

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96117802

※ 申請日期： 96.05.18

※IPC 分類：C07D

307/10,

307/20,

309/08,

305/30,

407/12,

一、發明名稱：(中文/英文)

環氫氟醚化合物、其製備方法及其用途

CYCLIC HYDROFLUOROETHER COMPOUNDS AND PROCESSES

FOR THEIR PREPARATION AND USE

413/12

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 丹尼爾 瑞夫 維特凱克
VITCAK, DANIEL RALPH
2. 麥克 喬治 可斯特勒
COSTELLO, MICHAEL GEORGE
3. 瑞查德 馬克 弗萊恩
FLYNN, RICHARD MARK

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年05月19日；60/747,742

2. 美國；2006年12月06日；11/567,602

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於部分氟化之醚化合物。在其他態樣中，本發明亦係關於製備部分氟化之醚化合物的方法及其使用方法。

【先前技術】

氫氟醚化合物(HFE)包含一類具有商業價值的化學化合物。目前，咸信氯氟碳(CFC)對環境有不良影響因而其不受歡迎且受管制，而在許多應用中，已發現氫氟醚可用於取代CFC。與CFC不同，含有唯一鹵素氟之氫氟醚化合物對地球臭氧層基本上沒有影響。因此說該等氫氟醚化合物展示出零"臭氧耗減潛能"。此外，該等HFE在地球大氣中通常更容易降解，此所帶來的全球變暖潛能較低。

氫氟醚化合物已藉由多種不同方法製備，該等方法包括例如全氟醯基氟(由電化學氟化作用或直接氟化作用製備)烷基化、全氟酮(由全氟醯基氟與全氟烯烴的反應製備)烷基化及四氟乙烯(TFE)光氧化接著還原穩定化作用。該等方法均具有各種優點和缺點。舉例而言，後一方法需要處理相對危險的試劑TFE，且亦提供範圍較寬的產物混合物，其通常需要進一步純化。該等方法通常亦不適於直接形成環狀HFE(亦即，不適於在烷基化步驟中形成環結構)。

【發明內容】

考慮到對於環境友好化學化合物(較佳為具有零臭氧耗

減潛能及/或低全球變暖潛能的化合物)的需要日益增加，吾人認識到正存在對於可滿足各種不同應用的效能要求(例如，沸點為 150°C 或以上)的HFE及其有效且低成本製備方法的需求。該等方法較佳能夠靈活且可控地產生具有特定結構及物理性質之氫氟醚化合物而不產生較寬範圍的產物混合物。

簡言之，在一態樣中，本發明提供包含至少一個(較佳為一個或兩個)五員或六員全氟雜環的氫氟醚化合物，每一環包含四個或五個環碳原子及一個或兩個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接(亦即，鏈內)雜原子，至少一個連接雜原子為二價醚氧原子，且與該二價醚氧原子相鄰之環碳原子各自帶有氟化學基，該氟化學基包含直接與環碳原子鍵結的四氟亞乙基部分 $-(\text{CF}_3)\text{CF}-$ ，氟化學基視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子。

較佳地，帶有氟化學基的環碳原子中之一者進一步帶有氟原子，且其他環碳原子進一步帶有烷氧基或氟烷氧基，或當存在至少一第二環時，與該第二(或更高)環的環碳原子鍵結的二價氧基伸烷基氧基或氧基氟伸烷基氧基。更佳地，其餘環碳原子(亦即，不與二價醚氧原子相鄰的環碳原子)可獨立地未經取代(僅帶有氟)或經全氟烷基單取代(帶有氟原子及視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基)。

氫氟醚化合物的環較佳為相同的。較佳地，每一環僅包

含一個連接雜原子，且/或每一氟化學基為視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子(較佳為二價醚氧原子)的連接雜原子的分支鏈全氟烷基。

已發現可藉由一種包括氟化學烷氧化物的烷基化的簡單方法以高產率產生一類新的多用途氫氟醚化合物，該氟化學烷氧化物係藉由某些氟化學二酮(該等化合物具有視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的分支鏈氟烷基或全氟烷基末端基團)與無水鹼金屬氟化物(例如，氟化鉀或氟化鈹)或無水氟化銀的反應(較佳在無水極性、非質子性溶劑中)製備。令人驚奇地，在烷基化步驟中出現環化反應，儘管存在大量的分支鏈末端基。藉由改變起始二酮的結構，可在可控制的情況下獲得具有特定結構及物理性質的環狀HFE。

本發明的HFE可用於多種不同應用，包括例如在塗覆沈積中用作溶劑、用作清洗液或乾燥液、用作乾燥清洗液、用作聚合介質、用作文件保存介質、用作傳熱劑、用作發泡中之氣室尺寸調節劑，用作氣相焊接中之傳熱劑及在金屬切割或金屬成形中用作金屬加工劑。至少一些HFE展示出意想不到的高熱穩定性，使得其可特別用於高溫應用中。因此，本發明之至少一些實施例滿足上述當前對於可滿足各種不同應用的效能要求的HFE的需求(以及對於其有效且成本有效性製備方法的需求)。

在另一態樣中，本發明提供在本發明氫氟醚化合物的製備中可用作起始材料的氟化學二酮化合物。該等氟化學酮

化合物包含兩個視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子的末端、分支鏈氟烷基羰基或全氟烷基羰基(較佳為視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的全氟烷基羰基)及具有僅2個或3個鏈內原子的穿插之直鏈或分支鏈(較佳為分支鏈)全氟伸烷基片段，該全氟伸烷基片段視情況含有選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子，其限制條件為當全氟伸烷基片段不含連接雜原子時，其具有分支鏈，且其中末端氟烷基羰基或全氟烷基羰基係在其與其羰基部分相鄰的氟烷基或全氟烷基部分的碳原子處分支。

在另一態樣中，本發明亦提供一種製備氫氟醚化合物的方法，包含(a)使至少一種氟化學酮化合物與至少一種氟化物源反應，形成至少一種氟化學烷氧化物，該氟化學酮化合物包含兩個視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的末端、分支鏈氟烷基羰基或全氟烷基羰基(較佳為視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的全氟烷基羰基)及穿插之直鏈或分支鏈(較佳為直鏈)全氟伸烷基片段，該全氟伸烷基片段視情況含有一或多個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子，其中該末端氟烷基羰基或全氟烷基羰基係在其與其羰基部分相鄰的氟烷基或全氟烷基部分的碳原子處分支；及(b)使氟化學烷氧化物與至少一種烷基化劑反應，形成至少一種氫氟醚化合物。

在另一態樣中，本發明提供以下方法來使用本發明之氫

氟醚化合物：

一種自物品移除污染物(例如，油或油脂，微粒，或水)的方法，該方法包含使該物品與包含至少一種本發明之氟醚化合物的組合物接觸。

一種製備發泡塑料的方法，其包含在存在至少一種可發泡聚合物或至少一種可發泡聚合物的前驅物的情況下蒸發發泡劑混合物，該發泡劑混合物包含至少一種本發明之氟醚化合物。

一種氣相焊接方法，其包含藉由將至少一種包含焊料的組份浸漬於包含至少一種本發明之氟醚化合物的氟化學液體蒸汽層中來熔融焊料。

一種傳熱方法，其包含藉由使用包含至少一種本發明之氟醚化合物的傳熱劑在熱源與受熱器之間傳熱。

一種在基板上沈積塗層的方法，其包括將包含(a)包含至少一種本發明之氟醚化合物的溶劑組合物；及(b)至少一種可溶於或可分散於該溶劑組合物中的塗料(例如氟化學聚醚或文件保存材料)的組合物塗覆於基板之至少一個表面的至少一部分。

一種金屬、金屬陶瓷或複合物加工方法，其包括將加工流體塗覆於金屬、金屬陶瓷或複合物工件及工具上，該加工流體包含至少一種本發明之氟醚化合物及至少一種潤滑性添加劑。

一種聚合方法，其包含在存在至少一種聚合引發劑及至少一種本發明之氟醚化合物的情況下使至少一種單體

(較佳為含氟單體)聚合。

【實施方式】

定義

如本專利申請案中所使用：

"連接雜原子"意謂在碳鏈中與碳原子鍵結以形成碳-雜原子-碳鏈的非碳原子(例如，氧、氮或硫)；

"氟-"(例如，關於基團或部分，諸如對"氟伸烷基"或"氟烷基"或"氟碳"而言)或"氟化"意謂僅部分氟化使得存在至少一個與碳鍵結的氫原子；

"氟化學"意謂氟化或全氟化；且

"全氟"(例如，關於基團或部分，諸如對"全氟伸烷基"或"全氟烷基"或"全氟碳"而言)或"全氟化"意謂完全氟化使得除非另外說明否則不存在可被氟置換的與碳鍵結的氫原子。

氫氟醚化合物

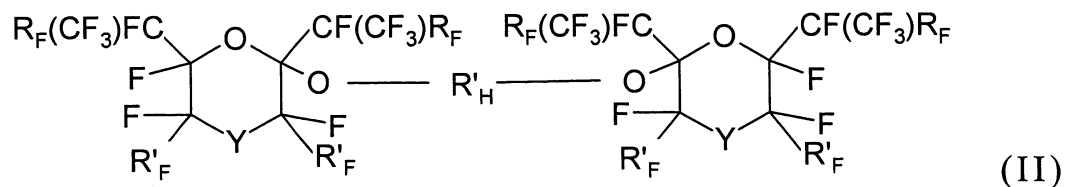
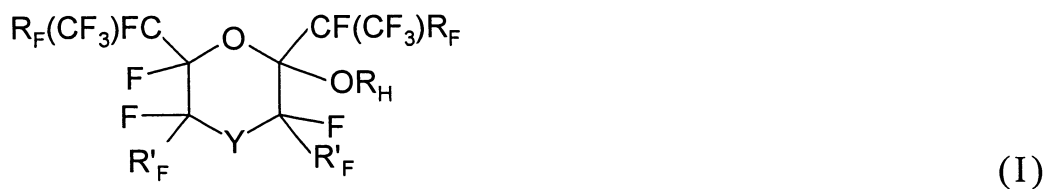
本發明的新穎化合物包含至少一個(較佳一個或兩個)五員或六員全氟化雜環，每一環包含四個或五個環碳原子及一個或兩個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接(亦即，鏈內)雜原子，至少一個連接雜原子為二價醚氧原子，且與二價醚氧原子相鄰的環碳原子各自帶有氟化學基，該氟化學基包含直接與環碳原子鍵結的四氟亞乙基部分(- $(CF_3)CF-$)，氟化學基視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子。

較佳地，帶有氟化學基的環碳原子中之一者進一步帶有

氟原子，且其他環碳原子進一步帶有烷氧基或氟烷氧基，或當存在第二(或更高)環時，與該第二(或更高)環的環碳原子鍵結的二價氧基伸烷基氧基或氧基氟伸烷基氧基。更佳地，其餘環碳原子(亦即，不與二價醚氧原子相鄰的環碳原子)可獨立地未經取代(僅帶有氟)或經全氟烷基單取代(帶有氟原子及視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基)。

氫氟醚化合物的環較佳為相同的。較佳地，每一環僅包含一個連接雜原子，且/或每一氟化學基為視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的分支鏈全氟烷基。更佳地，氫氟醚化合物僅包含一個環，且/或分支鏈全氟烷基視情況包含至少一個連接二價醚氧原子(分支鏈全氟烷基最佳為六氟異丙基)。

本發明之兩類化合物可由以下通式(I)及(II)表示：

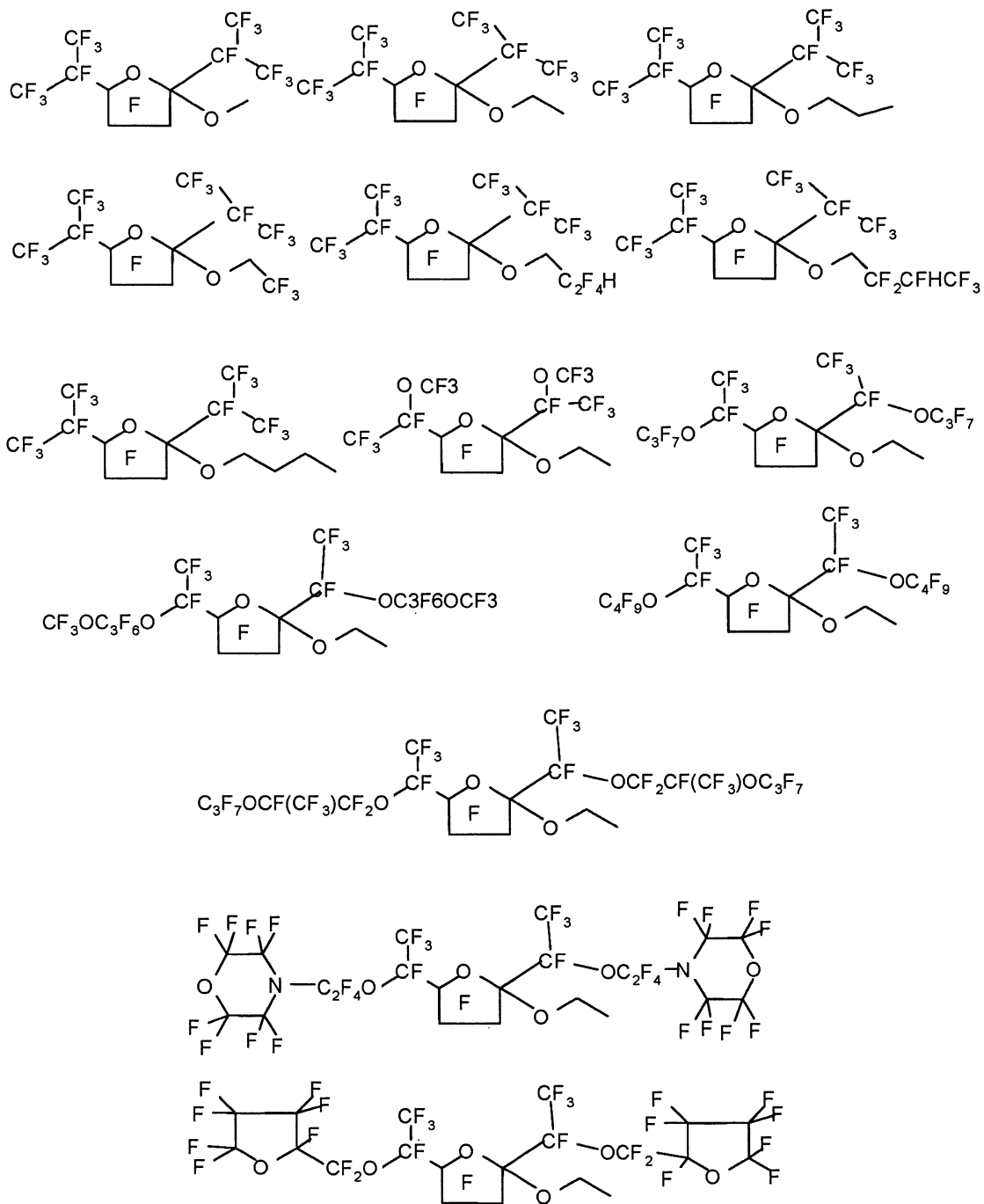


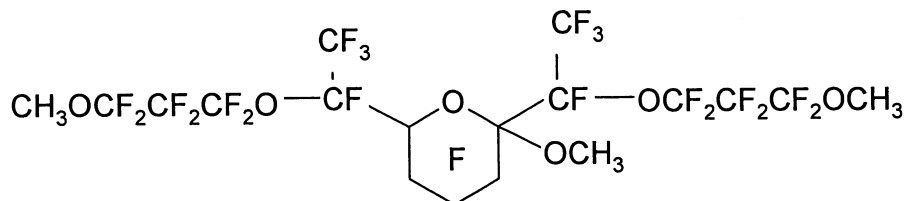
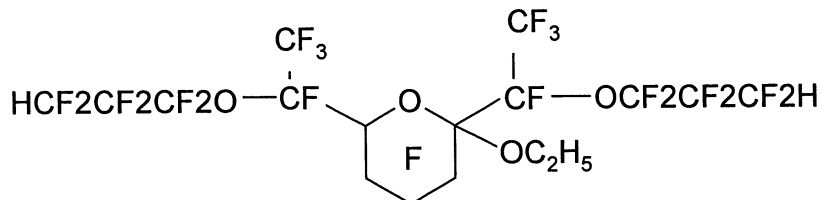
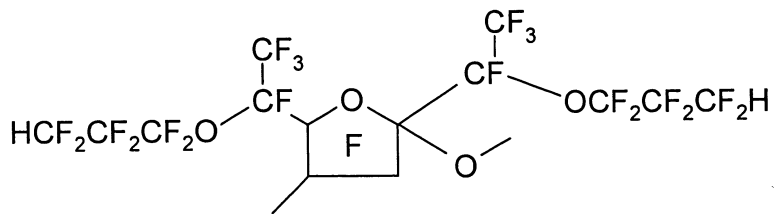
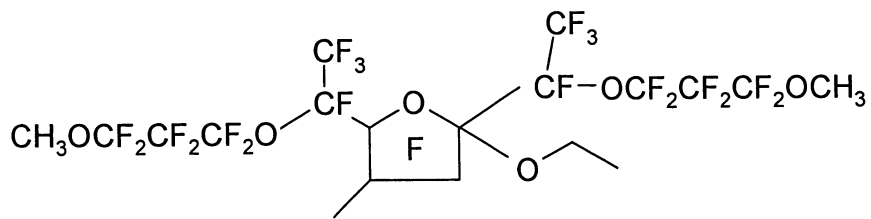
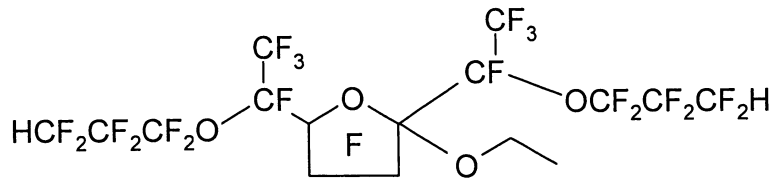
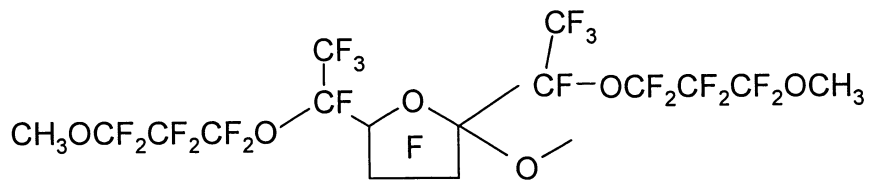
其中，每一 R_F 獨立為視情況含有至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子且視情況包含選自 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFHCF}_3$ 及 $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 之末端部分的直鏈或分支鏈全氟烷基(較佳為具有一至約六個碳原子且視情況含有至少一個選

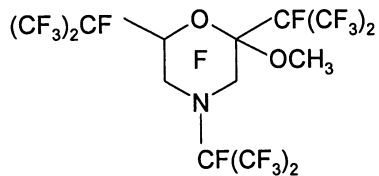
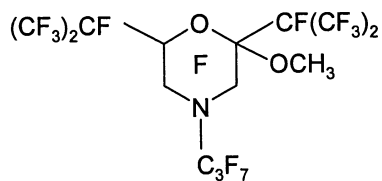
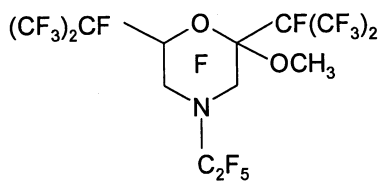
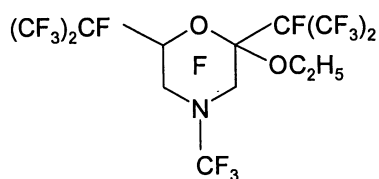
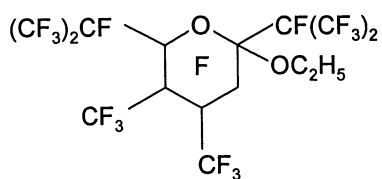
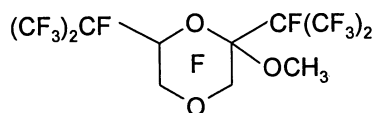
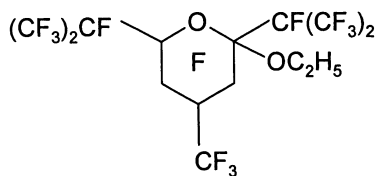
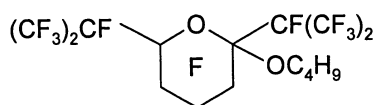
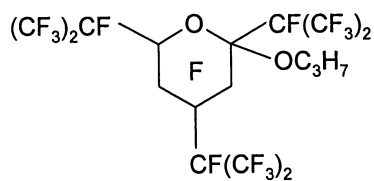
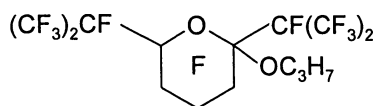
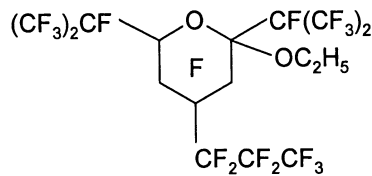
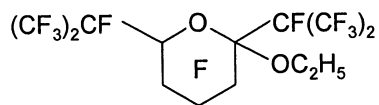
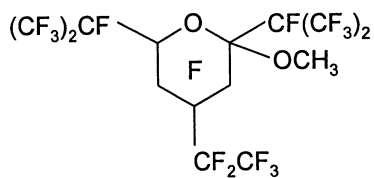
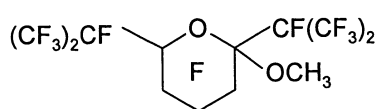
自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子的直鏈或分支鏈全氟烷基；更佳地為，具有一至約三個碳原子且視情況含有至少一個連接二價醚氧原子的直鏈或分支鏈全氟烷基；最佳地為，全氟甲基)；每一 R_F' 獨立為氟原子或直鏈或分支鏈且視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基(較佳具有一至約四個碳原子且/或無連接雜原子)；Y為一共價鍵，-O-、-CF(R_F')-或-N(R_F'')-，其中 R_F'' 為直鏈或分支鏈且視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基(較佳具有一至約四個碳原子且/或無連接雜原子)； R_H 為直鏈、分支鏈、環狀或其組合且視情況含有至少一個連接雜原子的烷基或氟烷基(較佳為直鏈或分支鏈且/或具有一至約八個碳原子且/或無連接雜原子)；且 R_H' 為具有至少兩個碳原子之直鏈、分支鏈、環狀或其組合且視情況含有至少一個連接雜原子的伸烷基或氟伸烷基(較佳為直鏈或分支鏈且/或具有兩至約八個碳原子且/或具有至少四個氫原子且/或無連接雜原子)。

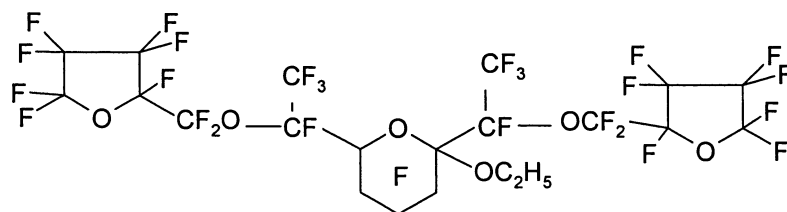
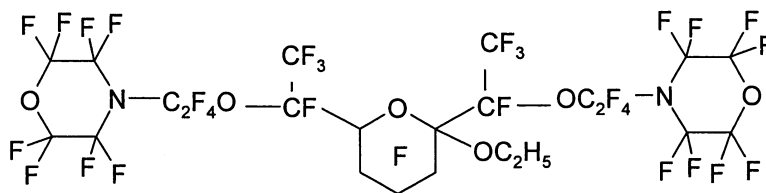
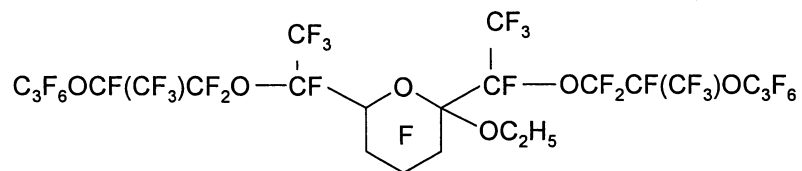
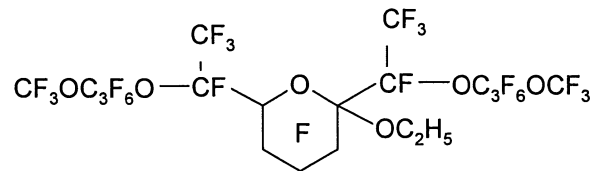
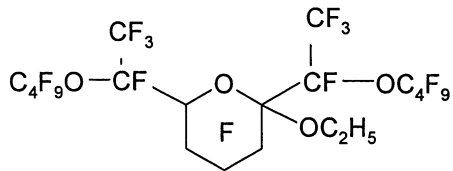
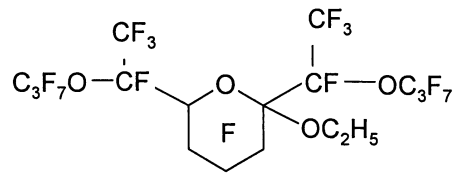
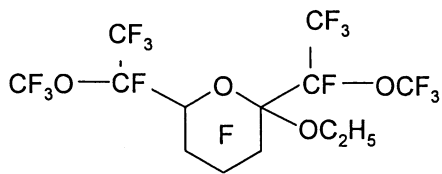
更佳地，每一 R_F' 獨立為氟原子或全氟甲基；Y為一共價鍵或全氟亞甲基； R_H 為具有一至約四個碳原子的烷基；且 R_H' 為具有兩個至約四個碳原子的伸烷基。最佳地，每一 R_F' 為氟原子；Y為一共價鍵； R_H 為乙基；且 R_H' 為伸丙基。式(I)化合物通常為較佳。

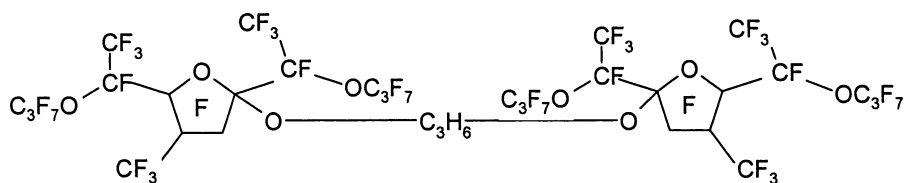
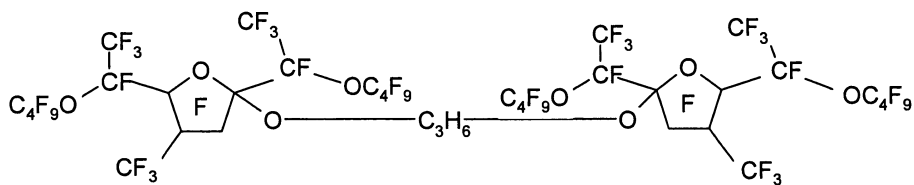
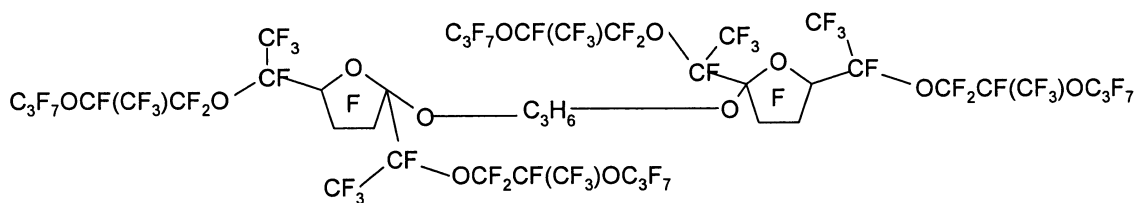
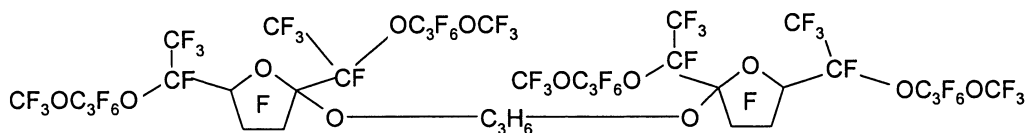
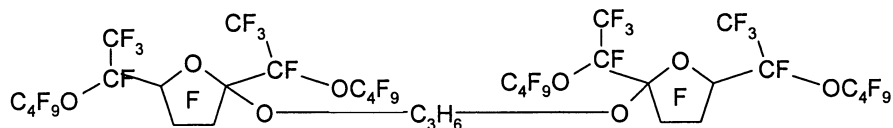
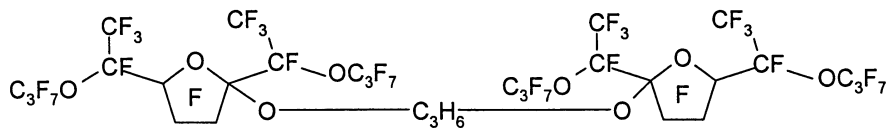
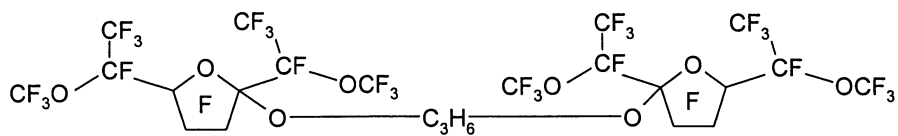
本發明之氫氟醚化合物的代表性實例包括以下化合物，其中環結構中心的"F"表示所有未明確表示的環取代基均為氟：

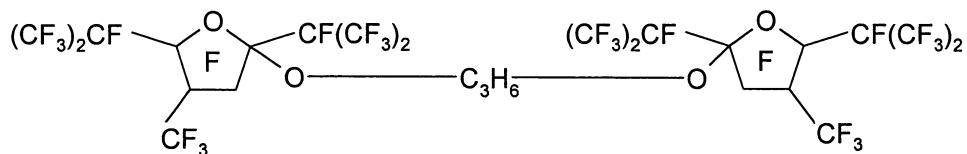
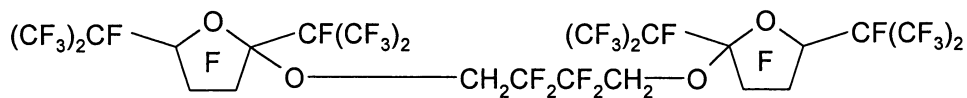
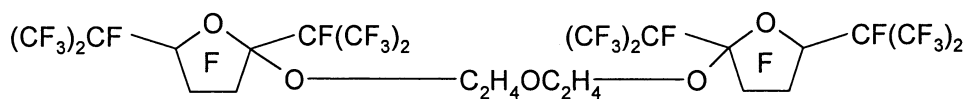
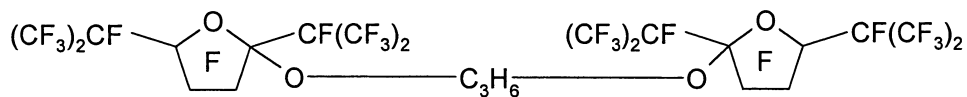
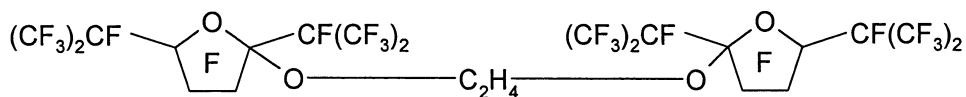
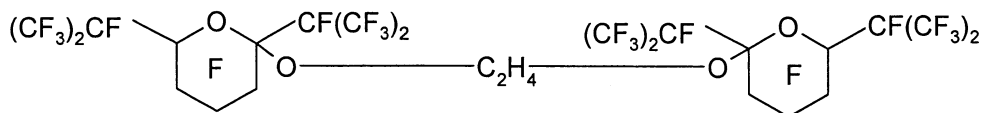
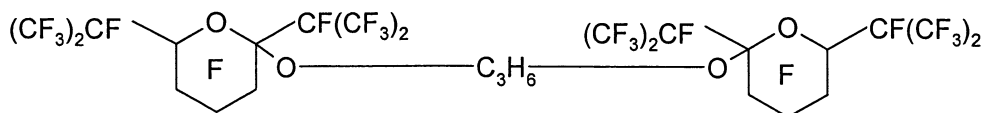


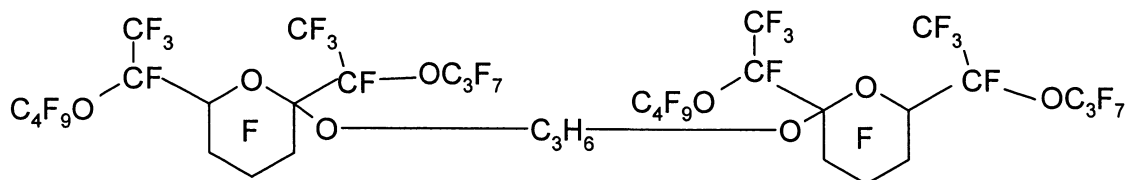
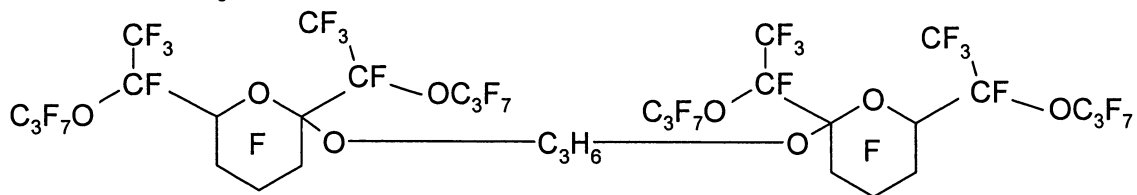
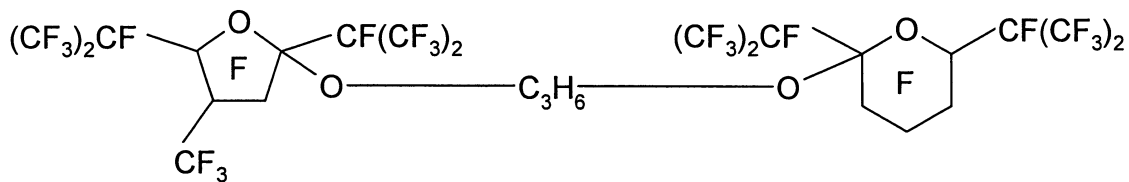
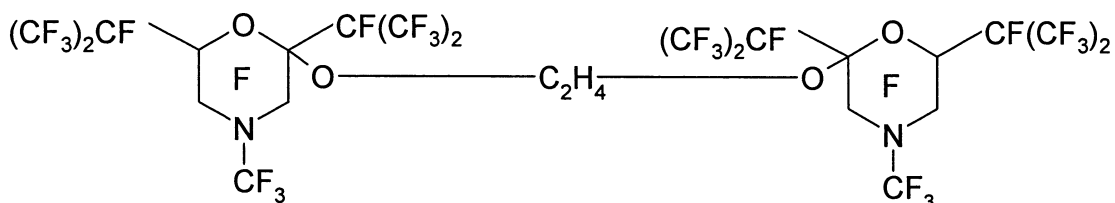
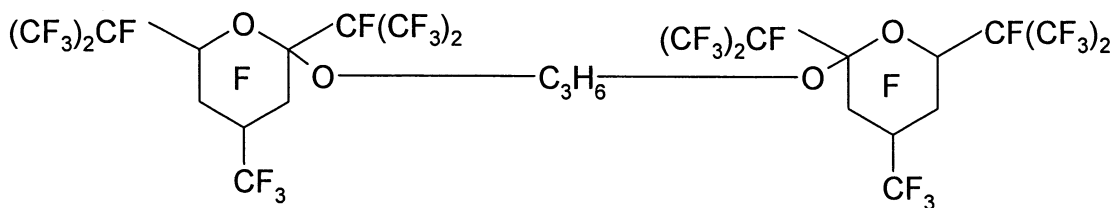
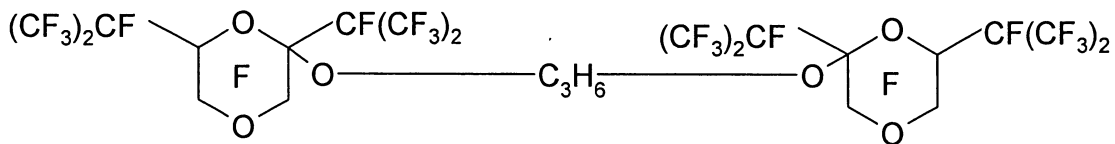
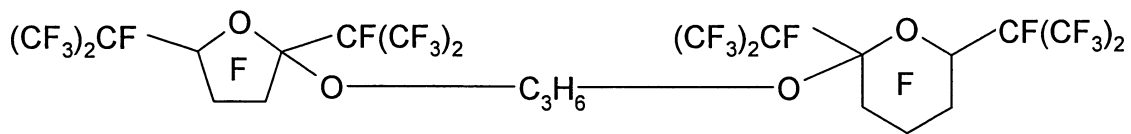


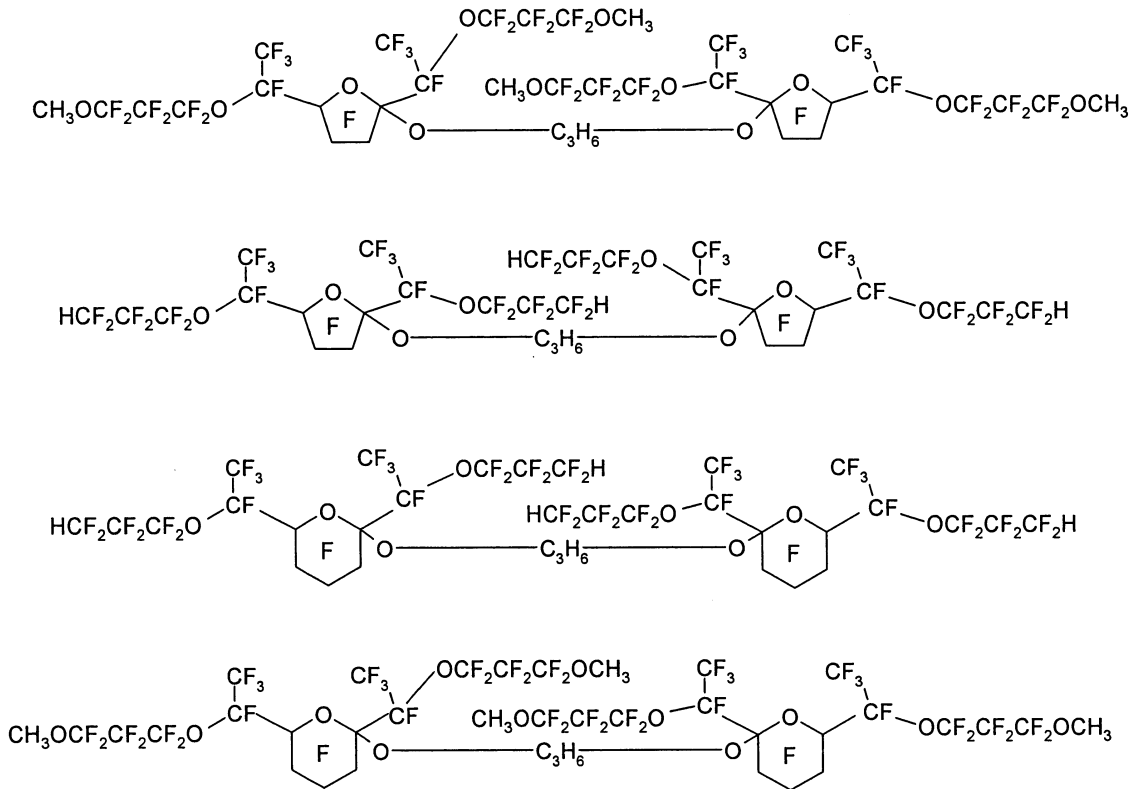






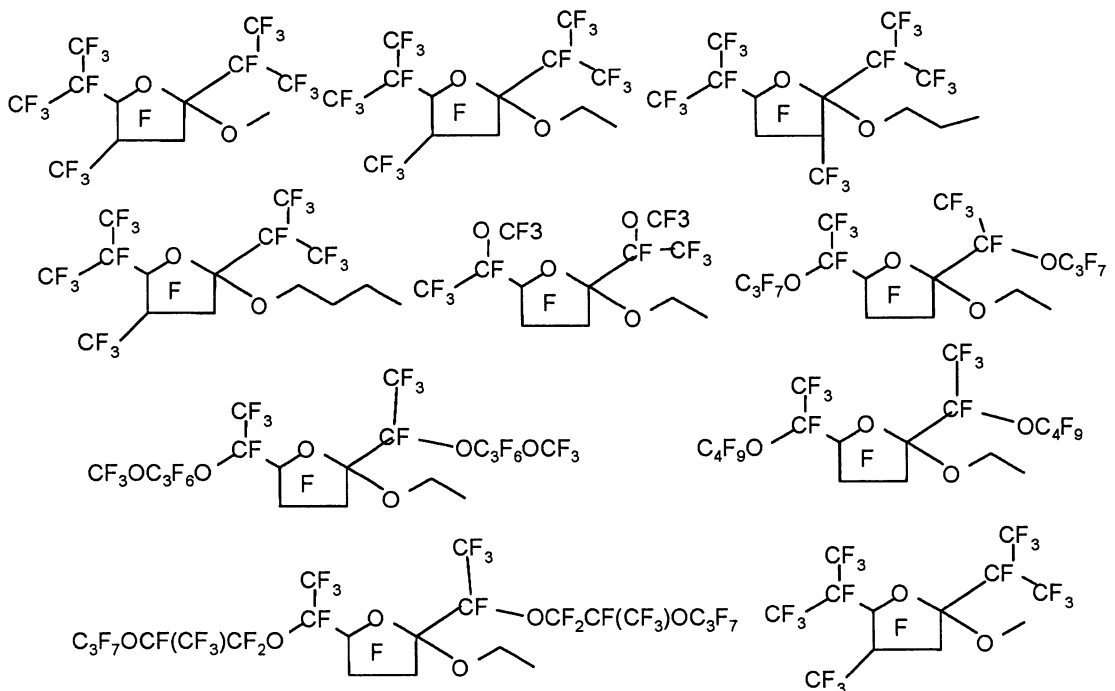


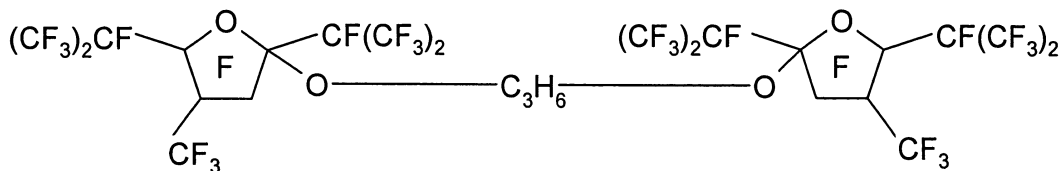
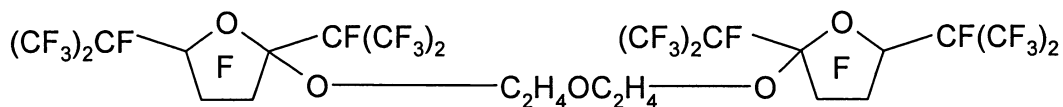
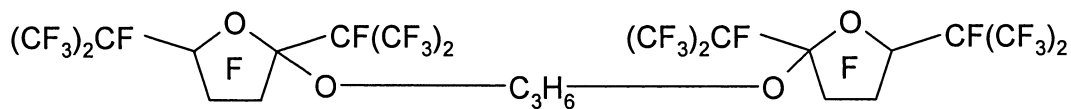
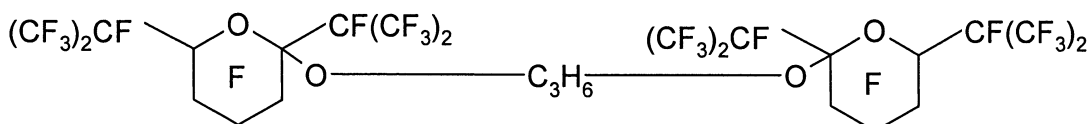
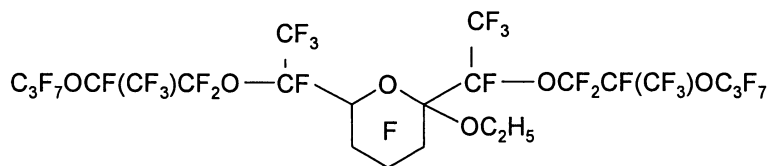
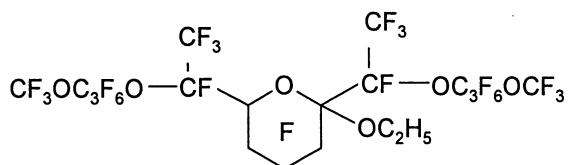
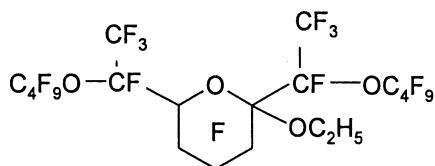
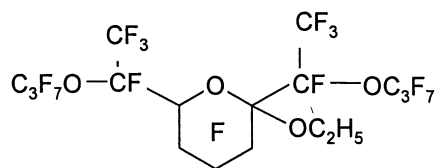
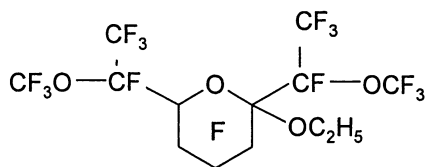


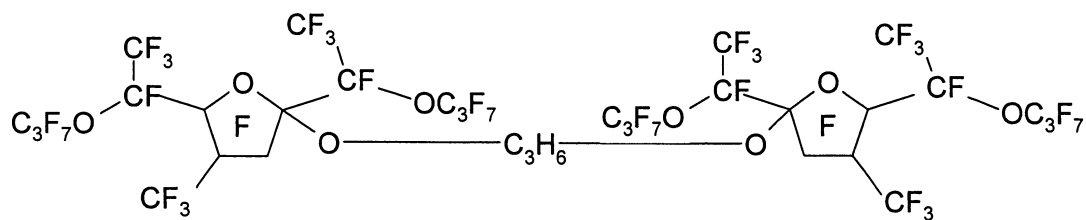
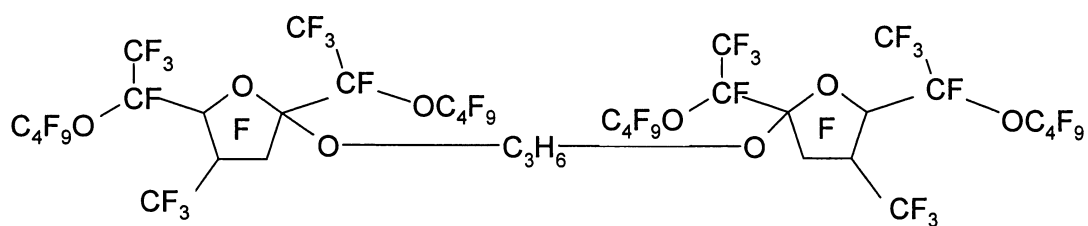
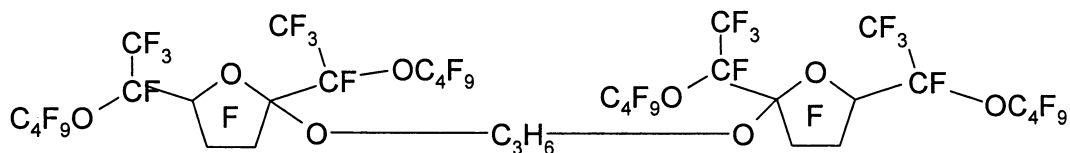
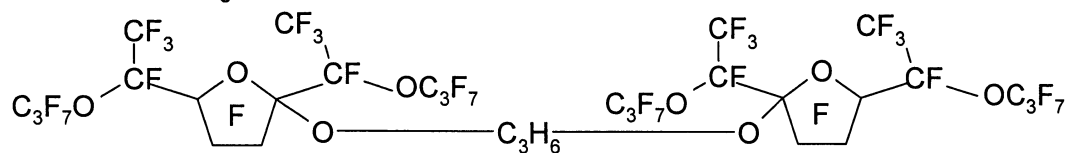
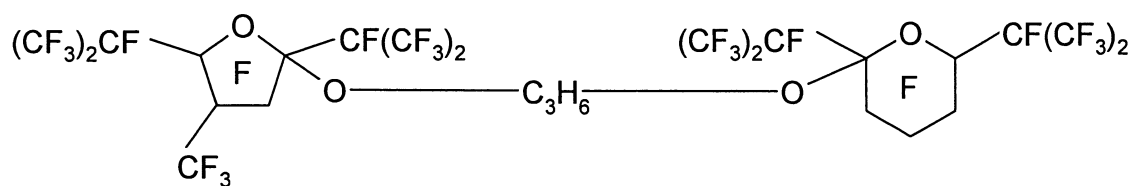
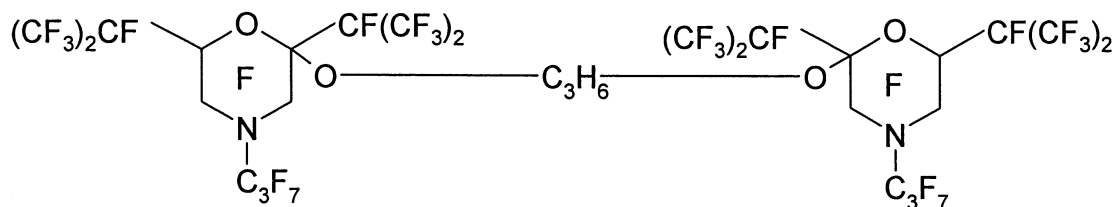
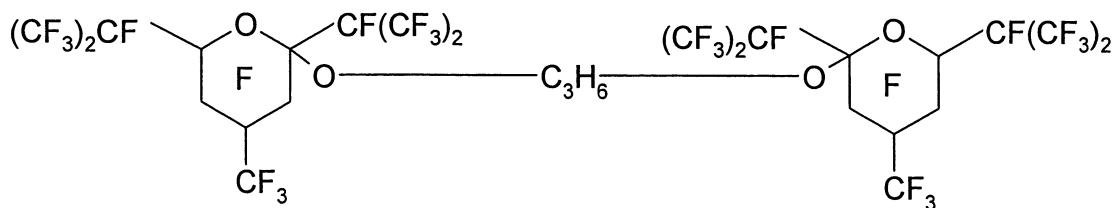


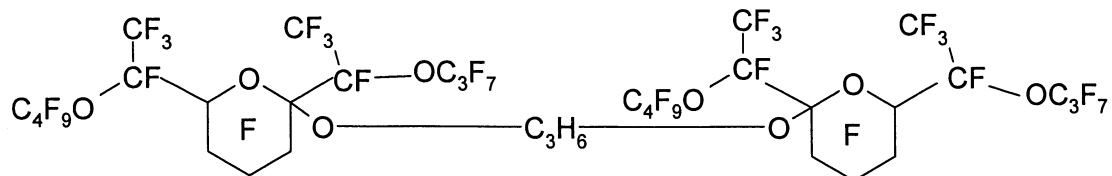
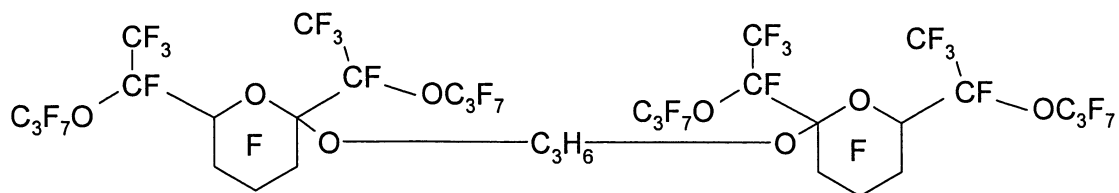
及其類似物及混合物。

較佳氫氟醚化合物包括：



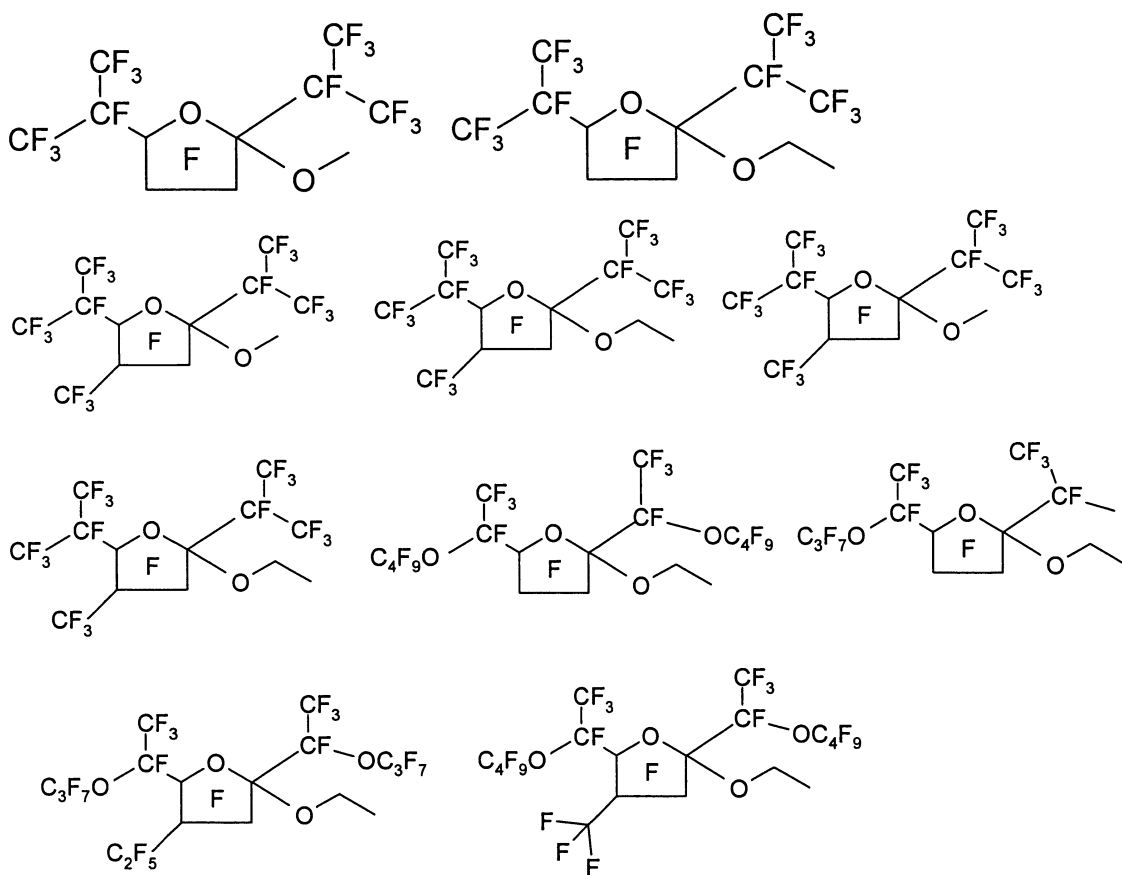


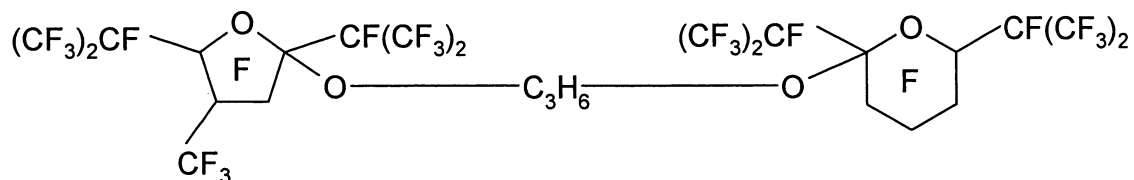
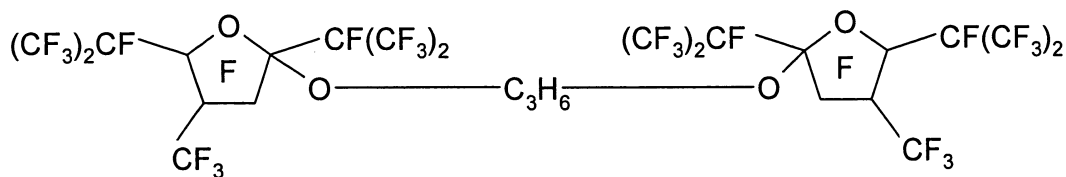
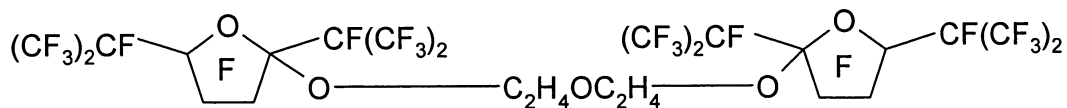
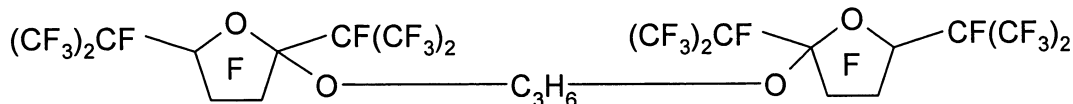
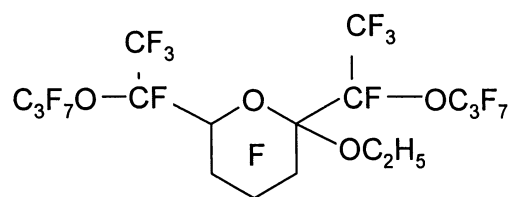
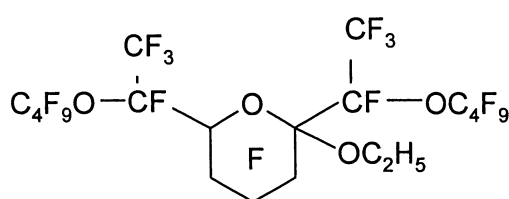
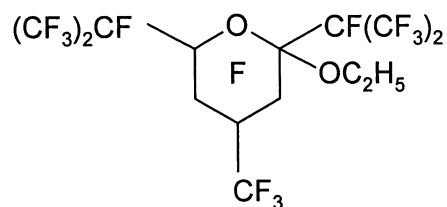
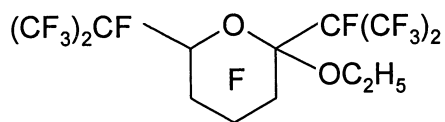
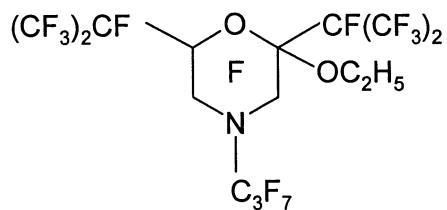
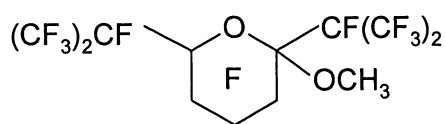


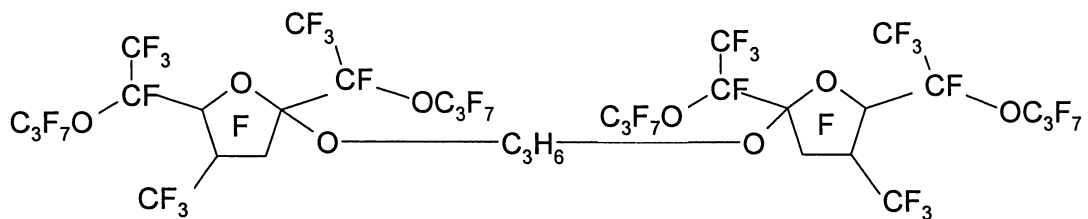
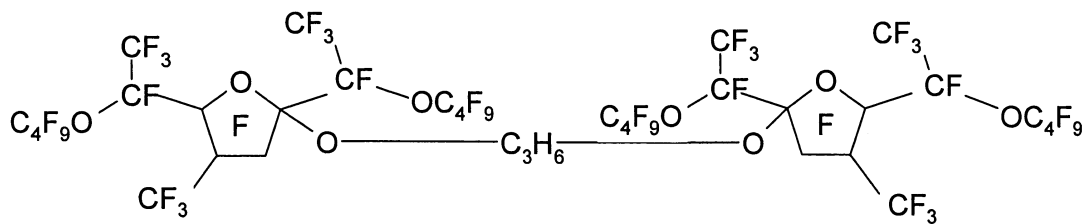
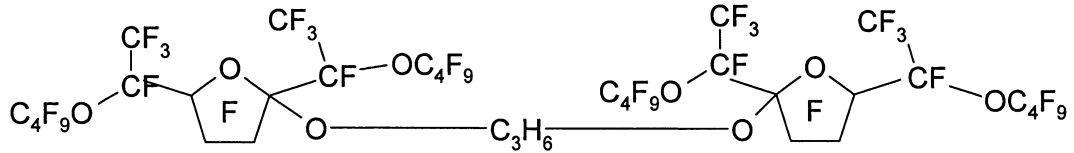
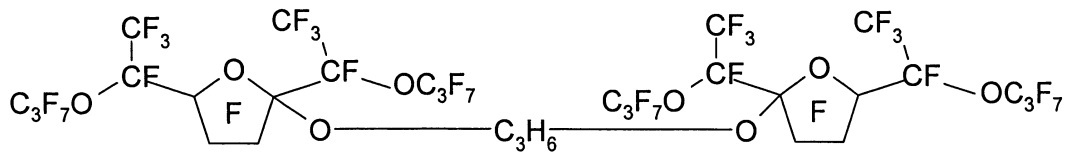


及其混合物；

其中







及其混合物為更佳。

本發明之氫氟醚化合物具有疏水性且疏油性低於其全氟醚類似物，相對化學惰性、熱穩定、水不溶，且其可根據本發明以高產率、高純度及寬分子量範圍製備。其共價碳氫鍵通常可經大氣光氧化降解，由此使得該等氫氟醚化合物為環境可接受或相容的。

製備氫氟醚化合物

本發明之氫氟醚化合物(HFE)可藉由氟化學烷氧化物的烷基化來製備，該等氟化學烷氧化物係藉由氟化學酮(更特定言之，具有(a)視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子的分支鏈氟烷基羰基或全氟烷

基羰基末端基團及(b)穿插之直鏈或分支鏈全氟伸烷基片段的氟化學二酮)與無水鹼金屬氟化物(例如，氟化鉀或氟化鈉)或無水氟化銀的反應(較佳在無水極性、非質子性溶劑中)製備。較佳地，全氟伸烷基片段具有兩個或三個鏈內原子。參見，例如法國專利公開案第2,287,432號及德國專利公開案第1,294,949號中所述之製備方法，以及美國專利第5,750,797號(Vitcak等人)中詳述之方法，該等文獻之描述已以引用之方式併入本文中。

起始氟化學二酮化合物可由相應氟化學二醯基氟藉由在存在至少一種無水氟化物源(例如無水氟化鉀)及至少一種無水極性、非質子性溶劑(例如二乙二醇二甲醚(亦即雙(2-甲氧基)乙基醚))的情況下將至少一種氟化學二醯基氟與至少一種全氟烯烴(例如六氟丙烯)或氟乙烯醚或全氟乙烯醚組合來製備。必要時，可使用相轉移催化劑。

舉例而言，氟化學二醯基氟、無水氟化物源(通常為催化量)、溶劑及可視需要選用之相轉移催化劑(通常為催化量)可於任何適合反應器(例如金屬反應器，較佳為壓力反應器)中以任何順序組合，接著將反應器密閉且在自生壓力下加熱至所要反應溫度(例如，約75°C)。接著，可向反應器中添加至少一化學計量(至高達百分之一百或更高之化學計量過量)的全氟烯烴或氟乙烯醚或全氟乙烯醚(或可連續添加或逐份添加)，通常在攪拌反應器內容物下，且較佳在溫度控制下進行。

氟烯烴或氟乙烯醚或全氟乙烯醚添加完畢後，或反應完

成之後，可將反應器冷卻且排空，內容物藉由任何適合分離方法純化。舉例而言，所得反應混合物可經過濾(例如移除氟化物源)、相分離(例如移除溶劑及催化劑)、以洗滌溶劑洗滌(例如以丙酮洗滌以移除殘餘溶劑及催化劑)、相分離(例如以移除洗滌溶劑)，且經旋轉蒸發及/或蒸餾(例如以移除任何殘餘揮發性物質且純化所得二酮產物)。

氟化學二醯基氟(用於製備起始氟化學二酮)可由(例如)相應烴二醯基氟或二醯基氟(後者為市售)或某些內酯、酸酐或二甲酯藉由在無水氟化氫中之電化學氟化作用或藉由使用元素氟之直接氟化作用來製備。

可適用於製備起始氟化學二酮的全氟烯烴包括含有至少一個與烯烴雙鍵之一個碳原子鍵結的碳原子的全氟烯烴。該等全氟烯烴提供通常以存在末端分支鏈全氟烷基羰基為特徵的氟化學酮化合物。

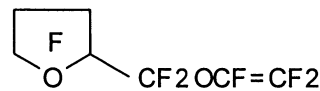
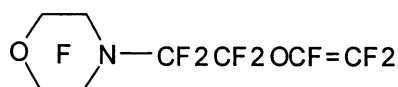
全氟烯烴可藉由此項技術中熟知的多種標準合成程序之任一者來製備。一些全氟烯烴(例如， $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CF}_2$)亦為市售(例如自Synquest或Apollo Scientific, Ltd.)。

適用的全氟烯烴的代表性實例包括 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 及其類似物及混合物。(必要時，可使用混合物，但混合物通常較不為較佳，因為所得產物混合物的產生可需要純化)。較佳為 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 。

適用於進行該製備方法的氟乙烯醚及全氟乙烯醚包括具

有末端全氟乙基之氟乙烯醚及全氟乙基醚。該等氟乙基醚及全氟乙基醚起始化合物，其視情況可進一步含有一或多個連接雜原子(除氟乙基醚或全氟乙基醚的醚氧外)，可藉由氟化學醯基氟或氟化學酮與六氟環氧丙烷(HFPO)反應以形成中間分支鏈醯基氟加合物來製備。該加合物可接著與鹼反應形成中間羧酸鹽，該羧酸鹽接著可在高溫下(視情況，在存在惰性溶劑的情況下)脫去羧基。一些全氟乙基醚(例如，諸如 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 及 $CF_3OCF=CF_2$ 之全氟乙基醚)亦為市售(例如自 Synquest 或 Apollo Scientific, Ltd.)。

適用於製備氫氟醚化合物之氟乙基醚及全氟乙基醚的代表性實例包括 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$ 、 $C_2F_5OCF=CF_2$ 、 $(CF_3)_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $C_5F_{11}OCF=CF_2$ 、 $HCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $CH_3OCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_3CFHCF_2CF_2OCF=CF_2$ 、



，及其類似物及混合物。較佳的乙基醚包括 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$ 及其混合物。 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 及其混合物為更佳。(必要時，可使用起始化合物的混合物，但混合物通常較不為較佳，因為所得產物混合物的產生可需要純化)。

適合的無水氟化物源包括可解離以提供無水氟離子源的

無水含氟化合物。該等化合物包括金屬氟化物(例如，氟化鉀、氟化銣、氟化銇及其類似物及混合物)、金屬二氟化物、氟化四級銨、氟化四級磷及其類似物及混合物。較佳的無水氟化物源包括氟化鉀、氟化銇及其混合物，其中氟化鉀為更佳。

適合的溶劑包括無水、極性、非質子性溶劑，諸如二醇醚溶劑(例如乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚及其類似物及混合物)、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲亞砜、環丁砜、乙腈及其類似物及混合物。較佳的溶劑包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲基甲醯胺及其混合物，其中乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲基甲醯胺及其混合物為更佳，且乙二醇二甲醚為最佳。

適合的相轉移催化劑包括四級銨鹽、四級磷鹽、冠醚、大環胺醚及其類似物及混合物。較佳的鹽抗衡離子包括市售之鹽抗衡離子(例如氯離子)，以及諸如硫酸單烷酯、磺酸單烷酯及其類似物及混合物。適用之冠醚包括4'-胺基苄基-15-冠-5、1-氮雜-12-冠-5、1-氮雜-15-冠-5、1-氮雜-18-冠-5、庚二酸雙[(苄并-15-冠-5)-15-基甲基]酯、二環己烷并-18-冠-6、4'-甲醯基苄并-15-冠-5、2-(羥基甲基)-15-冠-5、4'-硝基苄并-15-冠-5、聚[(二苄并-18-冠-6)-共甲醛]及其類似物及混合物。適用的市售大環胺醚包括KRYPTOFIX 21、211、222及222b(可購自Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin)。較佳的催化劑為四級銨鹽，因為

其相對來源充足且成本有效性。適用的市售四級銨鹽包括 ADOGEN 464(可購自 Sigma-Aldrich Chemical Company 的 甲基三烷基(C₈-C₁₀)氯化銨)。另一較佳的相轉移催化劑為 (C₈H₁₇)₃N⁺CH₃⁻OSO₃CH₃，其可藉由三辛胺與硫酸二甲酯的反應製備。若使用相轉移催化劑，則其通常以構成反應混合物之約 0.001 mol% 及約 5.0 mol% 的濃度添加。

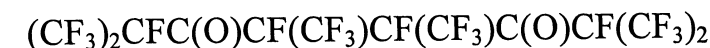
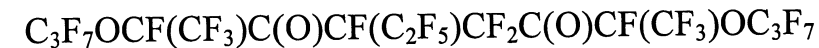
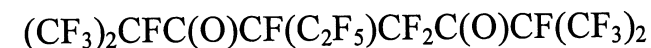
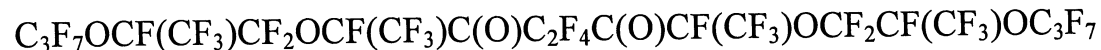
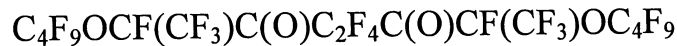
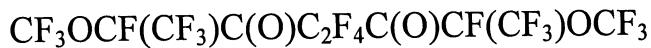
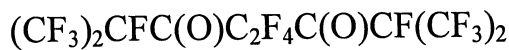
在製備本發明之氫氟醚化合物中，氟化學二酮、無水氟化物源(通常為化學計量過量)、烷基化劑(通常為化學計量過量)、溶劑及可視需要選用之相轉移催化劑(通常為催化量)可於任何適合反應器(例如金屬反應器，較佳為壓力反應器)中以任何順序組合。接著將反應器密閉且在自生壓力下加熱至所要反應溫度(例如，約 30-50°C)，歷時足夠時期以實現所要轉化度(例如歷時約 16-72 小時)，通常在攪拌反應器內容物下，且較佳在溫度控制下。

反應進行完全後，將反應器冷卻且排空，內容物藉由任何適合分離方法純化。舉例而言，所得反應混合物可經過濾(例如移除氟化物源)、相分離(例如移除溶劑及催化劑)、以洗滌溶劑洗滌(例如以丙酮洗滌以移除殘餘溶劑及催化劑)、相分離(例如移除洗滌溶劑)且經旋轉蒸發及/或蒸餾(例如移除任何殘餘揮發性物質且純化所得 HFE 產物)。

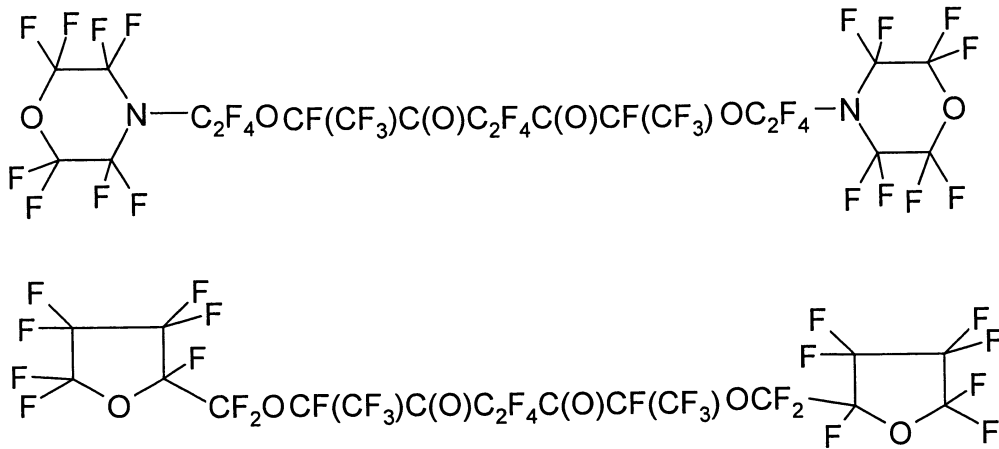
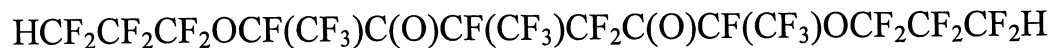
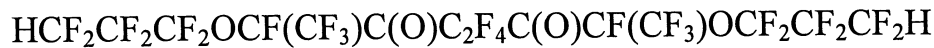
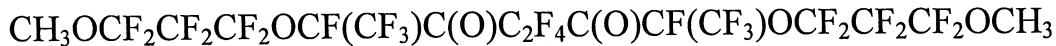
或者，待反應器冷卻後，反應器內容物可經含水氫氧化鉀處理接著再加熱一段時期(例如於 60°C 下歷時約 1-3 小時)以與過量烷基化劑反應從而將其移除。所得反應混合物接

著可如上所述純化，或者可經蒸汽蒸餾以分離出所得蒸餾物的所得下層氟化學相，且經(例如)分餾進一步純化。

用於製備本發明之氫氟醚化合物的適合(且較佳)的無水氟化物源及相轉移催化劑包括上述無水氟化物源及相轉移催化劑。適合的起始氟化學二酮化合物包括：



$C_4F_9OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_4F_9$
 $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_6OCF_3C_3F_7OCF(CF_3)$
 $CF_2OCF(CF_3)C(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $CF_3OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OCF_3$
 $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$
 $C_4F_9OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_4F_9$
 $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_6OCF_3$
 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF(C_2F_5)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF(C_3F_7)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $C_4F_9OCF(CF_3)C(O)CF_2CF(C_3F_7)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_4F_9$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF[CF(CF_3)_2]CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2OCF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $CF_3OCF(CF_3)C(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OCF_3$
 $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_7$
 $C_4F_9OCF(CF_3)C(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_4F_9$
 $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)C(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OC_3F_6OCF_3$
 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)C(O)CF_2N(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2N(C_2F_5)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2N(C_3F_7)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$
 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2N[CF(CF_3)_2]CF_2C(O)CF(CF_3)_2$



及其類似物及混合物。

適合的烷基化劑包括硫酸二烷酯(例如硫酸二甲酯)；烷基鹵化物(例如碘代甲烷)；對甲苯磺酸烷酯(例如對甲苯磺酸甲酯)；全氟烷磺酸烷酯(例如全氟甲烷磺酸甲酯)；全氟烷磺酸氟烷酯(例如全氟丁烷磺酸2,2,2-三氟乙酯)；二官能性烷基化劑，包括二甲苯磺酸酯(例如1,3-丙二醇二對甲苯磺酸酯)、二甲磺酸酯(例如1,4-丁二醇雙(甲烷磺酸酯))及雙(全氟烷磺酸酯)(例如1,3-丙二醇雙(九氟丁烷磺酸酯))；及其類似物及混合物。較佳的烷基化劑包括硫酸二烷酯及其混合物。

適合(且較佳)的極性、非質子性溶劑包括上述之極性、

非質子性溶劑以及非環狀醚，諸如乙醚、乙二醇二甲醚及二乙二醇二甲醚；羧酸酯，諸如甲酸甲酯、甲酸乙酯及乙酸甲酯；碳酸酯，諸如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯及碳酸乙二酯；烷基腈，諸如乙腈；烷基醯胺，諸如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺及N-甲基吡咯啉酮；烷基亞砷，諸如二甲亞砷；烷基砷，諸如二甲砷、環丁砷及其他環丁砷；噁唑烷酮，諸如N-甲基-2-噁唑烷酮；及其類似物及混合物。

氫氟醚化合物的用途

本發明之氫氟醚化合物(包含該等化合物，由其組成或基本上由其組成之常為液體之組合物)可用於各種應用。舉例而言，該等化合物可用作：諸如光碟或電路板之電子物品精密化(precision)或金屬清洗的溶劑；傳熱劑(例如，混合動力車冷卻或半導體工業中積體電路工具的冷卻或加熱，包括諸如乾蝕刻器、積體電路測試器、光微影曝光工具(步進機)、灰化器、化學氣相沈積設備、自動測試設備(探針)及物理氣相沈積設備(濺鍍器))；製造發泡性絕緣物(例如聚胺基甲酸酯、酚系發泡體及熱塑性發泡體)的氣室尺寸調節劑；文件保存材料及潤滑劑的運載流體或溶劑；諸如熱泵之動力循環加工流體；聚合反應的惰性介質；自諸如金屬之拋光表面移除拋光研磨化合物之拋光研磨劑；諸如自珠寶或金屬部件移除水的置換乾燥劑；習知電路製造技術中的光阻顯影劑，包括氣型顯影劑；及當與例如1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯之氯代烴一起使用時用作光阻

劑之剝除劑。

氫氟醚化合物通常展示出高介電強度(例如，高於約 10^8 ohm-cm)，此可使得其極適用於半導體工業中。展示出乎意料的高熱穩定性的氫氟醚化合物尤其可適用於諸如半導體工業中的傳熱應用及平面螢幕面板製造之高溫應用中。

氫氟醚化合物可單獨使用或彼此混合使用，或與其他常用溶劑(例如醇類、醚類、烷烴類、烯烴類、全氟碳類、全氟化三級胺類、全氟醚類、環烷烴類、酯類、酮類、芳族化合物、矽氧烷類、氫氣碳類、氫氣氟碳類、氫氣碳類及其類似物及混合物)混合使用。可選擇該等共溶劑以改變或增強用於特定用途之組合物的性質，且可以使得所得組合物較佳無閃點之比率(共溶劑與氫氟醚之比率)使用，必要時，氫氟醚化合物可與關於特定用途性質極其類似的其他化合物(例如，其他氫氟醚化合物)組合使用以形成"基本上"由本發明之氫氟醚化合物組成之組合物。

可向化合物中添加較少量之可視需要選用之組份以賦予特定用途所要的特定性質。適用組合物可包含習知添加劑，諸如界面活性劑、著色劑、穩定劑、抗氧化劑、阻燃劑及其類似物及混合物。

氫氟醚化合物可用作清洗及乾燥應用之溶劑，諸如美國專利第5,125,089號(Flynn等人)、第3,903,012號(Brandreth)、第4,169,807號(Zuber)及第5,925,611號(Flynn等人)中所述，該等專利揭示內容已以引用方式併入本文中。可藉由使有機及無機基板與包含至少一種本發明之HFE的組合物

接觸來對其進行清洗。可移除大多數污染物，包括煙污染物、氟碳污染物、微粒及水。

在使用該等化合物乾燥物品(諸如電路板)或自物品表面置換水時，可使用美國專利第5,125,978號(Flynn等人)所述之乾燥方法或水置換方法。概括言之，該方法包括使物品表面與包含至少一種本發明之氫氟醚化合物，較佳與非離子型氟脂族表面活性劑呈混合物形式的液體組合物接觸。將濕物品浸漬於該液體組合物中且在其中攪拌，自液體組合物分離出所置換的水，且自液體組合物中移出所得無水物品。該方法及可處理物品的進一步描述可見於美國專利第5,125,978號中，其揭示內容已以引用方式併入本文中。

在氣相焊接中使用本發明之化合物時，可使用例如美國專利第5,104,034號(Hansen)中所述之方法，其揭示內容已以引用方式併入本文中。簡言之，該方法包括將欲焊接之組件浸漬於包含至少一種本發明之氫氟醚化合物之蒸汽層中以熔融焊料。在進行該方法時，將一池液體氫氟醚化合物在槽中加熱至沸騰以於沸騰液體與冷凝裝置之間的時間內形成飽和蒸汽，將欲焊接的工件浸漬於蒸汽中，藉此使蒸汽於工件表面冷凝，從而使焊料熔融且回流，且接著將已焊接的工件自含有蒸汽的時間移除。

在製造塑料發泡體(諸如發泡聚胺基甲酸酯)中使用本發明之化合物作為氣室尺寸調節劑時，可使用例如美國專利第5,210,106號(Dams等人)及第5,539,008號(Dams等人)中所述之加工反應物及反應條件，該等揭示內容已以引用方式

併入本文中。一種方法包括在存在至少一種可發泡聚合物或至少一種可發泡聚合物之前軀體的情況下使發泡劑混合物蒸發，該發泡劑混合物包括至少一種本發明之氫氟醚化合物。

在使用本發明之化合物作為傳熱劑時，可使用例如美國再頒發專利第 37,119 E 號 (Sherwood) 及美國專利第 6,374,907 B1 號 (Tousignant 等人) 中所述之方法，該等揭示內容已以引用方式併入本文中。在進行該等方法時，經由使用包含至少一種本發明之氫氟醚化合物之傳熱劑使熱在熱源(例如矽晶圓或平板顯示器的組件)與受熱器之間進行傳遞。與一些用作傳熱劑的 HFE 不同，本發明之 HFE 並非分子量截然不同的組份的混合物。事實上，HFE 通常具有單分散性(亦即具有單一分子量)。此意謂其物理性質隨時間保持相對恆定，從而避免顯著的傳熱效能劣化。此外，本發明之 HFE 通常展示出寬液體範圍、在該範圍內的有用黏性及在最終使用溫度下相對高的熱穩定性，使得其極適於用作傳熱液。

在塗佈應用或文件保存應用中使用本發明之氫氟醚化合物作為沈積溶劑時，可使用例如美國專利第 5,925,611 號 (Flynn 等人) 及第 6,080,448 號 (Leiner 等人) 中所述之方法，該等揭示內容已以引用方式併入本文中。該等於基板(例如磁性記錄媒體或纖維素基材料)上沈積塗層的方法包含：將包含 (a) 包含至少一種本發明之氫氟醚化合物之溶劑組合物及 (b) 至少一種可溶於或可分散於該溶劑組合物中的

塗料的組合物塗覆於該基板之至少一個表面之至少一部分上。可藉由該方法沈積的塗料包括顏料、潤滑劑、穩定劑、黏著劑、抗氧化劑、染料、聚合物、藥物、脫模劑、無機氧化物、文件保存材料(例如用於紙脫氧的鹼性材料)及其類似物及其組合。較佳的材料包括全氟聚醚、烴及聚矽氧潤滑劑；四氟乙烯的非晶形共聚物；聚四氟乙烯；文件保存材料；及其組合。該材料最佳為全氟聚醚潤滑劑或文件保存材料。

在切割或研磨加工操作中使用本發明之氫氟醚化合物時，可使用例如美國專利第6,759,374號(Milbrath等人)中所述之方法，該專利揭示內容已以引用方式併入本文中。該用於金屬、金屬陶瓷或複合物加工之方法包含：將加工流體塗覆於金屬、金屬陶瓷或複合物工件及工具上，該加工流體包含至少一種本發明之氫氟醚化合物及至少一種潤滑性添加劑。該加工流體可進一步包含一或多種習知添加劑(例如腐蝕抑制劑、抗氧化劑、消泡劑、染料、殺菌劑、凝固點降低劑、金屬鈍化劑、共溶劑及其類似物及混合物)。

在使用本發明之氫氟醚化合物作為聚合介質或作為鏈轉移劑時，可使用例如Research Disclosures，第40576號，第81頁(1998年1月)及美國專利第5,182,342號(Feiring等人)及第6,399,729號(Farnham等人)中所述之方法，該等文獻揭示內容已以引用方式併入本文中。該等方法包含在存在至少一種聚合引發劑及至少一種本發明之氫氟醚化合物的

情況下使至少一種單體(較佳為至少一種含氟單體)聚合。

實例

藉由以下實例進一步說明本發明之目的及優勢，但該等實例中所述的特定物質及其量以及其他條件及細節，均不應理解為不當地限制本發明。該等實例僅用於說明之目的且並不意欲限制隨附申請專利範圍之範疇。

除非另外說明，否則實例及本說明書其他部分中的所有份數、百分比、比率等等均係以重量計。除非另外說明，否則所用溶劑及其他試劑均購自 Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri。

在以下實例中，由於分子中存在兩個(或兩個以上)光學中心，因此得到非對映異構體的混合物。該等非對映異構體具有極其接近的沸點，且因此該等非對映異構體不能經蒸餾分離。然而，在一些情況下，該等非對映異構體可易於藉由氣相層析法分離。

測試方法

核磁共振(NMR)

在 Varian UNITYplus 400 傅裏葉(Fourier)變換 NMR 光譜儀(可購自 Varian NMR Instruments, Palo Alto, CA)上獲取 ^1H 及 ^{19}F NMR 光譜。

氣相層析/質譜(GCMS)

在例如 Finnigan TSQ7000 質譜儀(可購自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA)上測試 GCMS 樣本。

氣相層析(GC)

在 Hewlett Packard 6890 系列氣相色譜儀 (購自 Agilent Technologies, Palo Alto) 上測試 CA GC 樣本。

紅外 (IR) 光譜

在 THERMO-NICOLET、Avatar 370 傅裏葉變換紅外 (FTIR) 光譜儀 (可購自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA) 獲取 IR 光譜。

縮略詞表

| 縮略詞或商業名稱 | 描述 |
|----------|---------------------|
| b.p. | 沸點，除非另外說明否則在環境壓力下量測 |

材料

氟化鉀：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO.，噴霧乾燥，儲存於 125°C 的烘箱中，且在臨用前使用研鉢及研杵進行研磨。

無水二乙二醇二甲醚 (無水二乙二醇二甲醚)：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO。

Adogen™ 464 相轉移催化劑 (甲基三烷基 (C₈-C₁₀) 氯化銨，於無水二乙二醇二甲醚中的 49% 溶液)：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO。通常以含有 Adogen™ 464 的二乙二醇二甲醚溶液形式使用，經分餾純化，以移除異丙醇。

六氟丙烯 (HFP)：購自 Dyneon, St. Paul, MN。

硫酸二乙酯：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO。

硫酸二丙酯：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis,

MO。

氫氧化鉀：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO。

硫酸鎂：購自 Sigma Aldrich Company, St Louis, MO。

硫酸二正丙酯：購自 TCI America, Portland, OR。

二對甲苯磺酸 1,3-丙二醇酯：購自 Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO。

甲基琥珀酸二甲酯：購自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO。

NovecTM HFE-7100 流體(氫氟醚)：購自 3M Company, St. Paul, MN。

全氟丙基乙烯醚(C₃F₇OCF=CF₂)：購自 Dyneon, St. Paul, MN 或 Synquest Laboratories, Alachua, FL。

四氟琥珀醯氟(FCOC₂F₄COF)中間體：四氟琥珀醯氟係藉由丁內酯在 Simons ECF 電解槽中進行電化學氟化(ECF)來製備，Simons ECF 電解槽基本上為美國專利第 2,713,593 號 (Brice 等人) 及 R.E.Banks 在 *Preparation and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, pages 19-43, Halsted Press, New York (1982) 中所述之類型。自該電解槽所得之氣態產物經分餾進一步純化，得到約 83% 的四氟琥珀醯氟以及一些其他氟化醯基氟及惰性物質。該混合物不經進一步純化用於後續反應。

六氟戊二醯氟(FCO(CF₂)₃COF)中間體：六氟戊二醯氟係藉由基本上如以上關於四氟琥珀醯氟中間體所述的戊二

酸酐進行電化學氟化接著進行分餾來製備。其得到基本上為100%多種異構體，其中直鏈異構體為主要產物，且該混合物不經進一步純化用於後續反應。如本文所使用，術語"全氟戊二醯氟"係指該混合物。

全氟甲基琥珀醯氟 (FC(O)CF(CF₃)CF₂C(O)F) 中間體：
全氟甲基琥珀醯氟係藉由基本上如以上關於四氟琥珀醯氟中間體所述的甲基琥珀酸二甲酯進行電化學氟化接著進行分餾來製備。所得物質含有約63.3%的全氟甲基琥珀醯氟及9.5%的六氟戊二醯氟，以及一些其他惰性物質。該混合物不經進一步純化用於後續反應。如本文所使用，術語"全氟甲基琥珀醯氟"係指該混合物。

十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛二酮 ((CF₃)₂CFCOC₂F₄COCF(CF₃)₂) 中間體：該中間體係如下製備：向清潔乾燥的600 mL不銹鋼帕爾 (Parr) 壓力反應器 (購自 Parr Instrument Company, Moline, IL) 中饋入23.2公克(0.40莫耳) 經噴霧乾燥之氟化鉀、130公克無水二乙二醇二甲醚及15.0公克(0.016莫耳) Adogen™ 464相轉移催化劑(含有50重量%催化劑之二乙二醇二甲醚溶液)。密閉反應器，置於0.03個大氣壓的真空中，且接著與真空系統隔離，經乾冰-丙酮浴冷卻，饋入191公克(0.91莫耳)全氟琥珀醯氟，且接著在攪拌下加熱至80°C。經4小時之時期添加292公克(1.95莫耳)六氟丙烯，且使所得反應進行16小時。在16小時結束時，將混合物冷卻至室溫且轉移至500 mL圓底燒瓶中，且真空蒸餾(於0.05個大氣壓下)。將所得蒸餾物兩相分離

以得到以全氟琥珀醯氟計78莫耳%之產率。使用10孔板內波紋管柱純化至為98.3%純度。

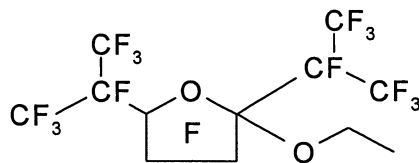
$(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 及 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 中間體：該等中間體係如下製備：向清潔乾燥的600 mL不銹鋼帕爾壓力反應器中饋入9.0公克(0.15莫耳)經噴霧乾燥之氟化鉀及138公克無水二乙二醇二甲醚。密閉反應器，經乾冰-丙酮浴冷卻至約 $-50^\circ C$ ，抽真空，且饋入135公克(0.40莫耳)全氟甲基琥珀醯氟。接著在攪拌下將反應器加熱至 $75^\circ C$ ，經約8小時之時期添加144公克(0.96莫耳)六氟丙烯。將反應器保持在 $75^\circ C$ 下且再攪拌16小時。將反應器冷卻，排除過壓，打開，且將反應器內容物添加至分液漏斗中。將所得下層氟化學相分離以得到181公克產物，將該產物於同心管柱上分餾以得到115公克純度大於99%的二酮。

$C_3F_7OCF(CF_3)COC_2F_4COF$ 及 $C_3F_7OCF(CF_3)COC_2F_4COCF(CF_3)OC_3F_7$ 中間體：該等中間體係如下製備：向清潔乾燥的600 mL不銹鋼帕爾壓力反應器中饋入5.1公克(0.088莫耳)經噴霧乾燥之氟化鉀、238公克無水二乙二醇二甲醚、8.3公克 AdogenTM 464相轉移催化劑(含有49重量%催化劑之二乙二醇二甲醚溶液)及150.8公克(0.57莫耳)全氟丙基乙烯醚。密閉反應器，置於約0.006579個大氣壓的真空中，且接著與真空系統隔離，經乾冰-丙酮浴冷卻至約 $-18^\circ C$ ，且饋入54公克(0.28莫耳)全氟琥珀醯氟。接著經約48小時之時期在攪拌下將反應器加熱至 $75^\circ C$ 。接著將反應器冷卻，

打開，且藉由經由乾酪包布過濾移除固體氟化鉀。將所得下層氟化學相分離且蒸餾(蒸餾範圍為120-145°C，純度為約87%之單加合物(1:1加成產物))。蒸餾器中的剩餘物為雙加合物(蒸餾範圍大於182°C， $C_3F_7OCF(CF_3)COC_2F_4COCF(CF_3)OC_3F_7$ ，純度為96%)。IR光譜顯示於1883.2 cm^{-1} 處的COF帶，以及單加合物於1782.1 cm^{-1} 處及雙加合物於1779.2 cm^{-1} 處的CO拉伸。

實例1：

製備2-乙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氫呋喃

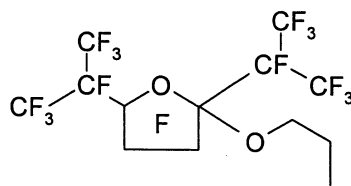


向裝備有上置式攪拌器、加熱套、熱電偶溫度控制器、氮氣鼓泡器及冷凝器的500 mL圓底燒瓶中饋入32.3公克(0.56莫耳)經噴霧乾燥之氟化鉀、104公克無水二乙二醇二甲醚、12.7公克(0.014莫耳)AdogenTM 464相轉移催化劑、89.1公克(0.58莫耳)硫酸二乙酯及220公克(0.445莫耳)98.3%純度之十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛二酮。將燒瓶於54°C下保持16小時接著使其冷卻。冷卻至25°C後，向燒瓶中添加50公克(0.40莫耳)含水氫氧化鉀(於水中之45%溶液)及75公克水。將所得溶液加熱至80°C且保持4小時，且將所得粗產物藉由蒸汽蒸餾分離且以等重量的水洗滌兩次，得到2-乙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三

氟甲基乙基)四氫呋喃，產率為82莫耳%，純度為96.7%。
藉由真空分餾將其純化至98.6%。GCMS及 ^{19}F -NMR確證為
所要產物。

實例 2：

製備 2-丙氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲
基乙基)四氫呋喃

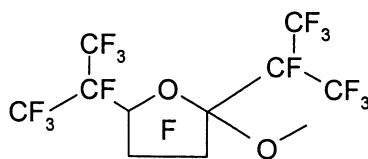


使用與實例 1 中所述之程序及方法基本上相同的程序及
方法進行實例 2，除以相對於十二氟-2,7-三氟甲基-3,6-辛
二酮相同莫耳比的硫酸二丙酯替代硫酸二乙酯饋料，且
AdogenTM 464 相轉移催化劑的莫耳比升至 0.036。

烷基化產率為 85%。將所得物質藉由分餾純化至
97.1%，在環境壓力(約 0.97 個大氣壓)下沸點為 185°C。產
物結構經 GCMS 及 ^{19}F -NMR 確證。

實例 3：

製備 2-甲氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲
基乙基)四氫呋喃

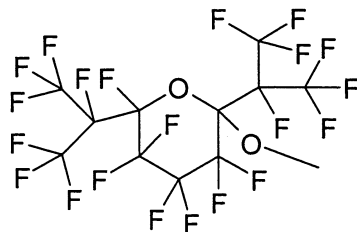


向清潔乾燥的 600 mL 不銹鋼帕爾壓力反應器中饋入 42.7

公克(0.74莫耳)氟化鉀、196公克二乙二醇二甲醚及121公克75.7%純度(0.47莫耳)之全氟琥珀醯氟，且加熱至70°C。經4小時之時期向反應器中添加208公克(1.39莫耳)六氟丙烯，且使所得反應再進行一小時。在一小時結束時，使用乾冰-丙酮浴將反應器冷卻至0°C以下，將其打開，且進一步饋入26.6公克(0.027莫耳)Adogen™ 464相轉移催化劑及73.2公克(0.58莫耳)硫酸二甲酯。再次將反應器密閉，攪拌且加熱至30°C歷時17小時。自獨立氣缸將50公克(0.40莫耳)含水氫氧化鉀(於水中之45%溶液)及30公克水壓入反應器中，且使反應於32°C下再進行24小時。將所得反應混合物轉移至1 L圓底燒瓶中，同時添加水以沖洗反應器。將所得粗產物蒸汽蒸餾，且接著以等重量的水洗滌兩次，得到2-甲氧基-3,3,4,4-四氟-2,5-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氫呋喃，相對於全氟琥珀醯氟產率為76莫耳%，純度為87%。將所得產物藉由蒸餾純化至95.4%，沸點為170°C。產物結構經GCMS與¹⁹F-NMR確證。

實例4：

製備2,3,3,4,4,5,5-七氟-6-甲氧基-2,6-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氫吡喃

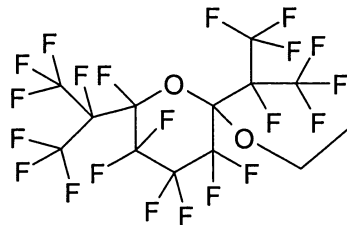


使用與實例3所述程序及方法基本上相同的程序及方法

進行實例4，除使用六氟戊二醯氟替代全氟琥珀醯氟。得到39%烷基化產率。將所得物質藉由分餾純化至90%純度。所得含有所要物質之三種異構體的產物經GCMS確證。

實例5：

製備2,3,3,4,4,5,5-七氟-6-乙氧基-2,6-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氫吡喃



以如下與實例3基本上相同的方式進行實例5。向清潔乾燥的600 mL不銹鋼帕爾壓力反應器中饋入36.3公克(0.625莫耳)經噴霧乾燥之氟化鉀、174公克二乙二醇二甲醚及122公克(0.50莫耳)全氟戊二醯氟，且在攪拌下加熱至80-85°C。經8小時之時期向所得混合物中添加172.5公克(1.15莫耳)六氟丙烯，且將混合物於80°C下再保持16小時。在16小時結束時，將反應器冷卻至25°C，打開，且饋入14.3公克(0.0155莫耳)Adogen™ 464相轉移催化劑及106.3公克(0.69莫耳)硫酸二乙酯。接著將反應器再次密閉，且在攪拌下加熱至54°C歷時72小時。藉由使用饋料氣缸向反應器中添加50公克(0.40莫耳)45%含水氫氧化鉀及50公克水，且於65°C下保持24小時。將所得反應混合物轉移至1 L圓底燒瓶中，同時用水將反應器沖洗數次，接著進行蒸

汽蒸餾。自上層水相分離出所得產物，且以水洗滌兩次，得到2,3,3,4,4,5,5-七氟-6-乙氧基-2,6-雙-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基乙基)四氫呋喃，相對於全氟戊二醯氟的產率為29莫耳%，純度為77%。產物經GCMS確證含有所要物質的三種異構體。

實例6：

$(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 及 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 與硫酸二乙酯的反應

向1L圓底燒瓶中饋入基本上如上述所製備之115.0公克(0.21莫耳) $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 與 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 的異構體混合物、33公克(0.57莫耳)氟化鉀、11公克(0.024莫耳)AdogenTM 464相轉移催化劑(含有50重量%催化劑之二乙二醇二甲醚溶液)、88.0公克(0.57莫耳)硫酸二乙酯及182公克作為溶劑之二乙二醇二甲醚。將燒瓶溫度設為52°C，且將所得混合物攪拌2天。以88公克蒸餾水及106公克45% KOH中止所得反應，且使所得混合物經蒸汽蒸餾。使用同心管柱蒸餾混合物(沸點為189°C)。以下所示結構經GCMS及NMR證實。



實例7：

$(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 及 $(CF_3)_2CFC(O)CF_2CF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 與硫酸二正丙酯的反應

向 2 L 圓底燒瓶中饋入基本上如上所述製備之 231.6 公克 (0.43 莫耳) $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 與 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 的異構體混合物、30 公克 (0.51 莫耳) 氟化鉀、11 公克 (0.024 莫耳) Adogen™ 464 相轉移催化劑 (含有 50 重量% 催化劑之二乙二醇二甲醚溶液)、93.9 公克 (0.52 莫耳) 硫酸正二丙酯及 400 mL 作為溶劑之二乙二醇二甲醚。將燒瓶溫度設為 75°C，且將所得混合物攪拌 3 天。以 200 mL 蒸餾水中止所得反應，且將所得混合物自罐中蒸汽蒸餾。使用同心管柱蒸餾混合物 (沸點為 196-198°C)，得到 55 克純度為 99.9% 的所要產物的異構體。以下所示結構經 GCMS 及 NMR 證實。

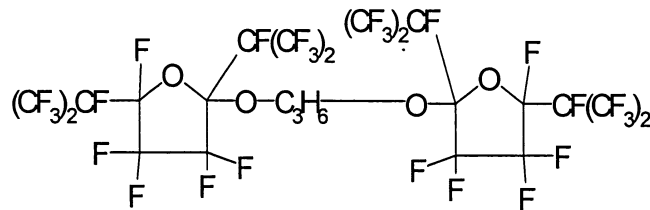


實例 8：

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCOC}_2\text{F}_4\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$ 與 1,3-丙二醇二甲苯磺酸酯的反應

向清潔乾燥的 600 mL 不銹鋼帕爾壓力反應器中饋入 12.8 公克 (0.22 莫耳) 經噴霧乾燥之氟化鉀、200 mL 無水二乙二醇二甲醚、6.6 公克 Adogen™ 464 相轉移催化劑 (含有 49 重量% 催化劑的二乙二醇二甲醚溶液)、74.4 公克 (0.14 莫耳) 95% $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 及 25 公克 (0.065 莫耳) 98% 1,3-丙二醇二甲苯磺酸酯。於 75°C 下反應 96 小時後，打開反應器，且將其內容物真空過濾，且將所得下層

氟化學相分離。將氟化學相真空蒸餾，且在取少量預切割物(棄去)後，在(125-128°C)/0.003個大氣壓下蒸餾，所得黏性油在靜置時固化。藉由GLC確定此餾分係由四個主要組份以27/62/7/4%的比率構成。兩個主要組份經GCMS測定為以下所示的預期產物的異構體。



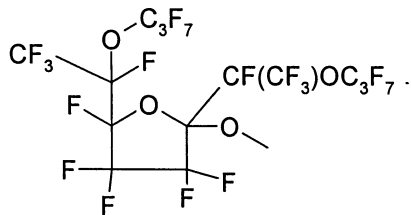
所得產物經等體積45%含水氫氧化鉀在回流下處理18小時。添加Novec™ HFE-7100流體，且將所得下層氟化學相分離，以水洗滌，經硫酸鎂乾燥，過濾，且藉由旋轉蒸發移除溶劑。所得產物之GLC僅顯示上述組份中的前兩個組份。其IR光譜顯示無羰基。

實例9：

$C_3F_7OCF(CF_3)COC_2F_4COCF(CF_3)OC_3F_7$ 與硫酸二甲酯的反應

將8.2公克(0.011莫耳) $C_3F_7OCF(CF_3)COC_2F_4COCF(CF_3)OC_3F_7$ 、1.4公克(0.024莫耳)氟化鉀、3.8公克Adogen™ 464相轉移催化劑(含有49重量%催化劑的二乙二醇二甲醚溶液)、75公克二乙二醇二甲醚及3.1公克(0.025莫耳)硫酸二甲酯於裝備有磁力攪拌子的250 mL圓底燒瓶中組合。將所得混合物加熱至32°C歷時18小時。接著，向混合物中添加3.6公克(0.029莫耳)含水氫氧化鉀之溶液(於水中之45%溶

液)及100克水，且將混合物加熱至60°C歷時1小時。接著將所得產物共沸蒸餾且以水洗滌一次，得到6.3公克產物。該產物由兩個主要組份(約88%)組成，該等主要組份具有與所要結構相符之相同質量(m/e=760)。亦注意到有極少的羰基吸收。然而，在產物再經含水KOH處理後，羰基峰完全消失，且該產物的IR光譜與所要結構相符。



本文所引用之專利、專利文獻及公開案中所含有的參考描述均以全文引用的方式分別併入本文中。熟習此項技術者應想到在不偏離本發明之範疇及精神下對本發明的各種不可預見的修正及變更。應瞭解，本發明並不意欲受本文所述之說明性實施例及實例不當限制，且該等實例及實施例僅以實例之方式提供，本發明之範疇意欲僅由本文以下所述之申請專利範圍限定。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種氫氟醚化合物，其包含至少一個五員或六員全氟化雜環，每一環包含四個或五個環碳原子及一個或兩個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子，至少一個連接雜原子為二價醚氧原子，且與該二價醚氧原子相鄰的環碳原子各自帶有氟化學基，該氟化學基包含直接與該環碳原子鍵結的四氟亞乙基部分 $-(CF_3)CF-$ ，該氟化學基視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子。

六、英文發明摘要：

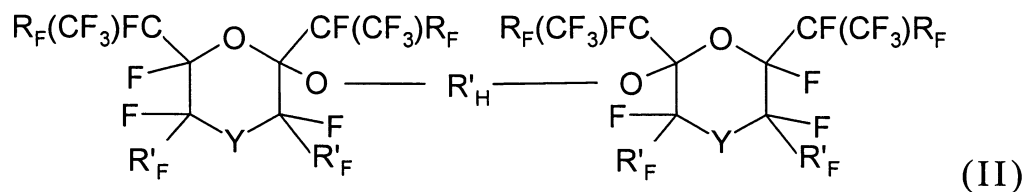
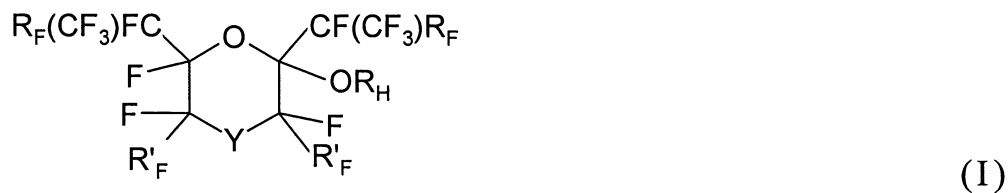
A hydrofluoroether compound comprises at least one five- or six-membered, perfluorinated heterocyclic ring, each ring comprising four or five ring carbon atoms and one or two catenated heteroatoms selected from divalent ether oxygen atoms and trivalent nitrogen atoms, at least one of the catenated heteroatoms being a divalent ether oxygen atom, and each of the ring carbon atoms adjacent to the divalent ether oxygen atom bearing a fluorochemical group that comprises a tetrafluoroethylidene moiety $-(CF_3)CF-$ that is directly bonded to the ring carbon atom, the fluorochemical group optionally comprising at least one catenated heteroatom selected from divalent ether oxygen atoms and trivalent nitrogen atoms.

十、申請專利範圍：

1. 一種氫氟醚化合物，其包含至少一個五員或六員全氟化雜環，該環包含四個或五個環碳原子及一個或兩個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子，該等連接雜原子中之至少一者為二價醚氧原子，且該等與二價醚氧原子相鄰之環碳原子各自帶有氟化學基，該氟化學基包含直接與該環碳原子鍵結的四氟亞乙基部分 $-(CF_3)CF-$ ，該氟化學基視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子。
2. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中該等帶有氟化學基之環碳原子中之一者進一步帶有氟原子，且其他環碳原子進一步帶有烷氧基或氟烷氧基，或當存在一個以上該環時，則帶有與另一該環之環碳原子鍵結的二價氧基伸烷基氧基或氧基氟伸烷基氧基。
3. 如請求項2之氫氟醚化合物，其中該等不與該二價醚氧原子相鄰的環碳原子獨立地未經取代或經全氟烷基單取代。
4. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中每一該環具有相同化學結構。
5. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中該氫氟醚化合物僅包含一個或兩個該等環。
6. 如請求項5之氫氟醚化合物，其中該氫氟醚化合物僅包含一個該環。
7. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中每一該環僅包含一個

連接雜原子。

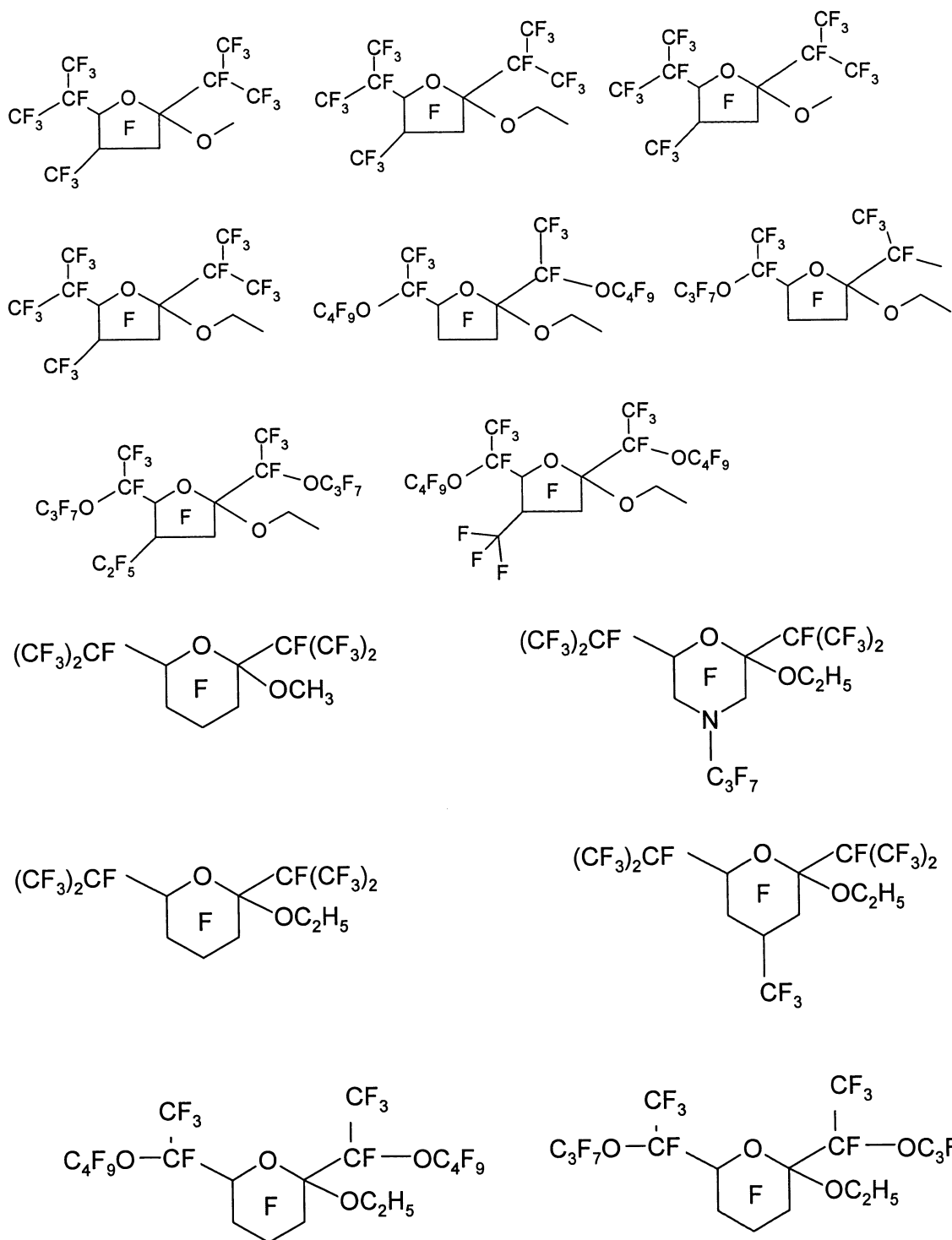
8. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中每一該氟化學基為視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子的分支鏈全氟烷基。
9. 如請求項8之氫氟醚化合物，其中該分支鏈全氟烷基視情況包含至少一個連接二價醚氧原子。
10. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中該化合物為一類由以下通式(I)及(II)中之一者所示的化合物中之一者：

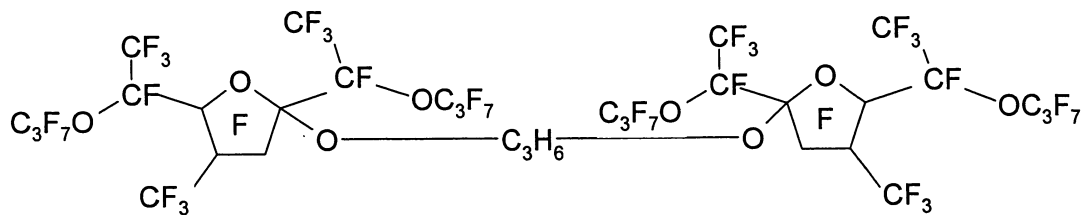
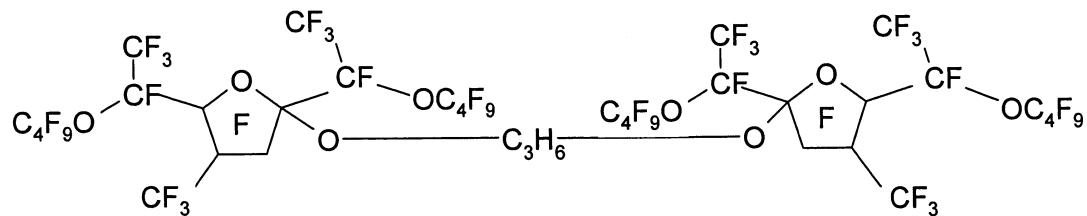
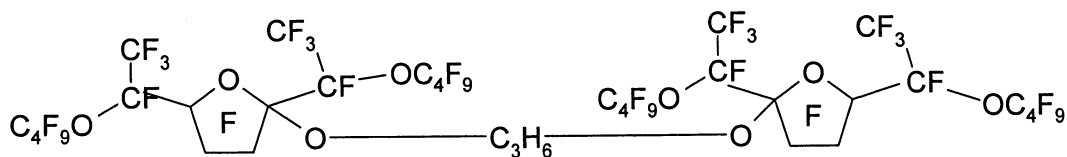
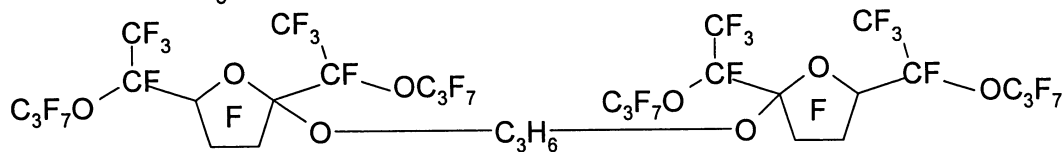
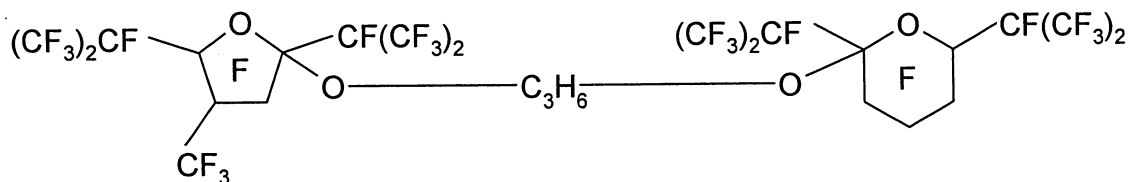
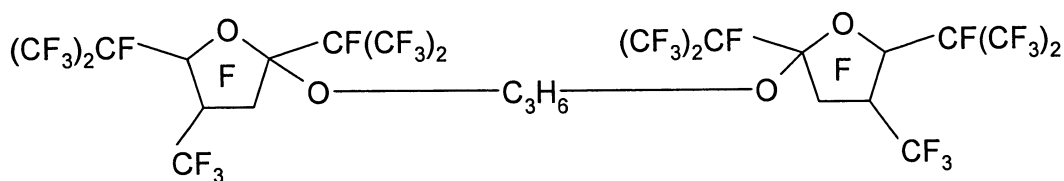
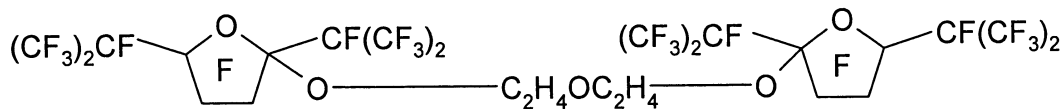
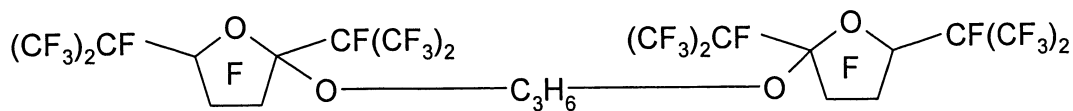


其中每一 R_F 獨立為視情況含有至少一個連接雜原子且視情況包含選自 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFHCF}_3$ 及 $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 之末端部分的直鏈或分支鏈全氟烷基；每一 R'_F 獨立為氟原子或直鏈或分支鏈且視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基； Y 為一共價鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{R}'_F)-$ 或 $-\text{N}(\text{R}'_F'')$ ，其中 R'_F'' 為直鏈或分支鏈且視情況含有至少一個連接雜原子的全氟烷基； R_H 為直鏈、分支鏈、環狀或其組合且視情況含有至少一個連接雜原子的烷基或氟烷基；且 R'_H 為直鏈、分支鏈、環狀或其組合，具有至少兩個碳原子且視情況含有至少一個連接雜原子的伸烷基或氟伸烷基。

11. 如請求項10之氫氟醚化合物，其中每一該 R_F 為具有一至六個碳原子且視情況含有至少一個連接雜原子的直鏈或分支鏈全氟烷基；每一該 $R_{F'}$ 獨立為氟原子或具有一至四個碳原子之全氟烷基；該 R_H 為具有一至八個碳原子之直鏈或分支鏈烷基或氟烷基；且該 $R_{H'}$ 為具有兩至八個碳原子及至少四個氫原子之直鏈或分支鏈伸烷基或氟伸烷基。
12. 如請求項10之氫氟醚化合物，其中每一該 R_F 為具有一至三個碳原子且視情況含有至少一個連接二價醚氧原子的直鏈或分支鏈全氟烷基；每一 $R_{F'}$ 獨立為氟原子或全氟甲基；該 Y 為一共價鍵或全氟亞甲基；該 R_H 為具有一至四個碳原子之烷基；且該 $R_{H'}$ 為具有兩至四個碳原子之伸烷基。
13. 如請求項10之氫氟醚化合物，其中每一 R_F 為全氟甲基；每一該 $R_{F'}$ 為氟原子；該 Y 為一共價鍵；該 R_H 為乙基；且該 $R_{H'}$ 為伸丙基。
14. 如請求項10之氫氟醚化合物，其中該化合物為該類由該通式(I)所示之化合物中之一者。
15. 如請求項1之氫氟醚化合物，其中該化合物係選自：







及其混合物。

16. 一種氫氟醚化合物，其包含一個或兩個五員全氟化雜環，每一該環包含四個環碳原子及一個連接二價醚氧原子，且與該二價醚氧原子相鄰之環碳原子各自帶有分支鏈全氟烷基，該直鏈全氟烷基視情況含有至少一個連接二價醚氧原子且包含直接與該環碳原子鍵結之四氟亞乙基部分 $(-(CF_3)CF-)$ ；其中該等帶有該全氟烷基之環碳原子中之一者進一步帶有氟原子，且其他環碳原子帶有烷氧基，或當存在第二環時，則帶有與該第二環之環碳原子鍵結之二價氧基伸烷基氧基；且其中該等不與該二價醚氧原子相鄰之環碳原子獨立地未經取代或經全氟烷基單取代。
17. 一種製備如請求項1之氫氟醚化合物之方法，其包含(a)使至少一種氟化學酮化合物與至少一種氟化物源反應，形成至少一種氟化學烷氧化物，該氟化學酮化合物包含(1)兩個視情況包含至少一個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子的末端、分支鏈氟烷基羰基或全氟烷基羰基及(2)穿插之直鏈或分支鏈全氟伸烷基片段，該全氟伸烷基片段視情況含有一或多個選自二價醚氧原子與三價氮原子的連接雜原子，其中該等末端氟烷基羰基或全氟烷基羰基係在該基團之與該基團之羰基部分相鄰的氟烷基或全氟烷基部分的碳原子處分支；及(b)使該氟化學烷氧化物與至少一種烷基化劑反應，形成至少一種氫氟醚化合物。

18. 一種自一物品移除污染物之方法，其包含使該物品與包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物之組合物接觸。
19. 一種製備發泡塑料之方法，其包含在存在至少一種可發泡聚合物或至少一種可發泡聚合物之前驅物的情況下使發泡劑混合物蒸發，該發泡劑混合物包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物。
20. 一種氣相焊接方法，其包含藉由將至少一種包含焊料之組份浸漬於包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物之氟化學液體蒸汽層中來融化該焊料。
21. 一種傳熱方法，其包含經由使用包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物的傳熱劑在一熱源與一受熱器之間傳熱。
22. 一種在一基板上沈積一塗層之方法，其包含將包含(a)包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物的溶劑組合物；及(b)至少一種可溶於或可分散於該溶劑組合物中之塗料的組合物塗覆於該基板之至少一個表面的至少一部分上。
23. 一種切割或研磨加工之方法，其包含將加工流體塗覆於金屬、金屬陶瓷或複合物工件及工具上，該加工流體包含至少一種如請求項1之氫氟醚化合物及至少一種潤滑性添加劑。
24. 一種聚合方法，其包含在存在至少一種聚合引發劑及至少一種如請求項1之氫氟醚化合物的情況下使至少一種單體聚合。
25. 一種氟化學酮化合物，其包含(a)兩個視情況包含至少一

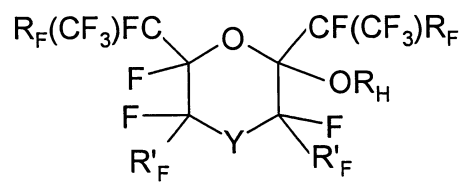
個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子的末端、分支鏈氟烷基羰基或全氟烷基羰基及(b)僅具有2個或3個鏈內原子之穿插之直鏈或分支鏈全氟伸烷基片段，該全氟伸烷基片段視情況含有一個選自二價醚氧原子與三價氮原子之連接雜原子，其限制條件為當全氟伸烷基片段不含有連接雜原子時，其為分支鏈，且其中該等末端氟烷基羰基或全氟烷基羰基係在該基團之與該基團之羰基部分相鄰的氟烷基或全氟烷基的碳原子處分支。

七、指定代表圖：

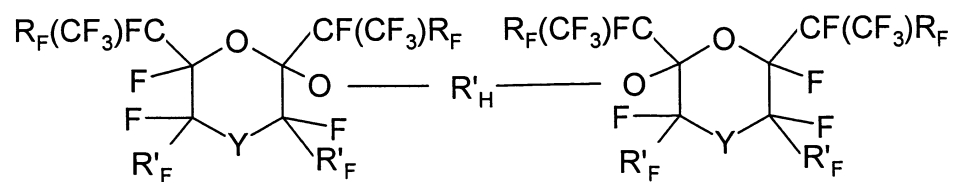
(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)



(II)