



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 05 190 T2 2005.09.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 341 827 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08F 16/32

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 05 190.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/19523

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 946 511.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 02/044223

(86) PCT-Anmeldetag: 19.06.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.06.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.09.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.08.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.09.2005

(30) Unionspriorität:

726837 30.11.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

MAO, S., Shane, Saint Paul, US; SIEDLE, R., Allen,  
Saint Paul, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: PERFLUORCYCLOBUTAN POLYMERE MIT HOHEM MOLEKULARGEIGENWERT UND VERFAHREN  
ZU DEREN HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, 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**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf Perfluorcyclobutan-Polymeren mit hohem Molekulargewicht und Verfahren zum Polymerisieren von Trifluorvinylmonomeren, um solche Polymere in Gegenwart eines Katalysators oder Initiators zu bilden.

**[0002]** Etliche Quellenangaben offenbaren die thermische Polymerisation von trifluorvinylhaltigen Monomeren, typischerweise Bis-trifluorvinylmonomeren, um Perfluorcyclobuten-Polymeren zu bilden, einschließlich U.S. Patente Nr. 5,037,917, 5,159,038, 5,364,917, 5,066,746, 5,159,037, 5,023,380, 5,162,468, 5,037,919, 5,198,513, 5,021,602, 5,210,265, 5,037,918, 5,159,036, 5,246,782, 5,409,777 und 5,364,547, deren Lehren hierin durch Quellenangaben einbezogen sind. Offenbare Reaktionsbedingungen schließen das Erwärmen der Monomeren auf Temperaturen von typischerweise etwa 150–210°C für mehrere Stunden ein. Die resultierenden Polymere „weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 30.000 auf“ (5,037,917, Spalte 2, Zeile 38).

**[0003]** U.S. Pat. Nr. 5,037,918 und 5,159,036 offenbaren die Verwendung von „Vernetzung initierenden Mitteln“ an Perfluorcyclobutan-Polymeren im Anschluss an einen vollendeten Polymerisationsschritt, um vernetzte Polymergele zu erhalten. Eine solche Vernetzung ist in dem in Miteigentum befindlichen U.S. Pat. Nr. 5,246,782, Spalte 3, Zeile 48–Spalte 4, Zeile 28 und Spalte 11, Zeilen 11–31, weiterführend beschrieben.

**[0004]** Kurz gesagt, stellt die vorliegende Erfindung Perfluorcyclobutan-Polymeren mit hohem Molekulargewicht und Verfahren zum Polymerisieren von trifluorvinylhaltigen Monomeren, um Perfluorcyclobutan-Polymeren mit hohem Molekulargewicht in Gegenwart eines Katalysators oder Initiators zu bilden, bereit.

**[0005]** In diesem Dokument:

bezieht sich „C (Zahl)“ auf eine chemische Einheit, die die angegebene Anzahl an Kohlenstoffatomen enthält; und „substituiert“, wenn es ohne Hinweis auf einen bestimmten Substituenten verwendet wird, bedeutet mit herkömmlichen Substituenten, die nicht auf das gewünschten Produkt oder den Prozess störend einwirken, substituiert, z. B. können Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Phenylreste, Halogene (F, Cl, Br, I), Cyanato-, Nitrogruppen usw. Substituenten sein.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung stellt Perfluorcyclobutan-Polymeren mit hohem Molekulargewicht und Verfahren zum Polymerisieren von trifluorvinylhaltigen Monomeren, um Perfluorcyclobutan-Polymeren mit hohem Molekulargewicht in Gegenwart eines Katalysators oder Initiators zu bilden, bereit.

**[0007]** Monomere, die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten zwei oder mehr polymerisierbare Trifluorvinylgruppen. Die Monomere entsprechen vorzugsweise der Formel  $\text{CF}_2=\text{CF-X-R}^1-\text{X-CF=CF}_2$ , worin -X- jeweils unabhängig aus -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -NH- und NR<sup>2-</sup> ausgewählt ist, worin R<sup>1</sup> für einen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten C1-C25-Alkyl- oder Arylrest und R<sup>1</sup> für eine substituierte oder unsubstituierte C1-C30-Aryl- oder Alkylgruppe, die zusätzlich Heteroatome umfassen kann, steht. Bei X handelt es sich vorzugsweise um Sauerstoff. Bei R<sup>1</sup> handelt es sich vorzugsweise um eine C1-C16-Aryl- oder Alkylgruppe. Geeignete Monomere, die in den oben zitierten Quellenangaben zum allgemeinen Stand der Technik offenbart werden, können verwendet werden. Es können zusätzlich Mischungen von Monomeren verwendet werden. PCFB-Oligomere oder PFCB-Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht können auch anstelle der Monomere oder zusammen mit den Monomeren verwendet werden, um Polymere mit höherem Molekulargewicht gemäß der vorliegenden Erfindung zu produzieren. Monomere, die drei oder mehr polymerisierbare Trifluorvinylgruppen enthalten, können zugegeben werden, um Verzweigungsstellen zu erzeugen.

**[0008]** Wir haben festgestellt, dass die Verwendung von Initiatoren oder Katalysatoren in einem Polymer mit höherem Molekulargewicht resultieren kann. Bevorzugte Initiatoren oder Katalysatoren umfassen Salze, die fluorhaltige Anionen, vorzugsweise Anionen ausgewählt aus F<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, vorzugsweise F<sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und insbesondere PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, enthalten. Nützliche Initiatoren oder Katalysatoren umfassen Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumsalze und Salze von Organometallkomplexationen. Bevorzugte Initiatoren oder Katalysatoren umfassen Alkylammoniumsalze. Am meisten bevorzugte Initiatoren oder Katalysatoren umfassen (Alkyl)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, worin es sich bei der Alkylgruppe um eine C1-C8-Alkylgruppe, einschließlich (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) handelt. Ohne dass gewünscht wird, durch Theorie gebunden zu sein, glaubt man, dass bevorzugte Initiatoren oder Katalysatoren Fluoriderzeuger umfassen.

**[0009]** Die Polymerisation umfasst das Verbinden von Trifluorvinylgruppen verschiedener Monomermoleküle, um verknüpfende Perfluorcyclobuten-Gruppen (PFCG-Gruppen) zu bilden. Beliebige geeignete Reaktionsbedingungen und Ausrüstungen können verwendet werden, einschließlich diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse. Geeignete Bedingungen und Ausrüstungen, die in den oben zitierten Quellenangaben zum allgemeinen Stand der Technik offenbart werden, können verwendet werden. Darüber hinaus hat das vorliegende Verfahren den Vorteil,

die Verwendung von niedrigeren Reaktionstemperaturen zu gestatten.

**[0010]** In dem vorliegenden Verfahren wird der Initiator oder Katalysator vorzugsweise zu dem Reaktionsgemisch (umfassend Monomere, Oligomere und Kombinationen davon) vor dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf die Reaktionstemperatur oder nachdem das Reaktionsgemisch die Reaktionstemperatur erreicht hat, während der Polymerisation zugegeben. Der Initiator oder Katalysator wird vorzugsweise zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, bevor es die Reaktionstemperatur erreicht oder insbesondere vor dem Erwärmen. Die Reaktionstemperatur kann zwischen 100 und 300°C liegen, es ist jedoch typischer, dass sie zwischen 120 und 250°C und vorzugsweise 150–200°C liegt. Die Reaktionszeit beträgt typischerweise 1–24 Stunden. Lösemittel kann zugegeben werden. Die Zugabe von Lösemittel kann die Wirksamkeit des Initiators oder Katalysators durch Solvatisierung des Initiators oder Katalysators verbessern.

**[0011]** Vernetzer oder Verzweigungsmittel, die drei oder mehr reaktive Trifluorvinylgruppen enthalten, können zugegeben werden. Beispielhafte Mittel umfassen Tris(trifluorvinyloxyaryl)alkane, wie 1,1,1-Tris(4'-trifluorvinyloxyphenyl)ethan, und andere, die in U.S. Patent Nr. 5,037,918 und 5,159,036 zitiert und hierin durch Quellenangabe einbezogen sind. Das Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise nach der Polymerisation nicht vernetzt und es wird kein Vernetzungsschritt nach der Polymerisation ausgeführt.

**[0012]** Die resultierenden Polymere weisen typische Gewichtsmittel des Molekulargewichts von zwei bis acht oder mehr Mal höher als die der gleichen Polymerisation, ausgeführt ohne zugegebenen Initiator oder Katalysator, auf. Zum Vergleich, Polymere, die unter den typischen Bedingungen von etwa 200°C für etwa 72 Stunden hergestellt werden, zeigen typische Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 60.000. Polymere der vorliegenden Erfindung (hergestellt ohne zugegebene Vernetzungs- oder Verzweigungsmittel) weisen vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 100.000 oder mehr und noch bevorzugter 130.000 oder mehr, noch bevorzugter 160.000 oder mehr und insbesondere 190.000 oder mehr, auf.

**[0013]** Diese Erfindung ist bei der Produktion von PFCB-Polymeren mit hohem Molekulargewicht nützlich.

**[0014]** Gegenstände und Vorteile dieser Erfindung werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Die speziellen Materialien und Mengen davon, die in diesen Beispielen aufgeführt werden, sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollten

nicht zur unzulässigen Beschränkung dieser Erfindung ausgelegt werden.

## BEISPIELE

**[0015]** In den Beispielen sind alle Teile, Verhältnisse und prozentualen Anteile, sofern nicht anderweitig angegeben, Gewichtsteile, Gewichtsverhältnisse und Gewichtsprozente. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden alle Chemikalien und Reagenzien von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI erhalten oder können dort erhältlich sein.

### (VERGLEICHS-)BEISPIEL 1C

**[0016]** 4,4'-Bis(trifluorvinyloxy)(beschrieben in U.S. Patent Nr. 5,037,917, Beispiel 1.) („Monomer A“) wurde in einen abgedeckten Reaktor mit Temperaturregelung und Glasinnenraum gegeben, auf 200°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 72 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende Perfluorcyclobutan(PFCB)-Arylether-Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 58.000, gemessen mittels GPC in THF-Lösemittel unter Verwendung eines Polystyren-Standards, auf.

## BEISPIEL 2

**[0017]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit 90 Gew.-% an Monomer A und 10 Gew.-% an (n-Propyl)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) beladen. Der Behälter wurde auf 180°C gebracht und bei dieser Temperatur für 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 190.000 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## BEISPIEL 3

**[0018]** Das Verfahren von Beispiel 2 wurde bei einer höheren Reaktionstemperatur von 200°C wiederholt. Das resultierende Polymer war quellbar, jedoch größtenteils unlöslich in THF. Als das Polymer mit THF extrahiert und in Methanol gefällt wurde, wurde eine Fraktion von weniger als 5 Gew.-% des gesamten Polymers mit einem Mw von ungefähr 190.000 wiedergewonnen. Es wird daher gefolgert, dass der Rest des Polymers ein Mw von mehr als 190.000 aufwies.

## BEISPIEL 4

**[0019]** Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei (n-Propyl)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> durch (Methyl)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) er-

setzt wurde. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute an PFCB-Arylether-Polymer betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das Polymer wies ein Mw von 180.000 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## (VERGLEICHS-)BEISPIEL 5C

**[0020]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit Monomer A beladen und auf 118°C gebracht und bei dieser Temperatur für 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 2.000 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## BEISPIEL 6

**[0021]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit 95 Gew.-% an Monomer A und 5 Gew.-% an [Ir(cyclooctadien)-(triphenylphosphin)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> beladen. Der Behälter wurde auf 118°C gebracht und bei dieser Temperatur für 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 16.300 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## (VERGLEICHS-)BEISPIEL 7C

**[0022]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit Monomer A beladen und auf 160°C gebracht und bei dieser Temperatur für 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 14.700 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## BEISPIEL 8

**[0023]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit 95 Gew.-% an Monomer A und 5 Gew.-% an (n-Propyl)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) beladen. Der Behälter wurde auf 160°C gebracht und bei dieser Temperatur für 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 46.900 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## (VERGLEICHS-)BEISPIEL 9C

**[0024]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit Monomer A beladen und auf 180°C gebracht und bei dieser Temperatur für 48 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug wieder ungefähr 95 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 40.000 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

## BEISPIEL 10

**[0025]** Ein thermisch geregelter Behälter wurde mit 95 Gew.-% an Monomer A und 10 Gew.-% an (Me)<sub>4</sub>NF (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) beladen. Der Behälter wurde auf 180°C gebracht und bei dieser Temperatur für 48 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Polymer wurde mit THF extrahiert und in Methanol gefällt. Die Ausbeute betrug ungefähr 90 Gewichtsprozent (Gew.-%). Das resultierende PFCB-Arylether-Polymer wies ein Mw von 66.000 und eine monomodale Molekulargewichtsverteilung auf.

**[0026]** Verschiedene Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindung werden dem Fachmann deutlich, ohne sich von dem Umfang und den Grundsätzen dieser Erfindung zu entfernen. Es versteht sich, dass diese Erfindung nicht unzulässigerweise auf die veranschaulichenden Ausführungsformen, die hierin oben dargelegt werden, zu beschränken ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Perfluorcyclobutan-Polymers (PFCB-Polymers), umfassend einen Schritt des Polymerisierens eines Monomers mit zwei oder mehr Trifluorvinylgruppen in Gegenwart eines Initiators oder Katalysators.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Initiator oder Katalysator aus Salzen mit fluorhaltigen Anionen ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Initiator oder Katalysator aus Salzen mit aus F<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> ausgewählten Anionen ausgewählt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem der Initiator oder Katalysator aus Salzen von Alkyl- oder Arylammonium-, Alkyl- oder Arylsulfonium-, Alkyl- oder Arylphosphonium- und Organometallkomplexationen ausgewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem der Initiator oder Katalysator aus Salzen von Alkylammoniumkationen ausgewählt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Initiator oder Katalysator die Formel  $(R)_4N^+PF_6^-$ , worin R für eine C1-C8-Alkylgruppe steht, aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Initiator oder Katalysator um  $(CH_3)_4N^+F^-$  handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–7, bei dem die Monomere aus Monomeren der Formel  $CF_2=CF-X-R^1-X-CF=CF_2$  ausgewählt sind, worin -X- jeweils unabhängig aus -O-, -S-, -SO-,  $-SO_2^-$ , -CO-, -NH- und  $-NR^2^-$  ausgewählt ist, worin  $R^2$  jeweils unabhängig unter substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten C1-C25-Alkyl- oder -Arylresten ausgewählt ist, wobei  $R^1$  für eine substituierte oder unsubstituierte C1-C30-Aryl- oder -Alkylgruppe, die zusätzlich Heteroatome umfassen kann, steht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem -X- für -O- steht.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem  $R^1$  für eine C1-C16-Aryl- oder -Alkyleinheit steht.

11. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem zu den Monomeren 4,4'-Bis(trifluorvinyloxy)biphenyl gehört.

12. Gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11 hergestelltes Perfluorcyclobutan-Polymer (PFCB-Polymer).

13. Perfluorcyclobutan-Polymer (PFCB-Polymer) nach Anspruch 12 mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) von 100.000 oder mehr.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen