatz des Wasserstoffatoms im Ausgangsmaterial geeignet, allerdings nicht so aggressiv, sind, dass die Hauptkette des Ausgangsmaterials beeinträchtigt wird.

[0020] Die Fluorierung des Ausgangsmaterials kann durch eine Reihe von Verfahren erreicht werden. Beispiele für geeignete Fluorierungsverfahren umfassen die elektrochemische Fluorierung (ECF) und die direkte Fluorierung (DF).

[0021] Die elektrochemische Fluorierung ist ein gut bekanntes Verfahren, das in einer Reihe von Veröffentlichungen offenbart ist, einschließlich U.S.-Patentschrift Nr. 2 713 593 und WO 98/50603. Es ist ein Verfahren, das Fluorwasserstoff einsetzt. Die elektrochemische Fluorierung des Ausgangsmaterials ergibt direkt das gewünschte perfluorierte Säurefluorid der Formel (1). Als Ergebnis muss das Produkt dieses Schritts nicht weiter umgewandelt werden. Überraschenderweise führt die Verwendung des teilweise fluorierten Vorläufers der Formel (2) als Ausgangsmaterial zu unerwartet hohen Ausbeuten des Säurefluorids.

[0022] Die direkte Fluorierung ist ein weiteres gut bekanntes Verfahren. Das Verfahren ist in einer Menge von Artikeln und Patentschriften offenbart. Siehe beispielsweise U.S.-Patentschrift Nr. 5 488 142 (Fall et al.); U.S.-Patentschrift Nr. 4 523 039 (Lagow et al.); Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ausg., Bd. 10, S. 636, 840–855, John Wiley & Sons, Inc. New York, New York (1980); Lagow et al., Progress in Inorganic Chemistry, 26, 161–210 (1979); U.S.-Patentschrift Nr. 4 859 747 (Bierschenk et al.).

[0023] Während der direkten Fluorierung werden Fluor, das mit einer inerten Flüssigkeit oder einem Inertgas verdünnt werden kann, und das Ausgangsmaterial in einem geeigneten Gefäß (z.B. entweder ein Rührtankreaktor oder ein Strömungsrohrreaktor) in Kontakt gebracht. Die jeweiligen Mengen werden so ausgewählt, dass ein stöchiometrischer Überschuss an Fluor vorhanden ist. Die Fluorierung wird für eine Zeitdauer ablaufen gelassen, die ausreicht, um sämtliche Wasserstoffatome des Vorläufers mit Fluor zu ersetzen.

[0024] Die direkte Fluorierung eines teilweise fluorierten Ausgangsmaterials wird vorzugsweise in Gegenwart einer nicht fluorierten Coreaktante durchgeführt. Die Coreaktante wird oft aus bestimmten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ausgewählt. Vorzugsweise stellt die Coreaktante eine Quelle von reaktivem Wasserstoff bereit, der radikalische Kettenreaktionen zwischen Ausgangsmaterial und Fluorierungsmittel startet.

[0025] Es wurde festgestellt, dass mit der richtigen Auswahl der unfluorierten Reaktante die Ausbeute des Säurefluorids gegenüber derjenigen, die bei der Praxis der Erfindung sonst erreicht wird, wesentlich verbessert wird. Bevorzugte unfluorierte Reaktanten, die diese überraschende Verbesserung der Ausbeute bereitstellen, sind nicht chlorierte, nicht hydroxyliche Verbindungen. Besonders bevorzugt sind es Ether. Niedermolekulare Materialien (z.B. Gewichtsmittel des Molekulargewichts 150 oder weniger) sind die besonders bevorzugten.

[0026] Beispiele für unfluorierte Reaktanten, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen polare aprotische Verbindungen und nicht polare aprotische Verbindungen. Repräsentative Beispiele für polare aprotische Verbindungen umfassen Kohlenwasserstoffester, acyclische Ether, wie Diethylether, Ethylenglycoldimethylether und Diethylenglycoldimethylether; cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan und 4-Methyldioxolan; Ketone, wie Aceton und 2-Butanon; Carbonsäureester, wie Methylformiat, Ethylformiat, Methylacetat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat und Butyrolactone. Falls gewünscht, können Gemische von polaren aprotischen Verbindungen verwendet werden. Repräsentative Beispiele für geeignete nicht polare aprotische Verbindungen umfassen Toluol, Ben-

zol, Hexan, Heptan und dergleichen. Falls gewünscht, können Gemische von nicht polaren aprotischen Verbindungen verwendet werden. Falls gewünscht, können polare aprotische Verbindungen mit nicht polaren aprotischen Verbindungen gemischt werden. Faktoren, die von der Auswahl betroffen sind, umfassen die Kompatibilität der unfluorierten Reaktanten mit dem zu fluorierenden Ausgangsmaterial und die leichte Abtrennung der perfluorierten Produkte.

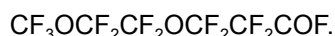
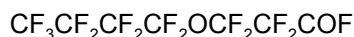
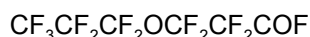
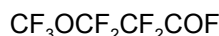
[0027] Vorzugsweise werden die unfluorierten Coreaktanten und die teilweise fluoriierte Verbindung der Formel (2) gleichzeitig in das Fluorierungsgefäß eingespeist. Es wurde festgestellt, dass so wenig wie 10 Gew.-% der Coreaktante eine günstige Auswirkung auf die Ausbeute ausübt.

[0028] Die direkte Fluorierung des Ausgangsmaterials führt zur Bildung einer fluoriierten Zwischenstufe, die sodann durch aus dem Fachgebiet bekannte Verfahren in das perfluorierte Säurefluorid umgewandelt wird. Beispielsweise kann die Zwischenstufe in das Säurefluorid umgewandelt werden, wie in der U.S.-Patentschrift Nr. 5 466 877 (Moore) beschrieben. Natürlich sind auch andere Verfahren bei dieser Umwandlung ebenfalls geeignet.

[0029] Beispiele für geeignete Nucleophile umfassen Metallfluoride (z.B. Cäsiumfluorid, Kaliumfluorid) oder tertiäre Amine (z.B. Trialkylamine, Pyridin) in einem aprotischen polaren Lösungsmittel.

[0030] Wie bei der elektrochemischen Fluorierung ergibt die direkte Fluorierung des Ausgangsmaterials unerwartet hohe Ausbeuten des Säurefluorids.

[0031] Beispiele für perfluorierte Säurefluoride, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden können, umfassen



[0032] Wie bereits offenbart, sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Säurefluoride bei der Herstellung von perfluorierten Vinylethern geeignet. Diese Ether sind als Comonomere bei einer Vielzahl von Polymeren geeignet, wie bei denjenigen, die in U.S.-Patentschrift 4 599 386 (Carlson et al.); U.S.-Patentschrift 5 115 038 (Ihara et al.); U.S.-Patentschrift 4 774 304 (Kuhls et al.); U.S.-Patentschrift 5 696 616; U.S.-Patentschrift 5 639 838; U.S.-Patentschrift 4 931 511; U.S.-Patentschrift 4 418 186; und U.S.-Patentschrift 5 891 965 offenbart sind.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0033] Eine elektrochemische 1000-ml-Fluorierungszelle, entsprechend dem in der U.S.-Patentschrift Nr. 2 713 593 (Brice et al.) beschriebenen Typ, wurde mit einer Nickelanode von 0,037 m² (0,40 ft²), einem -40°C- und einem -80°C-Kühler, die beide konvergent in einen 0,3-1-Edelstahldekanter abtropften, ausgestattet. Die Zelle wurde mit etwa 900 ml wasserfreiem HF, der bei 1800 Torr (35 psig) und 58 °C gehalten wurde, beschickt, während 2224,5 g eines Gemisches von 90 % (Gew.) CH₃OCF₂CF₂CO₂CH₃, 5 % (CH₃OCF₂F₄)₂C=O und 5 % Dimethyldisulfid während 218,9 h zugesetzt wurde. Während der Reaktion wurde zusätzlicher HF zugesetzt, um das Fluidniveau bei 900 ml zu halten.

[0034] Die Fluorierung wurde wie in Beispiel 1 von WO 89/50603 beschrieben durchgeführt. Die Zelle wurde mit einem durchschnittlichen Strom von 19,5 A und einer durchschnittlichen Spannung von 6,0 V betrieben.

Nachdem die Zelle einen Gleichgewichtszustand erreicht hatte, wurde der Strom periodisch und regelmäßig unterbrochen. Der Strom floss bei einem ersten Strom von 19,5 A für eine erste Zeit (T_c) von 80 s. Sodann wurde der Stromfluss für eine zweite Zeit (T_i) von 4 s abgeschaltet.

[0035] Das rohe, flüssige, fluorierte Produkt wurde in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Dekanter gesammelt, insgesamt 2384,6 g. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die HF-Phase in dem Dekanter (insgesamt 618,3 g) 25 Mol-% (Gew./Gew.) Produkt enthält. Die Gesamtausbeute von $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ betrug etwa 55 Mol-% der Theorie, wie bestimmt durch GC/IR, GC/MS und $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -NMR. Zusätzlich wurde das Nebenprodukt $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ etwa in einer Ausbeute von 15 Mol-% erzeugt.

[0036] Wenn dieses Beispiel unter Verwendung des Kohlenwasserstoffesters (d.h. er war nicht teilweise fluoriert) als Ausgangsmaterial wiederholt wurde, betrug die Gesamtausbeute des Säurefluorids 21 Mol-%.

Beispiel 2

[0037] Unter Verwendung eines rohrförmigen Direktfluorierungsgerät, entsprechend dem von Fall und Guerra in der U.S.-Patentschrift 5 488 142 beschriebenen Typ, wurden 108,9 g, 90 % (Gew./Gew.) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ -10 % THF bei 10 ml/h einer schnell zirkulierenden Charge von 5472,7 g Perfluor(N-methylmorpholin) zugesetzt, wozu ein aus 400 ml/min F_2 und 1600 ml/min N_2 bestehender Gasstrom kontinuierlich eingeleitet wurde. Die Temperatur wurde während der 9,3 h Reaktion bei 20 °C gehalten. Die Analyse des Rohprodukts durch $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -NMR zeigte, dass die Ausbeute des perfluorierten Esters 75 Mol-%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, betrug. Der perfluorierte Ester wurde durch Inkontaktbringen des Esters mit einer katalytischen Menge von Pyridin in das Säurefluorid übergeführt. Wurde dieses Beispiel ohne Verwendung des THF wiederholt, betrug die Ausbeute 51 Mol-%.

[0038] Wurde dieses Beispiel unter Verwendung des Kohlenwasserstoffesters (d.h. er war nicht teilweise fluoriert) als Ausgangsmaterial wiederholt, betrug die Gesamtausbeute des Säurefluorids 31 Mol-%.

Beispiel 3

[0039] Eine elektrochemische 1000-ml-Fluorierungszelle, entsprechend dem in der U.S.-Patentschrift Nr. 2 713 593 (Brice et al.) beschriebenen Typ, war mit einer Nickelanode von 0,037 m² (0,40 ft²), einem -40°C- und einem -80°C-Kühler, die beide konvergent in einen 0,3-1-Edelstahldkanter abtropften, ausgestattet. Die Zelle wurde mit etwa 900 ml wasserfreiem HF, der bei 1800 Torr (35 psig) und 58 °C gehalten wurde, beschickt, während 977,9 g eines Gemisches von 95 % (Gew.) $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ und 5 % Dimethyldisulfid während 93,0 h zugesetzt wurde. Um das Fluidniveau bei 900 ml zu halten, wurde während der Reaktion zusätzlicher HF zugesetzt.

[0040] Die Fluorierung wurde wie in WO 98/50603 beschrieben durchgeführt, wobei die Vorgehensweisen verwendet wurden, die denjenigen von Beispiel 1 entsprachen. Die Zelle wurde mit einem durchschnittlichen Strom von 19,5 A und einer durchschnittlichen Spannung von 6,1 V betrieben. Nachdem die Zelle den Gleichgewichtszustand erreicht hatte, wurde der Strom periodisch und regelmäßig unterbrochen. Der Strom floss bei einem ersten Strom von 17,8 A für eine erste Zeit (T_c) von 80 s. Sodann wurde der Stromfluss für eine zweite Zeit (T_i) von 4 s abgeschaltet.

[0041] Das rohe, flüssige, fluorierte Produkt wurde in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Dekanter gesammelt, insgesamt 1269,9 g. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die HF-Phase in dem Dekanter (insgesamt 364,1 g) 2 Mol-% (Gew./Gew.) Produkt enthält. Die Gesamtausbeute an $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ betrug etwa 50 Mol-% der Theorie, wie bestimmt durch GC/IR, GC/MS und $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -NMR.

Beispiel 4

[0042] Das teilweise fluorierte Anhydrid $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$ wurde aus $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ hergestellt. Der Ester (83 g, 0,438 mol) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ wurde mit wässrigem NaOH titriert, und MeOH wurde entfernt. Konzentrierte wässrige HCl wurde unter Erhalt von 68 g $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$, Sdp. 76–78 °C/15 mm, eine Ausbeute von 88 %, zugesetzt. Eine Probe von 48 g $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ wurde unter Erhalt von 36 g $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$, Kp. 72–76 °C/15 mm, mit P_2O_5 dehydratisiert. Sodann wurde die resultierende, teilweise fluorierte Verbindung unter Verwendung eines rohrförmigen Direktfluorierungsgeräts, entsprechend dem von Fall und Guerrain, U.S. 5 488 142, beschriebenen Typ, direkt fluoriert. Die direkte Fluorierung von 19,6 g $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$ in Perfluor(N-methylmorpholin) bei 25 °C mit 10 % THF als Lösungsmittel ergab 14,5 g $(\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$, identifiziert

durch ^{19}F -NMR, in einer Ausbeute von 56 %. Das perfluorierte Anhydrid kann unter Anwendung bekannter Verfahren in das Säurefluorid umgewandelt werden. Beispielsweise kann es unter Bildung eines Gemisches des Säurefluorids und des entsprechenden Kaliumsalzes mit KF umgesetzt werden. Sodann kann das Salz in einer anschließenden Reaktion in das Säurefluorid übergeführt werden. Alternativ kann das Anhydrid durch Inkontaktbringen des Anhydrids mit einer katalytischen Menge von Pyridin mit HF unter Bereitstellung des Säurefluorids umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Säurefluorids der Formel



wobei R_f ein perfluoraliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines teilweise fluorierten, Wasserstoff enthaltenden Ausgangsmaterials der Formel



wobei R ein einwertiger, Wasserstoff enthaltender aliphatischer Rest ist, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthalten kann und 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und Z ausgewählt ist aus -OH, einem Halogenatom oder einem einwertigen, Wasserstoff enthaltenden linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und einem Anhydridrest, ausgewählt aus $\text{R}'\text{COO}-$, wobei R' ausgewählt ist aus R oder $\text{ROCF}_2\text{CF}_2\text{COO}-$; und

b) Fluorieren des Ausgangsmaterials durch Inkontaktbringen des Ausgangsmaterials mit einem fluorierenden Mittel unter Bedingungen, die ausreichen, um die Wasserstoffatome am Ausgangsmaterial mit Fluor zu ersetzen; und

c) gegebenenfalls Umwandeln des Produktes aus Schritt b) in das perfluorierte Säurefluorid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens einer der Reste R und Z teilweise fluoriert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R und Z frei von Fluor sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jeder Rest R und Z unabhängig 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens einer der Reste R eine Methyl- oder Ethylgruppe enthält und Z eine Methoxy- oder Ethoxygruppe enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Z ein Halogenatom ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt b) durch elektrochemisches Fluorieren erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt b) durch direktes Fluorieren erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ausgangsmaterial die Formel



aufweist, wobei R ein linearer oder verzweigter, Wasserstoff enthaltender aliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, R'' ein einwertiger, Wasserstoff enthaltender Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder



10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei R und R'' teilweise fluoriert sind.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei R und R'' frei von Fluor sind.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei jeder Rest R und R'' unabhängig 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei mindestens einer der Reste R und R" Methyl oder Ethyl ist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei R ein Alkylrest ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ausgangsmaterial die Formel



aufweist, wobei R ein linearer oder verzweigter, Wasserstoff enthaltender aliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Säurefluorids mit der Formel



wobei R_f ein aliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, umfassend die Schritte

a) Bereitstellen eines teilweise fluorierten, Wasserstoff enthaltenden Ausgangsmaterials der Formel



wobei R ein einwertiger, Wasserstoff enthaltender aliphatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und Z ausgewählt ist aus -OH, einem Halogenatom oder einem einwertigen, Wasserstoff enthaltenden linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und einem Anhydridrest, ausgewählt aus $\text{R}'\text{COO}-$, wobei R' ausgewählt ist aus R oder $\text{ROCF}_2\text{CF}_2\text{COO}-$; und

b) Vereinigen des Ausgangsmaterials mit einem nicht-fluorierten Reaktionspartner in einem geeigneten Gefäß;

c) Fluorieren des Ausgangsmaterials in der Kombination von Schritt b) durch direktes Fluorieren; und

d) Umwandeln des fluorierten Produkts von Schritt c) in das perfluorierte Säurefluorid.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Kombination von Schritt b) mindestens 10 Gew.-% des nicht-fluorierten Reaktionspartners umfasst.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der nicht-fluorierte Reaktionspartner eine nicht chlorierte, keine Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht ist.

19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der nicht-fluorierte Reaktionspartner ein Ether ist.

20. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der nicht-fluorierte Reaktionspartner ein Kohlenwasserstoffester ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen