



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 10 936 T2 2005.06.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 286 961 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 10 936.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/25589

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 966 743.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/094305

(86) PCT-Anmeldetag: 18.09.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.12.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.03.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.06.2005

(51) Int Cl.⁷: C07C 309/87

C07C 311/21, C08F 16/32, C08F 30/04

(30) Unionspriorität:

586844 05.06.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

DESMARTEAU, D., Darryl, Saint Paul, US;
MARTIN, W., Charles, Saint Paul, US; FORD, A.,
Lawrence, Saint Paul, US; XIE, Yuan, Saint Paul,
US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: SULFONIERTE PERFLUORVINYLFUNKTIONALISIERTE MONOMERE

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft sulfonierte Perfluorvinylmonomere enthaltende Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und daraus hergestellte Polymere.

Hintergrund

[0002] Perfluorierte Allylvinylether sind beispielsweise in der US-PS 4,337,211, in der Alkylfluorkohlenstoffether und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben werden, und der US-PS 4,358,412, in der Verfahren zur Herstellung von Alkylvinylether-Monomeren beschrieben werden, beschrieben worden.

[0003] In der US-PS 5,264,508 werden Polymere und Copolymeren aus zweifach ungesättigten Mono- oder Polyperfluorethern oder -halogenperfluorethern beschrieben. Eine ungesättigte Stelle wird bei der Polymerisation verbraucht, was zu einem schmelzverarbeitbaren Polymer führt. Die zweite ungesättigte Stelle steht dann für Vernetzungen des Polymers zu einem duroplastischen Polymer zur Verfügung. Als Copolymerisationsmonomere sollten u.a. "praktisch alle polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomere" geeignet sein (Spalte 5, Zeilen 31–32). Ein bei der Copolymerisation verwendeter Ether kann Phenyl- und Naphthylreste enthalten, welche Substituentengruppen, wie Halogen- oder $\text{-SO}_2\text{F}$, enthalten können.

[0004] In der US-PS 5,449,825 wird ein Verfahren zur Herstellung von Perfluor- und Halogenperfluorethern, -diethern und -polyethern mit Vinylungesättigtheit oder Allyl- und Vinylungesättigtheit beschrieben.

[0005] In der US-PS 5,023,380 wurden Verbindungen mit zwei oder mehr Perfluorvinylgruppen sowie deren Polymerisation beschrieben. In der Hauptkette dieser Substanzen können Schwefel und schwefelhaltige Gruppen vorliegen. Eine Kohlenwasserstoffgruppe in der Hauptkette wird entweder unsubstituiert oder inert substituiert sein, wozu Sulfid, Sulfoxid und Sulfon gehören sollen.

[0006] In der US-PS 5,066,746 wird ein Verfahren zur Herstellung von Trisperfluorvinylether-Monomeren beschrieben.

[0007] In der WO 99/38842 wird Perfluorvinylbenzolsulfonylfluorid als Vorläufer für ein Polymer beschrieben. Außerdem werden aromatische Polymere sulfonierter Sulfonpolyether vom Polyimid-Typ und mono- und bifunktionelle Monomere, die schwefelhaltige Hauptketten oder Substituenten enthalten können, beschrieben.

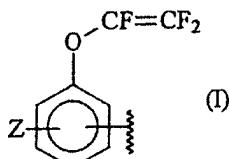
[0008] In der WO 97/25369 werden mehrere Verbindmembranen beschrieben, die verschiedene Trifluorstyrol-Monomere, substituierte Trifluorstyrol-Monomere und auf Ethylen basierende Monomere enthalten.

[0009] In der WO 99/05126 werden ionische Perfluorvinylverbindungen und damit hergestellte Polymere beschrieben. Die beschriebenen Formeln enthalten Perfluorvinyloxysubstituenten an einer pentacyclischen Gruppe und eine Hauptkette mit einer aromatischen Gruppe mit einem oder mehreren Substituenten zusätzlich zu einer Sulfonylgruppe.

[0010] Die Polymerisation von trifluorvinylgruppenhaltigen Monomeren zu Perfluorcyclobutylpolymeren sind bereits beschrieben worden. So wird beispielsweise in den US-Patentschriften 5,037,917 und 5,066,746 ein thermisches Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit Perfluorcyclobutanringen beschrieben. Die in diesen Druckschriften beschriebenen typischen Monomere weisen mindestens zwei dimerisierbare Perfluorvinylgruppen auf.

Kurze Darstellung der Erfindung

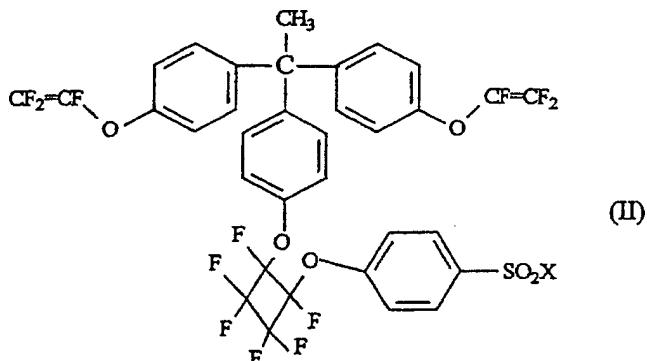
[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist kurz gesagt ein Monomer mit der Formel A-B, worin A durch Formel I:



wiedergegeben wird; B aus $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ und -A ausgewählt ist; B in meta- oder para-Stellung zur Trifluorvinylo-

xygruppe von A steht, wenn B für $-OCF=CF_2$ steht; für den Fall, daß B für A steht, die Bindung zwischen den beiden Gruppen A in para-Stellung zur Trifluorvinyloxygruppe jeder Gruppe A steht und Z jeweils unabhängig voneinander aus $-SO_2F$, $-SO_2Cl$, $-SO_3H$, $-SO_2-N(M)-SO_2CF_3$ und $-SO_2-N(M)-SO_2R_f$, worin M ein geeignetes Kation bedeutet und R_f eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, ausgewählt ist.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Monomer gemäß der Formel (II):



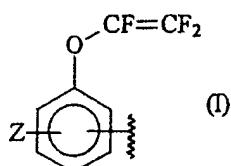
worin X für F, Cl oder $N(M)SO_2R_f$, worin M ein geeignetes Kation bedeutet und R_f eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, steht.

[0013] In der vorliegenden Druckschrift ist unter "substituiert" bei Verwendung ohne Bezugnahme auf einen bestimmten Substituenten eine Substitution durch herkömmliche Substituenten die das gewünschte Produkt bzw. das gewünschte Verfahren nicht beeinträchtigen, zu verstehen, z.B. kann es sich bei den Substituenten um Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano, Nitro usw. handeln. Außerdem steht "C(Zahl)" für eine chemische Gruppierung, die die angegebene Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält.

[0014] Diese Monomere eignen sich zur Verwendung bei der Herstellung von Polymeren gemäß der gleichzeitig anhängenden US-Patentanmeldung 09/587,522. Derartige Polymere können wünschenswerte mechanische Eigenschaften im Verein mit einer wünschenswerten Ionenleitfähigkeit aufweisen. Beispielsweise können Blockcopolymere mit sulfonierte und nichtsulfonierte Blöcken hergestellt werden. Durch Steuerung der Blockanteile von sulfonierte Monomeren kann die Ionenleitfähigkeit des resultierenden Polymers gesteuert werden. Durch Steuerung der Blockanteile eines oder mehrerer anderer Monomere können die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Polymers gesteuert werden.

Nähere Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Perfluorvinylmonomere mit sulfonierte Einheiten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Polymere, die die Monomere mit sulfonierte Einheiten enthalten. Diese Monomere weisen mindestens zwei Trifluorvinyloxygruppen auf, die an eine oder mehrere Arylgruppen gebunden sind.



[0016] Die erfindungsgemäßen Monomere haben die allgemeine Form A-B. Der erste Teil, A, wird durch die oben gezeigte Formel I mit einer zu einer Gruppe B führenden offenen Valenz wiedergegeben. Somit enthält A eine Kernarylgruppe mit einer Trifluorvinyloxygruppe und einer durch Z definierten separaten Gruppe.

[0017] B steht entweder für $-OCF=CF_2$ oder eine zweite Gruppe A. Wenn B für eine zweite Trifluorvinyloxygruppe steht, weist die Kernarylgruppe zwei Trifluorvinyloxygruppen auf, die entweder in meta-Stellung oder in para-Stellung zueinander stehen. Wenn B für eine zweite Gruppe A steht, steht die Trifluorvinyloxygruppe jeder Gruppe A in para-Stellung zu der Bindung zwischen den beiden Gruppen A.

[0018] Z ist unabhängig voneinander aus schwefelhaltigen Untergruppen, beispielsweise $-SO_2F$, $-SO_2Cl$,

-SO₃H, -SO₂-N(M)-SO₂CF₃ und -SO₂-N(M)-SO₂R_f, worin M ein geeignetes Kation bedeutet und R_f eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, ausgewählt. Die Wahl der jeweiligen Gruppe für jedes Z und die Orientierung jeder Gruppe Z sind unabhängig gewählt. Im allgemeinen steht Z in ortho- oder meta-Stellung zur -OCF=CF₂-Gruppe des Teils A.

[0019] M steht für ein geeignetes Kation, das die Polymerisation nicht stört und gegen andere Kationen, insbesondere H⁺ austauschbar ist. Beispiele sind u.a. H⁺, Alkalimetalle und R₄N⁺, worin R₄ zu einer gesättigte C1-C10-Alkylgruppe steht.

[0020] R_f kann eine beliebige geeignete Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein. Beispiele hierfür sind u.a. Fluorkohlenwasserstoffe mit der Formel C_nF_{2n+1}, worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht. Beispiele für fluorierte Ethergruppen sind u.a. CF₃(CF₂)_yOCF₂CF₂⁻, worin y für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht, und R_k-CH₂OCF₂CF₂⁻, worin R_k für CF₃ oder C_mF_{2m+1}, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeutet, steht.

[0021] Ein anderes erfindungsgemäßes Monomer umfasst ein Reaktionsprodukt aus einem Tris(trifluorvinyloxyaryl)alkan, wie 1,1,1-Tris(4'-trifluorvinyloxyphenyl)ethan, und einem sulfonierten Trifluorvinyloxyarylmonomer.

[0022] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Monomere können beliebige geeignete Reaktionsbedingungen und Einrichtungen zur Anwendung kommen, darunter auch diskontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren. Es können geeignete Bedingungen und Einrichtungen, die nachstehend im Beispielteil beschrieben werden, verwendet werden. Im allgemeinen ersetzt man in einem Grundmaterial mit den gewünschten Phenylgruppen den Wasserstoff an den Phenylsubstituenten durch ein Alkalimetall. Dann substituiert man das Alkalimetall durch ein Halogentetrafluoralkan. Das halogentetrafluoralkansubstituierte Zwischenprodukt wird dann sulfoniert, wie z.B. mit einer Halogensulfonsäure. Dieses Reaktionsprodukt wird neutralisiert, getrocknet und gereinigt. Dann wird die Substanz durch Substitution des Halogens in dem Halogensulfonsäuresubstituenten durch Fluor fluoriert. Schließlich wird der Halogentetrafluoralkansubstituent durch ein Dehalogenierungsverfahren in die gewünschte Trifluorvinyloxygruppe umgewandelt.

[0023] Die erfindungsgemäßen Monomere können nach einem beliebigen Verfahren polymerisiert werden. Bei der Polymerisation werden Trifluorvinylgruppen der Monomer-moleküle zu verbrückenden Perfluorcyclobutylengruppen (PFCB-Gruppen) verknüpft. Außerdem können die erfindungsgemäßen Monomere mit einem oder mehreren beliebigen geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden. Vorzugsweise werden die Monomere oder Monomer-mischungen durch Erhitzen polymerisiert.

[0024] Durch Steuerung der relativen Mengen des sulfonierten Monomers bzw. der sulfonierten Monomere und der nichtsulfonierten Monomere sind wünschenswerte Eigenschaften erhältlich. Höhere Mengen an sulfonierte Monomer führen im allgemeinen zu höherer Ionenleitfähigkeit in dem resultierenden Polymer, was aber auf Kosten schlechterer mechanischer Eigenschaften geht. Durch Mitverwendung von nichtsulfonierten Monomeren, wie z.B. di(trifluorvinyloxy)aromaticen Monomeren, CF₂=CFO-Ph-OCFC=CF₂, (CF₂=CFO-Ph)₂ und 1,1,1-Tris(4'-trifluorvinyloxyphenyl)ethan, können die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers gezielt auf einen bestimmten Verwendungszweck eingestellt werden. Diese Monomere eignen sich daher zur Verwendung bei der Herstellung von Polymeren mit für Ionenaustauschmembranen wünschenswerten Eigenschaften.

[0025] Die oben beschriebenen Varianten der Erfindung haben viele Vorteile einschließlich gezielt eingestellter mechanischer und elektrischer Eigenschaften.

Beispiele

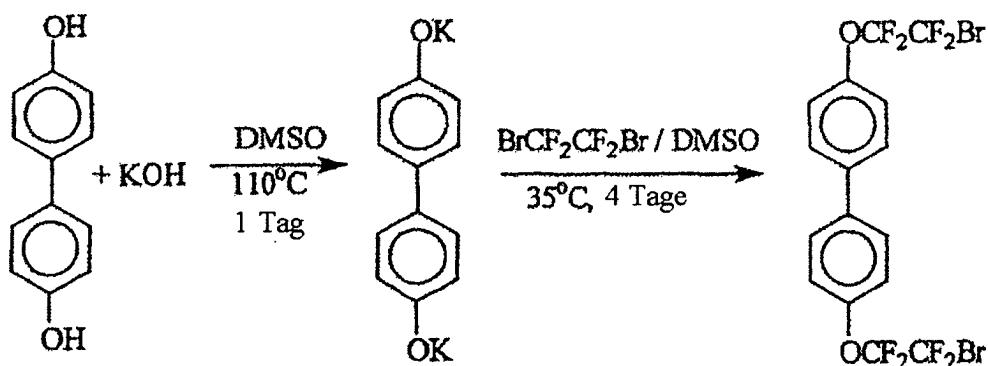
Beispiel 1

[0026] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Monomers.

Herstellung von 4,4'-Di(2-bromtetrafluorethoxy)biphenyl

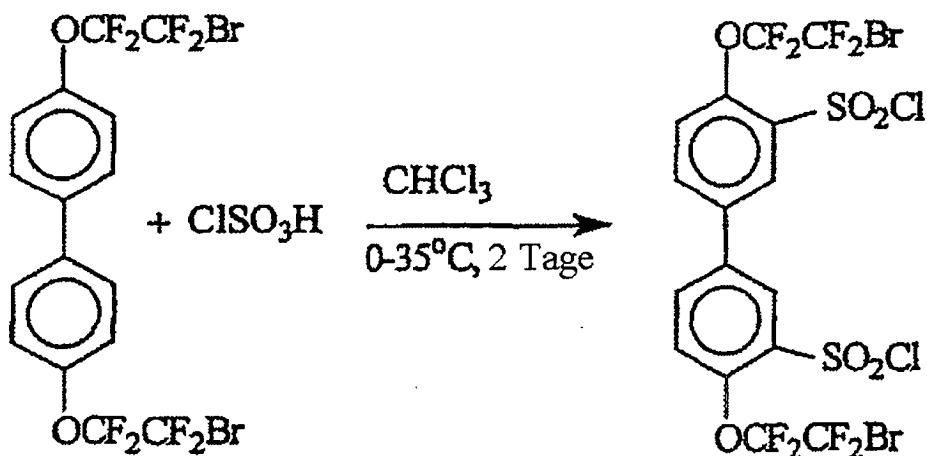
[0027] In einem 500-mL-Rundkolben wurde eine Lösung von 28,7 g (0,15 mol) 4,4'-Bisphenol in 75 mL DMSO vorgelegt. Die Lösung wurde 2–3 Stunden bei Raumtemperatur (23°C) mit Stickstoffgas gespült. Dann wurde die Lösung in dem Kolben tropfenweise mit 140,85 mL 2,13 M (0,300 mol) standardisierter wäßriger KOH-Lö-

sung versetzt, wobei der Kolben in einem Eisbad ruhte und weiter mit Stickstoffgas gespült wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 100°C erhitzt und 1 Tag gerührt, wonach der größte Teil des Wassers abdestilliert wurde. Das restliche Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck (10 Torr) langsam abgezogen. Dann wurde das Reaktionsprodukt unter Vollvakuum (10^{-2} Torr) bei 140–150°C mindestens zwei Tage gründlich getrocknet. Dann wurde über ein geschlossenes System eine Lösung von 104 g (0,4 mol) 1,2-Dibromtetrafluorethan in 100 mL gut getrocknetem DMSO in den Kolben transferiert. Die Mischung wurde 4 Tage bei 35–40°C gerührt, wonach der feste Niederschlag abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde dreimal mit Aceton gewaschen. Die vereinigten Acetonlösungen wurden dann in einem Scheidetrichter zunächst mit einer 5%igen wäßrigen Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 0,1 N HCl und schließlich mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren von festem Material und Abziehen der Lösungsmittel bei verminderter Druck (10 Torr) wurde das Rohprodukt durch Sublimation mit einem Ölbad bei einer Temperatur von etwa 100–110°C gereinigt. Als Produkt wurden 75 g (0,137 mol) 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)biphenyl in einer Ausbeute von 91% erhalten. Die Menge an Wasserstoffnebenprodukt im Endprodukt betrug etwa 1%.



Sulfonierung von 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)biphenyl

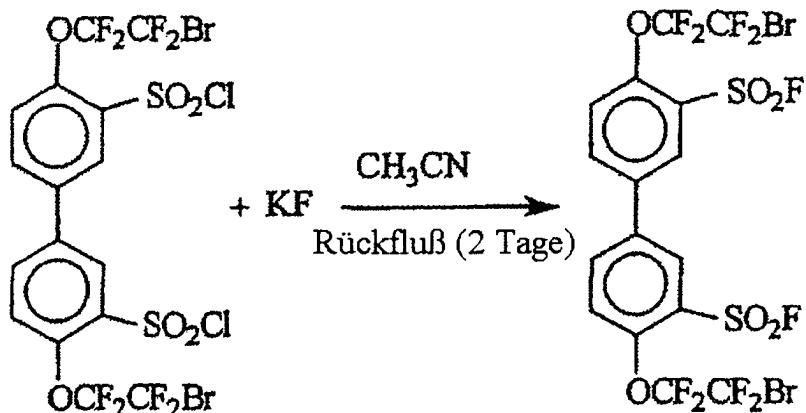
[0028] Eine Probe von 70,72 g (0,13 mol) 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)biphenyl wurde in 250 mL Chloroform gelöst. Die Lösung wurde in einen in einem Eisbad stehenden 1-L-Rundkolben gegeben. Diese Lösung wurde tropfenweise mit 500 g Chlorsulfinsäure versetzt. Nach Abklingen der anfänglichen Salzsäureentwicklung wurde die Reaktionslösung auf 35–40°C gebracht und unter Stickstoffgas 2 Tage gerührt. Dann wurde der Inhalt des Kolbens in ein 2 L-Becherglas mit zerstoßenem Eis gegossen, wonach die Chloroformschicht abgetrennt und mit Eiswasser gewaschen wurde. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Rohprodukt durch Umkristallisieren unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel gereinigt. Es wurde eine Ausbeute von 92% erhalten, was 90 g (0,12 mol) 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)-3,3'-biphenyldisulfonylchlorid ergab. Die Menge an Wasserstoffnebenprodukt im Endprodukt betrug weniger als 1%.



Fluorierung von 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)-3,3'-biphenyldisulfonylchlorid

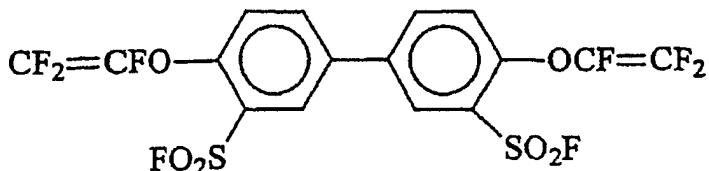
[0029] In einem 500-mL-Rundkolben wurden 35 g (0,047 mol) des 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)-3,3'-biphenyldisulfonylchlorids und 21,8 g (0,38 mol) frisch aufgeschmolzenes Kaliumfluoridpulver gegeben. Dann wurden 200 mL gut getrocknetes Acetonitril in den Kolben gegeben, wonach die Mischung unter trockenem Stickstoff 2 Tage unter Rückfluß erhitzt wurde. Das feste Material wurde abfiltriert und dann dreimal mit Aceton ge-

waschen. Die vereinigten organischen Schichten wurden in einem 500-mL-Scheidetrichter dreimal mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren fester Materialien und Abziehen der Lösungsmittel wurde das 4,4'-Di(2-bromtetrafluorethoxy)-3,3'-biphenyldisulfonylfluorid-Rohprodukt durch Umkristallisieren unter Verwendung von Chloroform gereinigt.



Herstellung von 4,4'-Di(trifluorvinyloxy)-3,3'-biphenyldisulfonylfluorid

[0030] In einer Trockenkammer wurden in einem 500-mL-Rundkolben 19,62 g (0,0277 mol) des 4,4'-Di(2-bromtetrafluorethoxy)-3,3'-biphenyldisulfonylfluorids mit 5,56 g (0,05 mol) Kupfer(I)-chlorid und 6,5 g (0,1 mol) aktiviertem Zinkpulver vorgelegt. Dann wurden 120 mL gut getrocknetes Acetonitril in den Kolben gegeben. Die Mischung wurde unter trockenem Stickstoff 4 Tage bei 110°C gerührt, wonach eine Probe zur ^{19}F -NMR-Analyse zwecks Verfolgung des Fortschritts der Umsetzung entnommen wurde. Das Spektrum dieser Probe zeigte, dass die Dehalogenierung vollständig war. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung zum Entfernen der festen Materialien filtriert, wonach das Filtrat mit 150 ml Methylenchlorid verdünnt und über Nacht mit Aktivkohle unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Filtrieren und Abziehen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 70–230 mesh, von Aldrich Chemical Co.) unter Verwendung von 2 Volumenteilen Petrolether auf 1 Volumenteil Chloroform als Elutionsmittel gereinigt. Bei dem Produkt handelte es sich um 4,4'-Di(trifluorvinyloxy)-3,3'-biphenyldisulfonylfluorid.



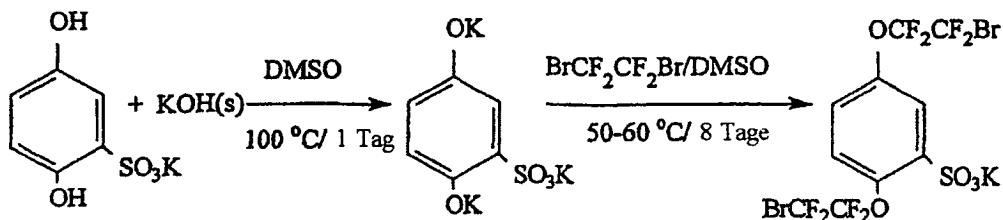
Beispiel 2:

[0031] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Monomers.

Herstellung von 2,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonsäure-Kaliumsalz

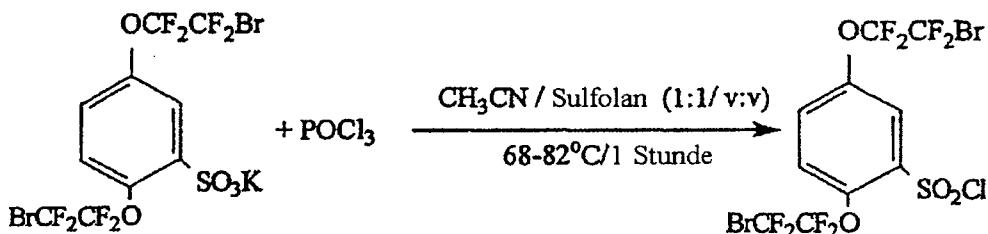
[0032] Zunächst wurden 9,80 g (0,0434 mol) 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure-Kaliumsalz in 45 mL DMSO gelöst, wonach die Lösung 2–3 Stunden mit Stickstoffgas gespült wurde. Dann wurde die Lösung mit 40,34 mL 2,15 M wäßriger KOH-Lösung (0,0868 mol) versetzt, wobei das Reaktionsgefäß in einem Eisbad stand und unter Stickstoffgas gehalten wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 100°C gebracht und einen Tag gerührt. Nach Abdestillieren des größten Teils des Wassers wurden die restlichen Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10 Torr) langsam abgezogen. Das Salz wurde unter Vollvakuum (10^{-2} Torr) 2 Tage bei 130°C gründlich getrocknet. Das getrocknete Salz und 80 mL trockenes DMSO wurden in einen 250 mL-Edelstahlzylinder mit Rührstab in einer Trockenkammer transferiert, wonach 62,4 g (0,24 mol) 1,2-Dibromtetrafluorethan über eine Vakuumlinie in den Zylinder überführt wurden. Die Mischung wurde 4 Tage bei 50°C gerührt. Danach wurde der Zylinder auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlt, wonach der Inhalt des Zylinders in ein 100 mL-Becherglas gegossen wurde. Es wurde eine Probe der Lösung für die ^{19}F -NMR-Analyse entnommen; das Spektrum dieser Probe zeigte, daß der Umsatz fast 40% betrug und die Menge an Wasserstofffreienprodukt sich auf etwa 4,8% belief. Die Lösung wurde filtriert und war zu diesem Zeitpunkt neutral. Die festen Materialien wurden mit Aceton gewaschen, und das Filtrat wurde mit 120 mL Methylenchlorid verdünnt. Die vereinigten organischen Schichten wurden in einem 500-mL-Scheidetrichter mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewa-

schen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels und Abziehen der Lösungsmittel wurde eine Probe des Rohprodukts für die ^{19}F - und ^1H -NMR-Analyse entnommen. Das Spektrum dieser Probe zeigte, daß das Produkt etwas DMSO enthielt. Nach der Probennahme wurden 11 g 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonsäure-Kaliumsalz-Rohprodukt erhalten.



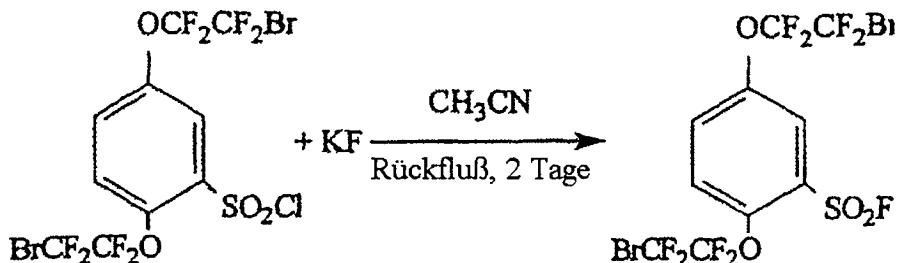
Chlorierung von 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonsäure-Kaliumsalz

[0033] In einem 100-mL-Rundkolben wurde eine Mischung von 5,86 g (0,01 mol) des 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonsäure-Kaliumsalzes, 10 mL Acetonitril, 10 mL Sulfolan und 6 mL Phosphorylchlorid gegeben und 1 Stunde bei 68–82°C gerührt. Dann wurde die Mischung auf unter 5°C abgekühlt (wobei das Reaktionsgefäß in einem Eisbad stand) und tropfenweise mit 15 mL eiskaltem Wasser versetzt. Nach weiteren 20 Minuten Rühren bei einer Temperatur unter 10°C wurde das ausgefallene ölige Produkt abgesaugt und dann mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt. Die vereinigte organische Schicht wurde in einem 500-mL-Scheidetrichter mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Salzes und Abziehen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt durch Destillation bei verminderter Druck (10 bis 10^{-2} Torr) gereinigt, wobei die Fraktion von 102–106°C unter Vakuum aufgefangen wurde. Insgesamt wurden 5,00 g (0,0088 mol) 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonylchlorid in einer Ausbeute von 88,2 erhalten.

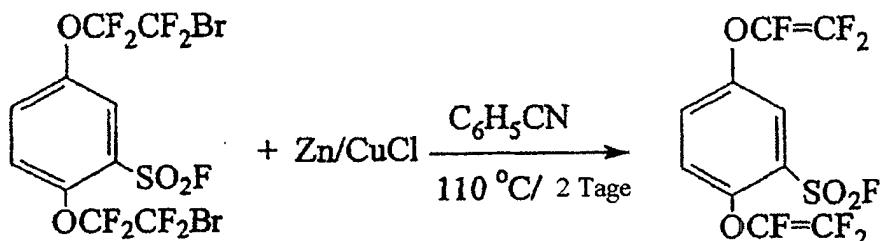


Fluorierung von 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonylchlorid

[0034] In einer Trockenkammer wurden in einem 100-mL-Rundkolben 5,00 g (0,0088 mol) 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonylchlorid, 2,04 g (0,0352 mol) frisch aufgeschmolzenes Kaliumfluoridpulver und 30 mL trockenes Acetonitril vorgelegt. Die Mischung wurde unter Stickstoffgas 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (23°C) wurden die festen Materialien von der Reaktionslösung abfiltriert und dann zweimal mit Aceton gewaschen. Die Lösung wurde mit 150 ml Methylenchlorid verdünnt, wonach die vereinigte organische Schicht dreimal mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation bei verminderter Druck (10 bis 10^{-2} Torr) gereinigt, wobei die Fraktion von 92–95°C unter Vakuum aufgefangen wurde. Es wurden insgesamt 3,76 g (0,0068 mol) 2,5-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonylfluorid in einer Ausbeute von 77,7% erhalten. Das Produkt enthielt 13% Edukt.



Herstellung von 2,5-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid



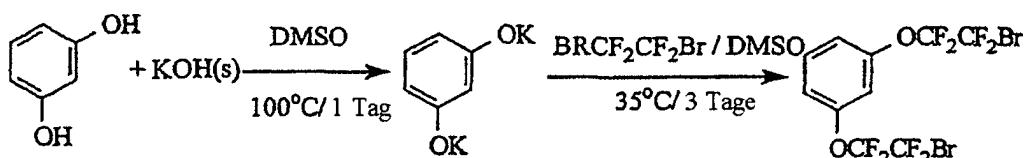
[0035] In einem 250-mL-Rundkolben wurden 16,5 g (0,03 mol) 2,4-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzolsulfonylfluorid, 5,94 g (0,06 mol) Kupfer(I)-chlorid und 6,54 g (0,1 mol) aktiviertes Zinkpulver vorgelegt, wonach die Mischung mit 120 mL gutgetrocknetem Benzonitril versetzt wurde. Die Lösung wurde unter trockenem Stickstoffgas 2 Tage bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 120 mL Methylenchlorid verdünnt und bei dieser Temperatur acht Stunden gerührt, wonach die festen Materialien abfiltriert wurden. Dann wurde das Filtrat mit 5 g Aktivkohle versetzt und die Mischung über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Aktivkohle abfiltriert, wonach die Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen wurden. Das Rohprodukt wurde durch Sublimation bei 10^{-2} Torr bei einer Ölbadtemperatur von 120°C gereinigt. Bei dem sublimierten Material handelte es sich um 2,5-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid.

Beispiel 3:

[0036] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Monomers.

Herstellung von 1,3-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzol

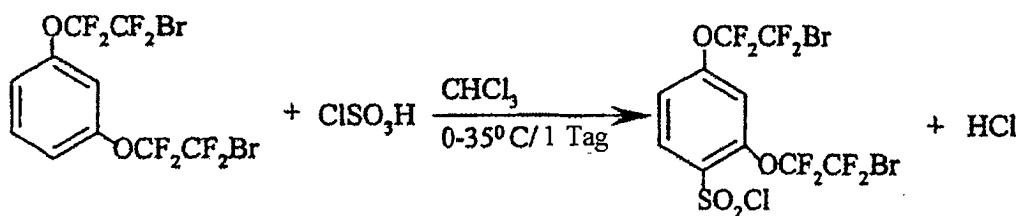
[0037] In einem 250-mL-Rundkolben wurden 18,72 g (0,17 mol) 1,3-Dihydroxybenzol(resorcin) und 75 mL DMSO vorgelegt. Die Lösung wurde eine Stunde mit Stickstoffgas gespült und dann tropfenweise mit 223,62 mL 1,52 M (0,34 mol) wäßriger KOH-Lösung versetzt, wobei der Reaktionskolben in einem Eisbad stand. Die Reaktionsmischung wurde dann einen Tag auf 100°C erhitzt, wonach der größte Teil des Wassers aus der Reaktionslösung abdestilliert wurde. Der Rest der Reaktionslösungsmittel wurde unter Vakuum langsam abgezogen. Das Salz wurde unter der Vakuumlinie mindestens zwei Tage bei 120°C getrocknet. Dann wurden 75 mL trockenes DMSO und 109,2 g (0,42 mol) 1,2-Dibromtetrafluorethan über ein geschlossenes System in den Kolben transferiert. Die Mischung wurde 3 Tage bei 35°C gerührt. Nach Abfiltrieren des KBr wurde die Reaktionsmischung in einem 500-mL-Scheidetrichter mit Aceton gewaschen, wonach die organische Schicht mit 150 mL Methylenchlorid verdünnt wurde. Die vereinigte organische Schicht wurde zunächst mit 10%iger wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 0,01 N HCl und schließlich mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Die Lösung wurde über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Natriumsulfats und Abziehen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt durch Destillation unter verminderter Druck bei einer Ölbadtemperatur von 100–110°C gereinigt. Es wurde insgesamt 64 g (0,136 mol) 1,3-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzol in einer Ausbeute von 80,4 erhalten, das einen Siedepunkte von 76–80°C (bei 10^{-2} Torr) aufwies. Die Menge an Wasserstoffnebenprodukt im Produkt betrug etwa 5,4%.



Chlorierung von 1,3-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzol

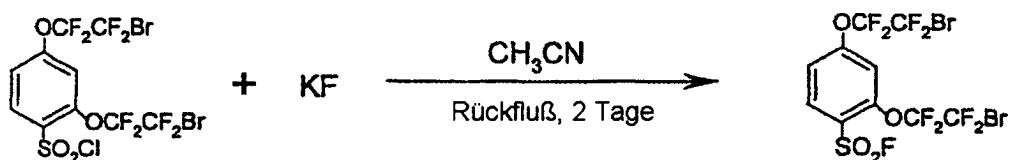
[0038] In einem in einem Eisbad stehenden 250-mL-Rundkolben wurden 23,35 g (0,05 mol) dieses 1,3-Di(2-bromtetrafluoroethoxy)benzols und 100 mL Chloroform vorgelegt. In diese Lösung wurden dann 116 g Chlorsulfinsäure getropft. Nach Abklingen der anfänglichen Chlorwasserstoffentwicklung wurde die Mischung auf Raumtemperatur gebracht. Dann wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und einen weiteren Tag auf 35° erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde in ein 1-L-Becherglas mit zerstoßenem Eis gegossen. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt und mit eiskaltem Wasser neutral gewaschen. Die organische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren der festen Materialien wurde das Chloroform vollständig abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt,

wobei die bei 127–129°C/10⁻² Torr siedende Fraktion aufgefangen wurde. Es wurden insgesamt 25,1 g (0,0443 mol) 2,4-Bis(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid in einer Ausbeute von 88,7 erhalten. Die Menge an Wasserstoffnebenprodukt betrug weniger als 3%.



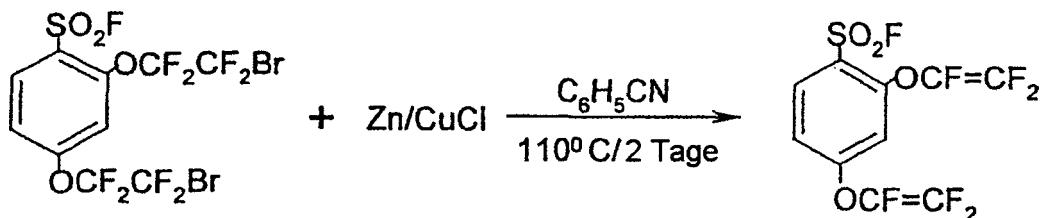
Fluorierung von 2,4-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid

[0039] In einer Trockenkammer wurden in einem 250-mL-Rundkolben 24,5 g (0,0432 mol) 2,4-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid und 10,00 g (0,173 mol) frisch aufgeschmolzenes Kaliumchlorid vorgelegt und mit 100 ml gutgetrocknetem Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde zwei Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abfiltrieren der festen Materialien wurde die Reaktionsmischung in 150 mL Methylenchlorid verdünnt und dreimal mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung aller Feststoffe und Flüssigkeiten wurde das Rohprodukt durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt, wobei die bei 102–104°C/10⁻² Torr siedende Fraktion aufgefangen wurde. Es wurden insgesamt 18,80 g (0,0342 mol) 2,4-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylfluorid in einer Ausbeute von 79,2 erhalten. Die Menge an Wasserstoffnebenprodukt in diesem Produkt blieb bei 3%.



Herstellung von 2,4-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid

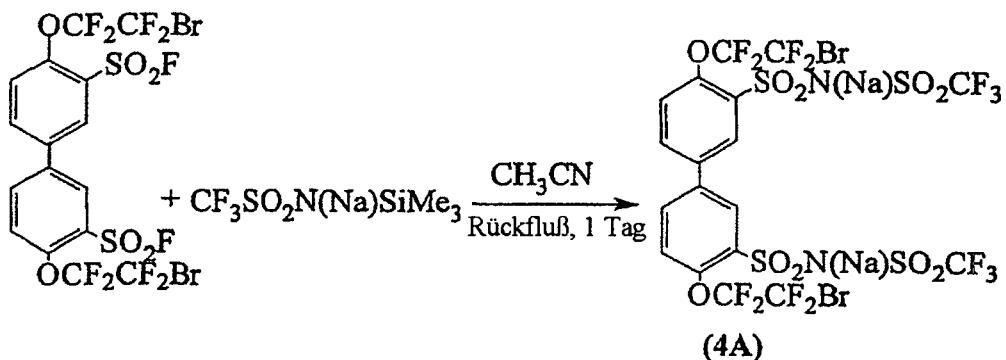
[0040] In einem 250-mL-Rundkolben wurden 16,5 g (0,03 mol) des 2,4-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylfluorids, 5,94 g (0,06 mol) Kupfer(I)-chlorid und 6,54 g (0,1 mol) aktiviertes Zinkpulver vorgelegt. Dann wurde die Mischung mit 120 mL gutgetrocknetem Benzonitril versetzt. Die Lösung wurde unter trockenem Stickstoff als Schutzgas 2 Tage bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 120 mL Methylenchlorid zugegeben, wonach die Mischung bei dieser Temperatur acht Stunden gerührt wurde. Nach Abfiltrieren der festen Materialien wurde das Filtrat mit 5 g Aktivkohle versetzt, wonach die Mischung über Nacht unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Aktivkohle abfiltriert, wonach die Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen wurden. Die Rohsubstanz wurde durch Sublimation bei 10⁻² Torr bei einer Ölbadtemperatur von 120°C gereinigt, was 2,4-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid ergab, das durch ¹⁹F- und ¹H-NMR identifiziert wurde.



Beispiel 4:

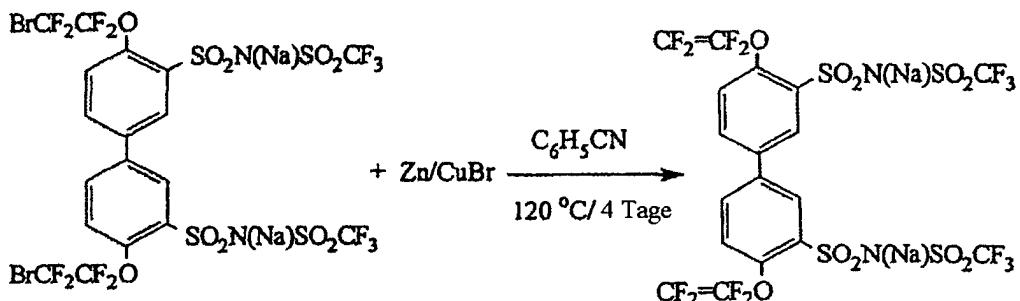
[0041] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Monomers.

Herstellung von Vorläufer 4A



[0042] In einer Trockenkammer wurde in einem 50-mL-Rundkolben 1,42 g (0,002 mol) 4,4'-Di(2-bromtetrafluoroxy)-3,3'-benzoldisulfonylfluorid und 0,462 g (0,0042 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SiMe}_3$ vorgelegt und mit 25 mL gutgetrocknetem Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde unter trockenem Stickstoffgas einen Tag unter Rückfluß erhitzt, wonach das Lösungsmittel unter einem verminderteren Druck von 10 Torr vollständig abgezogen wurde. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst angesäuert, dann zur Entfernung des überschüssigen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ im Vakuum (10^{-2} Torr) sublimiert und schließlich durch Neutralisation mit 0,20 M NaOH wieder in die Salzform umgewandelt. Nach Entfernen von Wasser bei 10^{-2} Torr und bei Erhitzen auf 100°C wurden insgesamt 1,92 g (0,0019 mol) Vorläufer 4A in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 95% erhalten.

Debromierung von Vorläufer 4A



[0043] In einer Trockenkammer wurden in einem 100-mL-Rundkolben 1,62 g (0,0016 mol) Verbindung 4A und 0,655 g (0,01 mol) gutaktiviertes Zinkpulver und 1,43 g (0,1 mol) Kupferbromid vorgelegt und mit 50 ml gutgetrocknetem Benzonitril versetzt. Die Mischung wurde in einem geschlossenen System vier Tage bei 120°C gehürt. Dann wurde eine Probe für die ^{19}F -NMR-Analyse entnommen, wobei das Spektrum zeigte, daß die Dehalogenierungsreaktion vollständig war. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, wonach die festen Materialien abfiltriert wurden und das Benzonitril vollständig abgezogen wurde. Das verbleibende Material wurde mit 75 mL Methylenchlorid verdünnt und über Nacht mit Aktivkohle unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle und Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 70–230 mesh) unter Verwendung von 2 Volumenteilen Petrolether auf 1 Volumenteil Chloroform gereinigt.

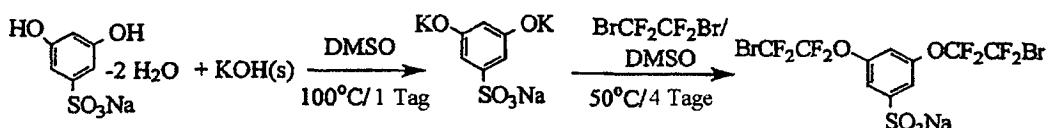
Beispiel 5:

[0044] Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines erfindungsgemäß Monomers.

Herstellung von 3,5-Di(2-bromtetrafluoroxy)benzolsulfonsäure-Natriumsalz

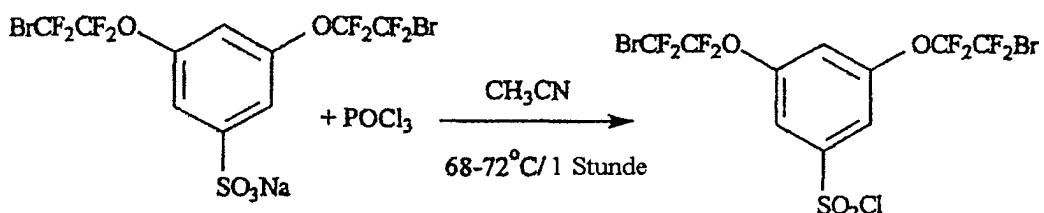
[0045] Eine Probe von 3,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure-Natriumsalz wurde zwei Tage bei 130°C/Vollvakuum getrocknet, was die Form des Natriumsalzdihydrats ergab: $3,5-(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{Na}-2\text{H}_2\text{O}$. Eine Probe von 4,90 g (0,0217 mol) des getrockneten Materials wurde in 20 mL DMSO gelöst, wonach die Lösung 2–3 Stunden mit Stickstoffgas gespült wurde. Dann wurde die Lösung tropfenweise mit 20,17 mL 2,15 M wäßriger KOH-Lösung (0,0434 mol) versetzt, wobei das Reaktionsgefäß in einem Eisbad stand und unter Stickstoffgas gehalten wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 100°C gebracht und einen Tag gerührt. Nach Abdestillieren des größten Teils des Wassers wurden die restlichen Lösungsmittel unter verminderterem Druck langsam abgezo-

gen. Das Salz wurde 2 Tage bei $130^{\circ}/10^{-2}$ Torr Vakuum gründlich getrocknet. Das getrocknete Salz und 40 mL trockenes DMSO wurden in einen 250-mL-Edelstahlzylinder mit Rührstab in einer Trockenkammer transferiert, wonach 20,8 g (0,08 mol) 1,2-Dibromtetrafluorethan über eine Vakuumlinie in den Zylinder überführt wurden. Die Mischung wurde 4 Tage bei 50°C gerührt. Der Zylinder wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, wonach der Inhalt des Zylinders in ein 100-mL-Becherglas gegossen wurde. Eine Probe der Lösung wurde für die $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse entnommen, wobei das Spektrum dieser Probe zeigte, daß der Umsatz fast 40% betrug und sich die Menge an Wasserstoffnebenprodukt auf etwa 5,8% belief. Die Lösung wurde filtriert und war zu diesem Zeitpunkt neutral. Die festen Materialien wurden mit Aceton gewaschen, wonach das Filtrat mit 120 mL Methylenchlorid verdünnt wurde. Die vereinigte organische Schicht wurde mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels und Abziehen der Lösungsmittel unter einem Vakuum von 10^{-2} Torr bei 100°C wurde eine Probe des Rohprodukts für die $^{19}\text{F-}$ und $^{1}\text{H-NMR}$ -Analyse entnommen. Die Spektren dieser Probe zeigten, dass das Produkt noch DMSO enthielt. Es wurden insgesamt 5 g Produkt mit 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonsäure-Natriumsalz erhalten.



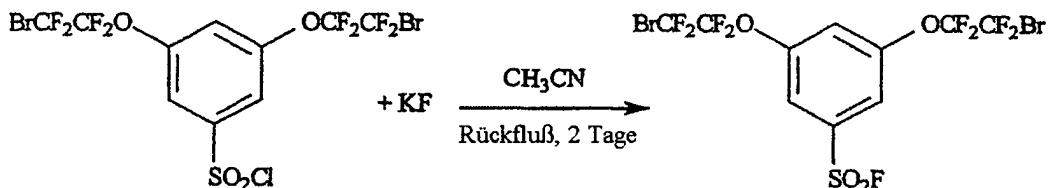
Chlorierung von 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonsäure-Natriumsalz

[0046] Eine Mischung von 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonsäure-Natriumsalz (2,85-g-Probe aus der vorhergehenden Umsetzung), 15 mL Acetonitril und 6 mL Phosphorylchlorid wurden in einem 100-mL-Rundkolben 1 Stunde unter Rückfluß gerührt. Dann wurde die Mischung auf unter 5°C abgekühlt (wobei das Reaktionsgefäß in einem Eisbad stand), wonach die Lösung tropfenweise mit 10 mL Eisswasser versetzt wurde. Nach weiteren 20 Minuten Rühren bei einer Temperatur von weniger als 10°C wurde das ausgefallene ölige Produkt abgesaugt und mit 100 mL Methylenchlorid verdünnt und in einem 500-mL-Scheidetrichter mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung neutral gewaschen. Die vereinigte organische Schicht wurde über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt, wobei die bei $105\text{--}108^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr siedende Fraktion aufgefangen wurde. Es wurden insgesamt 2,12 g transparentes, öliges Produkt erhalten. Das $^{1}\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid-Produkts zeigte, daß das Produkt im wesentlichen rein war.



Herstellung von 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylfluorid

[0047] In einer Trockenkammer wurden in einem 500-mL-Rundkolben 27,5 g 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid (aus der obigen Umsetzung erhalten)

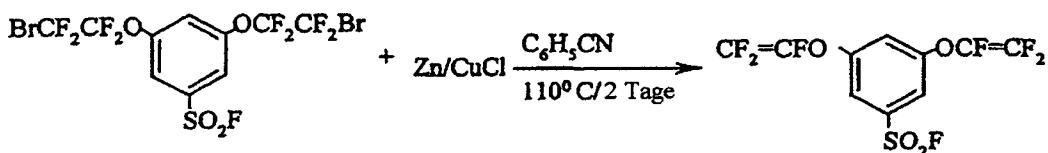


und 17,0 g frisch aufgeschmolzenes KF-Pulver vorgelegt. Dann wurden 200 mL gutgetrocknetes Acetonitril in den Kolben gegeben, wonach die Mischung unter Stickstoffgas zwei Tage gerührt, filtriert und zur Entfernung der festen Materialien mit drei 50-mL-Portionen Aceton gewaschen wurde. Das vereinigte Filtrat wurde in einem 500-mL-Scheidetrichter dreimal mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und 12 Stunden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels und des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt, wobei die bei $80\text{--}83^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr siedende Fraktion aufgefangen wurde. Es wurden insgesamt 23,5 g farblose Flüssigkeit mit 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylfluorid erhalten. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum dieser Probe zeigte, daß die Menge an Wasserstoff-

nebenprodukt etwa 4% betrug.

Herstellung von 3,5-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid

[0048] In einer Trockenkammer wurden in einem 100-mL-Rundkolben 5,41 g des 3,5-Di(2-bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylfluorids, 0,5 g (0,005 mol) Kupfer(I)chlorid und 0,65 g (0,01 mol) aktiviertes Zinkpulver vorgelegt. Dann wurden 15 mL gut getrocknetes Acetonitril in den Kolben gegeben. Die Mischung wurde unter trockenem Stickstoffgas 2 Tage bei 110°C gerührt, wonach eine Probe für die ^{19}F -NMR-Analyse zur Überwachung des Fortschritts der Reaktion entnommen wurde. Das Spektrum dieser Probe zeigte, daß das gesamte Edukt umgesetzt worden war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 75 mL Methylenchlorid hinzugegeben, wonach die organische Schicht über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Abfiltrieren des Salzes wurde die vereinigte organische Schicht in einem 500-mL-Scheidetrichter dreimal mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trocknungsmittels wurde das Filtrat 1 Tag mit 5 g Aktivkohle unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Aktivkohle abfiltriert, wonach das Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen wurde. Das Rohprodukt wurde zunächst durch Umkristallisieren und dann durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 70–230 mesh) unter Verwendung von 2 Volumenteilen Petrolether auf 1 Volumenteil Chloroform gereinigt. Es wurden insgesamt 2,5 g 3,5-Di(trifluorvinyloxy)benzolsulfonylfluorid-Produkt in Form einer transparenten Flüssigkeit in einer Ausbeute von etwa 50% erhalten.



Beispiel 6:

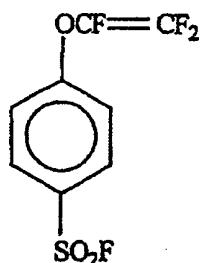
Herstellung von 4-Trifluorvinyloxybenzolsulfonylfluorid

[0049] In einem 500-mL-Rundkolben wurden 40,0 g (0,173 mol) 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Natriumsalzdihydrat (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, USA) in 200 mL H_2O gelöst. Diese Lösung wurde mit 124 mL KOH-Lösung (1,44 M) versetzt. Nach Abziehen des Wassers am Rotationsverdampfer wurde das verbleibende Salz bei 10^{-2} Torr 24 Stunden bei 150°C getrocknet. Das Salz wurde in einen 300-mL-Parr-Autoklaven mit Magnetrührstab gegeben. Dann wurden 200 mL über 4A Molsieb getrocknetes DMSO und 45,4 g (0,175 mol) $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ zugegeben. Der Autoklav wurde verschlossen und 48 Stunden auf 60°C erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Feststoff unter Vakuum (10^{-2} Torr) 24 Stunden bei 150°C getrocknet.

[0050] Die trockenen Feststoffe wurden mit 80 mL Sulfolan und 100 mL CH_3CN versetzt und 10 Minuten rühren gelassen. Diese Mischung wurde mit 65 mL (0,698 mol) POCl_3 versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 Stunden auf 75°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und in ein Eisbad gestellt. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurden 150 mL H_2O langsam zugetropft. Diese Mischung wurde noch 10 Minuten in dem Eisbad rühren gelassen. Die organische Schicht und die wäßrige Schicht wurden in einem 500-mL-Scheidetrichter getrennt. Dann wurde das Produkt unter einem Vakuum von 10^{-2} Torr aus der organischen Schicht bei 110°C destilliert. Es wurden insgesamt 36 g Produkt aufgefangen, was eine Gesamtausbeute an 4-(2-Bromtetrafluorethoxy)benzolsulfonylchlorid ($\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{-O-Ph-SO}_2\text{Cl}$) von 56% ergab.

[0051] 20 g (345 mmol) KF wurden in einer Keramik-Eindampfschale mit einem Meeker-Brenner vier Stunden getrocknet. In einem 250-mL-Rundkolben wurden das KF, 36 g (97 mmol) des $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{-O-Ph-SO}_2\text{Cl}$ und 150 mL Acetonitril vorgelegt und 12 Stunden bei Raumtemperatur röhren gelassen. Das Produkt wurde bei 80°C vakuumdestilliert (10^{-2} Torr), was 28 g und somit eine Ausbeute von 81% ergab.

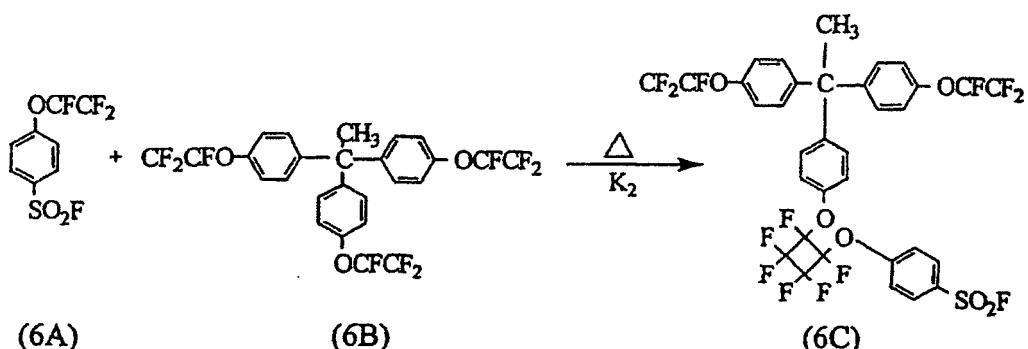
[0052] In eine 250-mL-Parr-Bombe mit Rührstab wurden 28 g (78,9 mmol) des $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{-O-Ph-SO}_2\text{Cl}$ mit 20 g (315,4 mmol) Zink und 150 mL Acetonitril vorgelegt. Die Bombe wurde verschlossen und unter Röhren 16 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Zinks abgesaugt. Durch Vakuumdestillation (10^{-2} Torr) bei 65°C wurden 14,2 g des Produkts (6A) in einer Ausbeute von 70% erhalten.



(6A)

Herstellung von TVESF

[0053] In einem mit Stickstoff gespülten 25-mL-Dreihalskolben mit Magnetrührstab wurden 1,0 g (1,83 mmol) Monomer 6B (hergestellt wie beispielsweise in der US-PS 5,159,038, Beispiel 10 beschrieben) und 1,0 g (3,9 mmol) Monomer 6A vorgelegt. Die Lösung wurde 1,5 h bei 160°C gerührt, wonach festgestellt wurde, daß das Produkt fest geworden war. Das Produkt wurde zur Entfernung von jeglichem Dimer und überschüssigem Monomer 1 über Nacht bei 120° unter Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Es wurden insgesamt 1,2 g reines Produkt (6C) isoliert und zu einem feinen Pulver gemahlen, was eine Ausbeute von 82% ergab. Die ^{19}F -NMR-Analyse ergab, daß das Monomer 6C mit einem durchschnittlichen Wert für n von 3 oligomerisiert war, und das ^1H -NMR zeigte, daß für jedes Monomer 6B ein Monomer 6A, das damit reagiert hatte, vorlag.



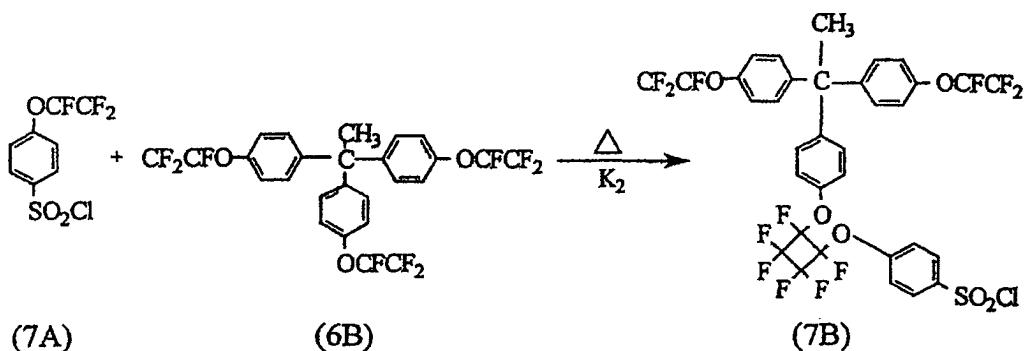
Beispiel 7:

Herstellung von 4-Trifluorvinyloxybenzolsulfonylchlorid

[0054] In einem mit Stickstoff gespülten 250-mL-Dreihalsrundkolben wurden 50 mL trockener Ether mit 20 g (79 mmol) 4-Brombenzotrifluorvinylether (von Dow Chemical) gegeben. Die Lösung wurde auf –80°C gekühlt. Dann wurden über eine Spritze über einen Zeitraum von 30 Minuten langsam 61,7 mL (78,9 mmol) 1,28 M t-BuLi zugegeben. Die Lösung wurde 2 Stunden bei –80°C röhren gelassen. Dann wurden aus einem druckbeaufschlagten Glasrohr mit Glas-Teflonventil 22 g (186,4 mmol) FSO_2Cl zugegeben. Die Mischung wurde 10 Minuten bei –80°C gerührt. Dann wurden beim schnellen Erwärmen der Mischung an der Luft 50 mL entionisiertes Wasser in den Kolben gegeben, um jegliches verbliebene Lithiumzwischenprodukt zu neutralisieren. Dann wurde die Mischung auf 22°C kommen gelassen und 10 Minuten gerührt. Dann wurden die organische Schicht und die wäßrige Schicht mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt. Das Produkt wurde bei 100°C vakuumbestilliert (10^{-2} Torr), was 14 g Produkt 7A in einer Ausbeute von 65% ergab.

Herstellung von TVES-Cl

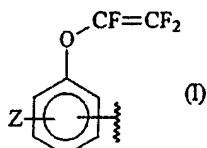
[0055] In einem mit Stickstoff gespülten Zweihalskolben wurden 5,0 g (18,4 mmol) Monomer 7A und 5,0 g (9,2 mmol) Monomer 6B (hergestellt wie beispielsweise in der US-PS 5,159,038, Beispiel 10 beschrieben) vorgelegt. Die unverdünnte Mischung wurde 1,5 Stunden auf 160°C erhitzt. Dann wurde der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Entfernung von verbliebenem Monomer 7A mit überschüssigem Methanol gewaschen. Das verbleibende Produkt wurde abgesaugt, was 6,0 g und eine Ausbeute von 80% ergab. Die Analyse mittels ^{19}F -NMR und GPC ergab, daß das Monomer 7B ein durchschnittliches n von 3 aufwies, und aus den ^1H -NMR-Ergebnissen ging eindeutig hervor, daß für jedes Monomer 6B ein Äquivalent des Monomers 7A damit reagiert hatte.



[0056] Verschiedene Modifikationen und Abänderungen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann leicht ersichtlich, ohne vom Grundgedanken und den Prinzipien der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Es versteht sich, daß die vorliegende Erfindung durch die oben aufgeführten beispielhaften Ausführungsformen in keiner Weise eingeschränkt werden soll.

Patentansprüche

1. Monomer der Formel A-B, worin A durch Formel I:



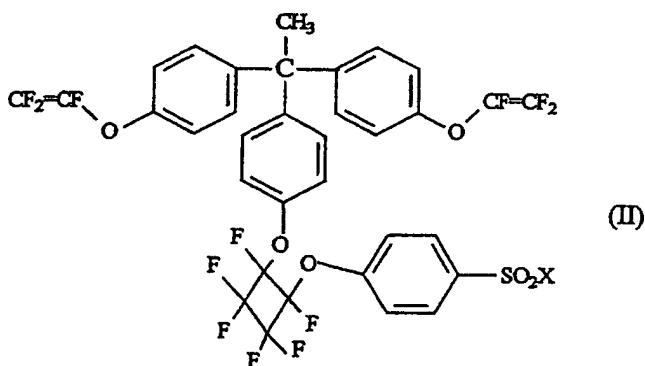
wiedergegeben wird;

B aus $-\text{OCF}_2=\text{CF}_2$ und -A ausgewählt ist;

A in meta- oder para-Stellung zur Trifluorvinyloxygruppe von A steht, wenn B für $-\text{OCF}_2=\text{CF}_2$ steht; für den Fall, daß B für A steht, die Bindung zwischen den beiden Gruppen A in para-Stellung zur Trifluorvinyloxgruppe jeder Gruppe A steht und

Z jeweils unabhängig voneinander aus $\text{-SO}_2\text{F}$, $\text{-SO}_2\text{Cl}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-SO}_2\text{-N(M)-SO}_2\text{CF}_3$ und $\text{-SO}_2\text{-N(M)-SO}_2\text{R}_f$, worin M ein geeignetes Kation bedeutet und R_f eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, ausgewählt ist.

2. Monomer nach Anspruch 1, worin B für -OCF=CF₂ steht.
 3. Monomer nach Anspruch 1, worin B für A steht.
 4. Monomer nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin Z für -SO₂F steht.
 5. Monomer nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin Z für -SO₂-N(M)-SO₂CF₃ steht.
 6. Monomer nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin Z für -SO₂-N(M)-SO₂R_f steht.
 7. Monomer mit Einheiten der Formel (II):



worin X für F, Cl oder N(M)SO₂R_f, worin M ein geeignetes Kation bedeutet und R_f eine Fluorkohlenwasserstoffgruppe oder fluorierte Ethergruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, steht.

8. Monomer nach Anspruch 7, worin X für F steht.
9. Polymerisationsprodukt des Monomers nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen