

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
C07C 69/653  
C07D213/64 C07D213/66  
C07D213/68 C07D213/70  
C08F 20/22 C08F 20/24  
C07C 41/22 C07C 49/167  
C07C 49/175



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97182296.4

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日 [11] 授权公告号 CN 1125030C

[22] 申请日 1997.9.29 [21] 申请号 97182296.4  
[30] 优先权  
[32] 1997. 6. 10 [33] US [31] 08/872,235  
[86] 国际申请 PCT/US97/17437 1997.9.29  
[87] 国际公布 WO98/56749 英 1998.12.17  
[85] 进入国家阶段日期 2000.1.13  
[71] 专利权人 美国 3M 公司  
地址 美国明尼苏达州  
[72] 发明人 G·G·I·穆尔  
F·B·麦克考密克 M·查托拉  
E·M·克罗斯 J·J·刘  
R·R·罗伯特 J·F·舒尔茨  
[56] 参考文献  
EP0230656A 1987.08.05 G03C5/00  
EP0249867A 1987.12.23 C08F18/20

审查员 罗 玲  
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所  
代理人 白益华

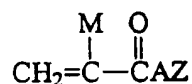
权利要求书 3 页 说明书 42 页 附图 1 页

[54] 发明名称 卤化丙烯酸酯及由其制得的聚合物  
[57] 摘要

公开了高度卤化的丙烯酸酯以及包括一种或多种由这种丙烯酸酯形成的单体单元的聚合物，它们形成的材料具有可控制的光学和物理性能。发现该聚合物尤其适用作光学器件，包括光波导和互连器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有下列通式的卤化丙烯酸酯

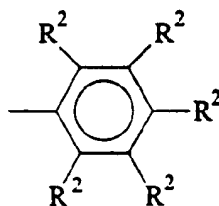


5 其中, M 是 H;

A 是氧或硫;

Z 是最多具有 150 个碳原子的基团, 它选自:

(1)



10 其中, 各个 R² 各自为:

(a) 全氟化、全氯化或全氯氟化基团(i)、(ii)、(iii)、(iv)或(v), 其中

(i) 是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪基团,

(ii) 是 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 脂环族烷基,

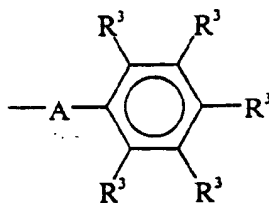
15 (iii) 是 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,

(iv) 是 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基, 和

(v) 是 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基,

(b) F、Cl、Br、Q, 所述 Q 如下所限定、R<sup>4</sup>O-, 其中 R<sup>4</sup> 是(a)(i)、(a)(ii)、(a)(iii)、(a)(iv)和(a)(v)中的任何基团,

20 Q 是



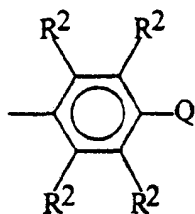
其中, A 如上所定义, 条件是只有当 R² 不是 Cl、F、Br 或 I 时, 分子中的所有 R²

基团才可相同，各个  $R^3$  分别为

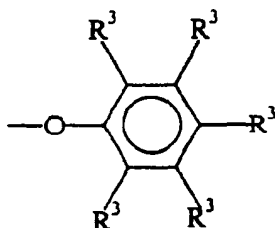
- (a) 全氟化、全氯化或全氯氟化  
 (i)  $C_1-C_{20}$  脂肪基团，  
 (ii)  $C_3-C_{20}$  脂环基团，  
 5 (iii)  $C_6-C_{20}$  芳基，  
 (iv)  $C_7-C_{20}$  芳烷基，和  
 (v)  $C_7-C_{20}$  烷芳基，  
 (b) F、Cl、Br 条件是当 M 是 F，A 是 O 时，Z 不是五卤代苯基；  
 (2)  $-C(R_f)_2E$ ，其中  
 10 两个  $R_f$  基团一起作为一个全氟化、全氯化或全氯氟化脂环基团的部分，或者  
 两者各自为全氟化、全氯化或全氯氟化  
 (a)  $C_1-C_{20}$  脂肪基团，  
 (b)  $C_3-C_{20}$  脂环基团，  
 (c)  $C_6-C_{20}$  芳基，  
 15 (d)  $C_7-C_{20}$  芳烷基，或  
 (e)  $C_7-C_{20}$  烷芳基，  
 条件是至少一个  $R_f$  基团包括一个或多个下列基团：  
 (1) 至少一个直链  $C_4-C_{20}$  脂族或  $C_4-C_{20}$  脂环基团，  
 (2) 至少一个醚氧原子，和  
 20 (3) 至少一个  $C_3-C_{20}$  支链脂族基团，以及  
 E 是  $R_f$ ，

和

- (3)  $-CR_f(E)_2$ ，  
 其中各个 E 分别如上所限定， $R_f$  如上所限定。  
 25 2. 如权利要求 1 所述的卤化丙烯酸酯，其特征在于 A 是氧。  
 3. 如权利要求 1-2 中任何一项所述的卤化丙烯酸酯，其特征在于 Z 选自：  
 (1)  $-C(R_f)_2E$ ，其中各个  $R_f$  基团和 E 各自如上所限定；  
 (2)

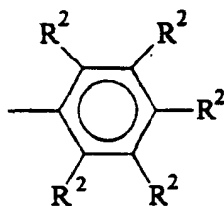


其中, Q 是



各个 R² 和 R³ 分别为 F、Cl 和 CF₃ 中的一个;

(3)



5

其中各个 R² 如上所限定。

4. 如权利要求 3 所述的卤化丙烯酸酯, 其特征在于 Z 是  $-C(R_f)_2E$ ,

其中一个 R<sub>f</sub> 基团包括 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 脂族基团或 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 脂环基团, 第二个 R<sub>f</sub> 基团包括至少一个醚氧原子或 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 支链脂族基团, E 如上所定义。

10

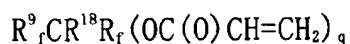
5. 一种聚合物, 它包括至少一种如权利要求 1 所述的卤化丙烯酸酯的烯键聚合形成的单体单元。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物, 它被多官能卤化丙烯酸酯交联。

7. 如权利要求 6 所述的聚合物, 其特征在于所述多官能卤化丙烯酸酯选自溴化芳族多丙烯酸酯非环脂族卤化多醇多丙烯酸酯, 并且多官能卤化丙烯酸酯具

15

有下列通式:



其中, R<sup>9</sup> 是非环状卤化脂族基团, 在脂肪族基团中不含不饱和键, 至少具有一个碳原子并任意地具有 O、N 或 S 原子。

## 卤化丙烯酸酯及由其制得的聚合物

5        背景信息

## 1. 发明的领域

本发明涉及高百分量的氢原子被卤原子取代的丙烯酸酯，并涉及含这种卤化丙烯酸酯形成的单体单元的聚合物。

10       2. 发明的背景

光学透明的聚合物，尤其是那些用于通信的聚合物必须在红外波段(通常1260-1360nm 和 1480-1580nm)具有低的吸收损耗。但是，由于这些波段接近碳-氢键振动谐波频率，因此要求碳-氢键的数量最少。尽管已知某些有机化合物几乎不具有 C-H 键，但是光学透明度、容易聚合、折射率、化学和机械稳定性以及  
15 在成本的基础上与玻璃竞争这些因素阻止了许多这类化合物广泛用于聚合物光学器件。

美国专利 3,668,233、3,981,928 和 4,010,212 描述了丙烯酸酯，它是由丙烯酸和全氟叔烷醇(如全氟叔丁醇)的酯化制得的，它可用作惰性热交换流体和用作均聚物防水和/或防油表面涂层。

20        欧洲专利申请 No. 282,019 描述了高氟化的透明丙烯酸酯，它特别适用于光学制品。这些物质是由含少量或不含碳-氢键的环或二环醇制得的。

美国专利 3,544,535 描述了制备和聚合丙烯酸 2-(五氟苯基)六氟异丙酯。未描述其光学性能。

25        美国专利 3,520,863 和 3,723,507 描述了一系列丙烯酸全氟环烷酯及其聚合物。未报道使用叔醇，未描述这些聚合物的光学性能。

美国专利 5,045,397 描述了制备和使用某些用于光学体系中的粘合剂。通过共聚折射率已知的特定单体制得具有特定折射率的聚合物粘合剂。尽管描述了一些稍微氟化的单体，但是未描述高度氟化的单体。

30        美国专利 5,223,593 描述了丙烯酸酯单体及其相对于聚甲基丙烯酸甲酯具有低 C-H 键密度的聚合物或共聚物，以降低塑料光纤纤芯中振动带的强度。它降低了在 600-1200nm 的吸收率，但是未报道在较高频率的吸收率。所述的丙烯酸酯是由高氟化的伯醇制得的。

美国专利 5,093,888 描述了聚合物光学器件(具体地说,是注塑的 Y 型分路波导),它使用含甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯,折射率为 1.418 的无定形聚合物粘合剂将光纤保持在含氟化聚醚醚酮内芯的聚四氟乙烯衬垫中。

5 美国专利 5,311,604 描述了一种聚合物光学互连的制造方法。据说适用的聚合物是对所用的光波长是透明的聚合物。所列举的例子包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯和聚烯烃。在一个实例中,使用“氟化的 PMMA-d8(sic)和甲基丙烯酸四氟丙酯的共聚物”将光纤粘结在模塑的 PMMA 器件上。

10 美国专利 5,343,544 描述了聚合物光学互连。该器件包括聚合物基材和覆盖部件,它可由例如氟化和非氟化的可光致聚合的(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯单体的混合物制得。据说同样的单体混合物适合于封接器件中的光纤。用氟取代聚合物中的氢原子能降低聚合物的折射率并能降低近红外波长的损耗,但是未例举仅含卤代丙烯酸酯的体系,并且未给出能将损耗和折射率控制到怎样的程度。据说两种或多种单体的共聚能形成具有特定折射率的共聚物。

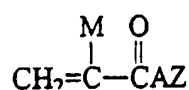
15 用于通信用途的器件(如上面 5,311,604 和 5,343,544 所述的器件)最好满足某些性能、耐久性等的标准。在描述这些器件时常将该标准称为“贝尔通信研究公司规范”。光纤光学分路元件的技术要求包括光损耗(即超过器件固有损耗的损耗量)、适用的波长范围、由温度和湿度导致的性能变化耐受性、光串音、水浸泡性、阻燃性等参数。所有这些参数均(至少部分)取决于用于制造器件的材料。例如,在 1260-1360nm(名义上 1310nm)和 1480-1580nm(名义上 1550nm)的波长区材料必须具有很低的吸收损耗。在极端的温度和湿度条件下在该波长范围内必须保持低的损耗。对于 1×2 分路器,算得的固有损耗为 3.01 分贝(dB),其中分贝定义为 $-10\log(I_o/I_i)$ , $I_o$ 是输出强度, $I_i$ 是输入强度。在 1×2 分路器中允许的最大附加损耗定量为,例如每根光纤不超过 0.25dB 加上每个连接输入光纤和

20 输出光纤的波导连接不超过 0.5dB。

现有的除玻璃以外的材料均不能满足所有,甚至不能满足大多数这些严格的要求。

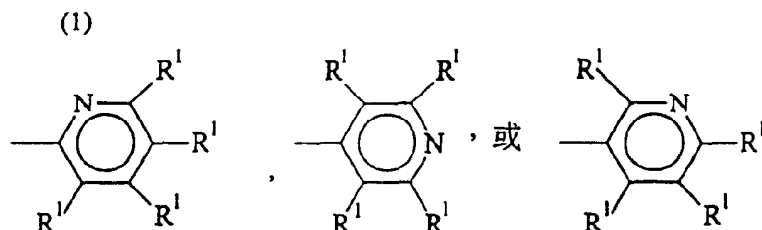
### 发明的概述

30 简单地说,本发明提供一种具有下列通式的卤代丙烯酸酯:

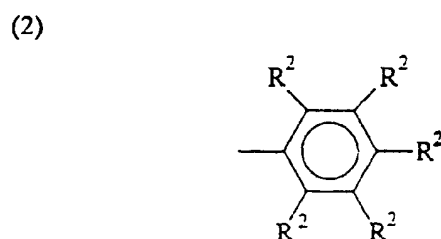


其中, M 是 H、CH<sub>3</sub>、F、Cl、Br、I 或 CF<sub>3</sub>; M 较好是 H、F 或 Cl; M 最好是 H, 这是因为获得的容易程度、活性和热稳定性的缘故;

A 是氧或硫; Z 可以是最多 150 个碳原子的基团, 它可以是



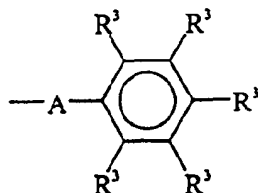
5 其中, 各个 R<sup>1</sup> 分别为 F、Cl 或 Br;



其中, 各个 R<sup>2</sup> 可各自为:

- (a) 全氟化、全氯化或全氯氟化
- (i) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪基团,
- 10 (ii) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 脂环基团,
- (iii) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,
- (iv) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基, 和
- (v) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基,
- (b) F、Cl、Br、I、Q(如下所限定)、R<sup>4</sup>COO<sup>-</sup>、R<sup>4</sup>O<sup>-</sup>、-COOR<sup>4</sup>、-OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> 或 -SO<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>,
- 15 其中 R<sup>4</sup> 是 a(i)、a(ii)、a(iii)、a(iv) 和 a(v) 中的任何基团,

或者两个相邻的 R<sup>2</sup> 基团一起形成一个全氟化的、全氯化的或全氯氟化的脂环或芳环部分, 其中 n 个氟或氯基团可任意地被 R<sup>2</sup> 基团所取代, 所述 n 是 0-25 的整数, R<sup>2</sup> 如上所定义, Q 是



20 其中, A 如上所定义, 条件是只有当 R<sup>2</sup> 不是 Cl、F、Br 或 I 时, 分子中的所有 R<sup>2</sup>

基团才可相同，各个  $R^3$  分别为

(a) 全氟化、全氯化或全氯氟化

(i)  $C_1-C_{20}$  脂肪基团，

(ii)  $C_3-C_{20}$  脂环基团，

5 (iii)  $C_6-C_{20}$  芳基，

(iv)  $C_7-C_{20}$  芳烷基，和

(v)  $C_7-C_{20}$  烷芳基，

(b) F、Cl、Br、I、Q(如上所限定)、 $R^4COO-$ 、 $R^4O-$ 、 $-COOR^4$ 、 $-OSO_2R^4$  或  $-SO_2OR^4$ ，

其中  $R^4$  是 a(i)、a(ii)、a(iii)、a(iv) 和 a(v) 中的任何基团，

10 或者两个相邻的  $R^3$  基团一起形成一个全氟化的、全氯化的或全氯氟化的脂环或芳环部分，其中 n 个氟或氯基团可任意地被 n 个  $R^3$  基团所取代，所述 n 是 0-25 的整数， $R^3$  如上所定义；

(3)  $-C(R_f)_2E$ ，其中

两个  $R_f$  基团可一起作为一个全氟化、全氯化或全氯氟化脂环基团的部分，或

15 者两者各自为全氟化、全氯化或全氯氟化

(a)  $C_1-C_{20}$  脂肪基团，

(b)  $C_3-C_{20}$  脂环基团，

(c)  $C_6-C_{20}$  芳基，

(d)  $C_7-C_{20}$  芳烷基，或

20 (e)  $C_7-C_{20}$  烷芳基，

(f)  $C_4-C_{20}$  杂芳基，

(g)  $C_4-C_{20}$  杂芳烷基，

(h)  $C_4-C_{20}$  杂烷芳基，

其中的杂原子可以是 O、N 和 S 原子中的一个或多个，

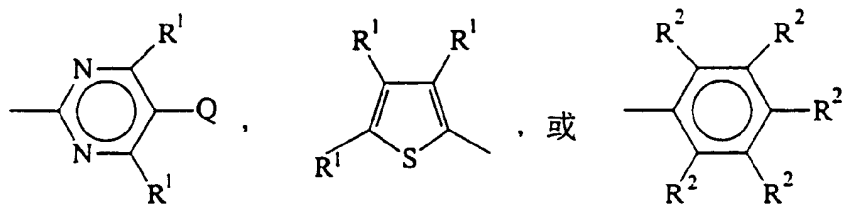
25 条件是至少一个  $R_f$  基团包括一个或多个下列基团：

(1) 至少一个直链  $C_4-C_{20}$  脂族或  $C_4-C_{20}$  脂环基团，

(2) 至少一个醚氧原子，和

(3) 至少一个  $C_3-C_{20}$  支链脂族基团，以及

E 可以是  $R_f$



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R_r$  和  $Q$  如上所限定；或者

(4)  $-\text{CR}_r(\text{E})_2$ ,

其中各个  $\text{E}$  分别如上所限定,  $R_r$  如上所限定。

- 5 另一方面, 本发明提供一种聚合物, 它包括至少一个由上述卤代丙烯酸酯形成的单体单元, 并提供由这种聚合物制得的光学器件和光学材料。

另一方面, 本发明提供二或三官能的丙烯酸酯(通常每个丙烯酸酯基周围不多于三个所需的氢原子)作为低含氢量的交联剂。

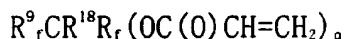
- 10 本发明另一方面提供含醚的全卤(较好是全氟和全氯氟)酮作为中间体来降低丙烯酸酯的含氢量。较好的化合物包括 1,2-二氯全氟乙醚和 1,1,2-三氯全氟乙醚衍生物, 它们分别可对 1,1-二氯乙醚和 1,1,1-三氯乙醚进行直接氟化而制得。

- 15 本发明再一方面提供 1,2-二氯全氟/全氯氟醚, 它适用于合成上述丙烯酸酯, 还适合作为被官能团任意取代的全氟乙烷基醚单体的前体。全氟化的酮较好具有  $R^5_r\text{OCF}_2\text{COCF}_3$ 、 $R^5_r\text{OCF}_2\text{COCF}_2\text{Cl}$  和  $R^5_r\text{OCF}_2\text{COCF}_2\text{OR}^5_r$  的结构, 其中  $R^5_r$  是具有 2-20 个碳原子的直链全氟烷基或全氟氧烷基。

本发明还提供一种聚合物, 它包括至少一种当  $M$  为氢时上述卤化丙烯酸酯的烯键聚合形成的单体单元。

在本发明的一个较好实例中, 所述聚合物被多官能卤化丙烯酸酯交联。

- 20 在本发明的另一个较好实例中, 所述聚合物中所述多官能卤化丙烯酸酯选自溴化芳族多丙烯酸酯非环脂族卤化多醇多丙烯酸酯, 并且多官能卤化丙烯酸酯具有下列通式:



- 25 其中,  $R^9_r$  是非环状卤化脂族基团, 在脂肪族基团中不含不饱和键, 至少具有一个碳原子并任意地具有  $\text{O}$ 、 $\text{N}$  或  $\text{S}$  原子。

在本申请中, 除非另有说明, 否则使用下列定义:

(a) “基团”、“化合物”、“单体”或“聚合物或单体单元”指化学种类, 它能被不影响所需产物的常规取代基所取代, 如直链或支链的烷基或卤代烷基;

(b) “光耦合器”或“互连”指连接一根或多根输入光纤与一根或多根输出

光纤的器件，它包括例如分路器和组合器；

(c)在本申请中，“丙烯酸酯”包括相应的“甲基丙烯酸酯”和其它 2-取代的丙烯酸酯；和

(d)下标 “ $r$ ” 指全卤化的基团。

5 本发明卤代丙烯酸酯具有相对少的 C-H 键，通常不超过 3 根(即在丙烯酸酯不饱和键周围)或不超过 5 根(在甲基丙烯酸酯不饱和键周围)。缺乏氢意味着这些化合物在感兴趣的红外波长(即 1260-1350nm 和 1480-1580nm)很少吸收。由于这些材料可用于光学用途，尤其是导光器件(如光波导和光学互连)，因此使由器件材料的吸收造成的信号损耗最小是很重要并且是所需的。

10 尽管本发明丙烯酸酯是高卤化的，但是它们较容易聚合、是光学透明的、具有低的光损耗、是液态的或者是熔点相对较低或彻底溶解在低熔点共聚单体中的固体，使制得的无定形聚合物具有良好的热稳定性和高的分子量，并且制得的聚合物(通常是共聚物)的折射率能与玻璃光纤的折射率有效匹配。这些特性使之成为聚合物光学器件，尤其是波导和光耦合器的优良任选材料。

15 现有的玻璃制光学器件是一次一件手工操作制得的，劳动强度大，生产效率低。本发明聚合物能用已知的聚合物加工方法自动加工成光学器件，上述器件在实际上是耐用的并且基本相同，从而显著改进生产可靠性和成本。本发明聚合物光学器件能成批生产，并且能用于严酷的野外条件而不会不适当地受损和/或性能下降。

20

#### 附图简述

图 1 是本发明一个实例的卤代丙烯酸酯制得的聚合物与两种对比卤代聚丙烯酸酯的吸收-波长的比较曲线。

#### 25 较好实例的详细描述

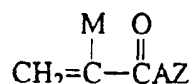
本发明卤代丙烯酸酯适用于多种光学用途。它们表现出多种所需的特性，包括容易聚合、光学透明、合适的熔点，并且由其制得的聚合物在临界红外区(即 1260-1360nm 和 1480-1580nm)很少吸收，从而使吸收造成的光损耗减至最小。当聚合本发明卤代丙烯酸酯或者两种或多种共聚时，形成的聚丙烯酸酯是无定形的、具有良好的热稳定性、具有相对高的分子量并且其折射率能与玻璃光纤有效匹配。

30

另外，可将本发明卤代丙烯酸酯共聚，制得具有所需特殊物理性能(如折射

- 率( $n_\lambda$ )、玻璃化温度( $T_g$ )、光吸收等)的共聚物。尽管有公开的理论在因素叠加的基础上来预测这种性能(如  $T_g$  的 Fox 方程),但是我们发现某些单体(尤其是具有大分子体积的单体)的组合会使共聚物具有不可预测的折射率,并且发现这些高卤化单体的物理性能和化学活性不可事先预测。另外,我们发现需要合成并进行
- 5 测量来确定这些高度卤化单体的确切折射率和活性,并且必须制得共聚物来测定其精确的折射率和熔点;计算和预测是不够的。下表 1 列出了一系列本发明均聚物计算的和观察到的折射率的差异。

本发明卤代丙烯酸酯具有下列通式：



其中，M、A 和 Z 如上所定义。

当 A 是氧时，除 Z 残基以外的分子部分限定了一个典型的丙烯酸根，当 A 是硫时，限定了一个硫代丙烯酸根。聚合物科学领域的普通技术人员可知，丙烯酸酯类是一类很广泛的可聚物质，它的化学性能已被很好地确认。

尽管 M 通常为氢，但是可用其它取代基，如 CH<sub>3</sub>、F、Cl、Br、I 或 CF<sub>3</sub> 来代替氢。但是，使用任何这种取代基时应考虑材料所需的性能特征（如聚合物的折射率、容易聚合、在使用温度下的流动性、在临界红外区很少吸收、单体获得的难易程度和成本等）。

许多丙烯酸酯能满足上述可接受材料的数个标准。例如，丙烯酸酯具有相对低的熔点，能聚合成具有高分子量的无定形聚合物。但是，目前能得到的丙烯酸酯在光学性能上不能满足这些标准。具体地说，在上述红外波长区这种丙烯酸酯具有不可接受的高吸收性。相反，在这些波长区本发明卤代丙烯酸酯具有可接受的低吸收性。

在上面通式中，A 可以是氧或硫（尽管术语“丙烯酸酯”一般仅包括 A 是氧的化合物，但是出于本发明的目的，该术语也包括 A 是硫的化合物）。从原料的容易获得程度、水解稳定性和潜在的气味来看，A 是硫的化合物不如 A 是氧的化合物。

在上述通式中，Z 部分至少起两个重要作用。首先，它有助于控制聚合的卤化丙烯酸酯的折射率。由于光纤纤芯和包层的折射率一般落在 1.44-1.46 范围内，因此，这是本发明光学材料所需的折射率范围。较好的是，本发明卤化丙烯酸酯制得的均聚物的折射率约为 1.36-1.56。另外，可将丙烯酸酯单体混合以形成折射率在所需范围内的共聚物。由于大多数用作光纤纤芯的玻璃的折射率约为 1.457，因此本发明共聚物较好的折射率约为 1.450。认为在光学器件中内芯的折射率较好稍高于包层的折射率，并且内芯的折射率宜与和该器件相连的光纤纤芯的折射率匹配。通常，器件中包层的折射率可稍低于内芯（两者较好相差约 0.007）。

其次，Z 部分的体积有助于在本发明卤化丙烯酸酯中保持低的氢重量百分数。为了在感兴趣的红外波长区（即 C-H 键振动频率谐波吸收的波长）获得可接受的低吸收，需要使化合物中氢的重量百分数尽可能低。通过经验已获得了在

1480nm 摩尔体积与吸收损耗之间关系的经验规则：为将吸收损耗保持在低于 0.1dB/cm(在 1480nm)，A 是氧、M 是 H 的本发明卤代丙烯酸酯的摩尔体积宜至少为 150ml/mol，较好至少为 200ml/mol，最好至少为 250ml/mol。A 是氧、M 是甲基的相应的卤代甲基丙烯酸酯需要更高的摩尔体积来满足 0.1dB/cm(在 1480nm)

5 吸收损耗标准。为了达到该摩尔体积目标，在提高摩尔体积而不增加本发明卤化丙烯酸酯氢原子数以便使双键周围氢原子的影响减至最小方面 Z 起了重要的作用。本发明的范围还包括卤化的丙烯酸酯共聚物，其中一个或多个单体包括相对小的 Z 基团，和一个或多个单体包括相对大的 Z 基团，使得共聚物总的摩尔体积至少为 150ml/mol。

10 最后，Z 基团影响单体和形成的聚合物或共聚物的化学稳定性和熔点。具体地说，我们发现在丙烯酸酯的酯部分上三种取代基中的任何一种均是较好的：在脂族或芳族基团中包括醚氧原子；芳族取代基位置异构体的混合基团；和支化的脂族部分；及其混合基团。

如前面所述，Z 可以是 4 种基团中的一种。首先，Z 可具有通式  $-C(R_f)_2E$ ，其中各个  $R_f$  基团和 E 如上所限定。

对于各个  $R_f$ ，适用的  $C_1$ - $C_{20}$  非环状脂族基团的例子包括甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、甲氧基乙氧基甲基(即  $CF_3OCF_2CF_2OCF_2$ )、甲氧基丙氧基甲基、甲氧基乙氧基乙氧基甲基、乙氧基乙氧基甲基、乙氧基乙基和甲氧基乙基。对于各个具有多于两个碳原子的烷基，该定义包括其异构体，尤其是支化的异构体。另外，所有烷基均是氟烷基、氯烷基或氟氯烷基；也就是说，所有的氢原子已被氟原子、氯原子或被两者取代。

适用的  $R_f$  是  $C_3$ - $C_{20}$  脂环基团的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、二环 {2, 2, 1} 己基、二环 {2, 2, 2} 辛基、二环 {3, 2, 2} 壬基和二环 {4, 4, 0} 癸基。任何一个脂环基团可包括  $C_1$ - $C_{10}$  直链或支链脂族碳取代基和上述非环状脂族取代基，可根据空间体积因素取代在任何位置。如上所述，脂环基团中的所有氢原子被氟原子、氯原子或两者所取代。

适用的  $R_f$  是  $C_6$ - $C_{20}$  芳基的例子包括苯基、萘基、茛基、联苯基、蒽基、菲基和芴基，其中的所有氢原子已被氟原子、氯原子、溴原子或三者所取代。

30  $R_f$  是  $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基的例子包括甲基苯基、乙基苯基、甲基萘基、二甲基苯基、2, 3-二氢化茛基和丁基苯基，其中的所有氢原子已被氟原子、氯原子、溴原子或三者所取代。

$R_f$  是  $C_7-C_{20}$  芳烷基的例子包括苄基和苄基, 其中的所有氢原子已被氟原子、氯原子、溴原子或三者所取代。

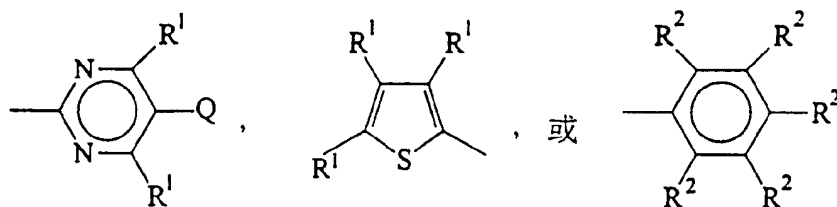
$R_f$  是  $C_4-C_{20}$  杂芳基、杂芳烷基和杂烷芳基的例子包括任何芳环中含至少一个氧、氮或硫原子的芳环, 包括根据空间体积因素在任何位置上具有  $C_1-C_{10}$  直链或支链脂族碳取代基和上述非环状脂族取代基的芳环。适用的杂芳环包括呋喃、噻吩、吡咯、1,2-和 1,4-吡喃、1,2-和 1,4-噻喃、吡啶、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、咪唑、吡唑、1,2,3-和 1,2,4-三唑、四唑、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,4-二噁英(dioxin)、1,4-二噻英(dithiin)、1,2-、1,3-和 1,4-噁噻英(oxathiin)、1,2-、1,3-和 1,4-噁嗪以及 1,2-、1,3-和 1,4-噻嗪。认为上述各种杂芳环体系及其烷基取代的类似物的所有氢原子全部被氟原子、氯原子、溴原子或三者所取代。

除了单环杂芳基、杂芳烷基和杂烷芳基以外,  $R_f$  基团可包括类似的稠环杂芳环化合物, 包括苯并呋喃、硫茛、吲哚、异硫茛、异苯并呋喃、异氮杂茛、1,2-和 1,4-苯并吡喃、1,2-和 1,4-苯并噻喃、喹啉、异喹啉、肉碱、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂萘、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、苯并吡唑、苯并三唑以及多种包括三个或多个含至少一个氮、氧或硫原子的稠环基团, 还包括根据空间体积因素考虑在任何位置上具有  $C_1-C_{10}$  直链或支链脂族碳取代基以及上述非环状脂族基团的所述基团。认为各个上述杂芳环体系及其烷基取代的类似物的所有氢原子被氟原子、氯原子、溴原子或三者所取代。

特别适用于这种用途的一些  $R_f$  基团包括甲基、氯甲基、乙氧基甲基、(2-氯乙氧基)甲基、三氯乙氧基甲基、己基、环己基和丁氧基甲基。

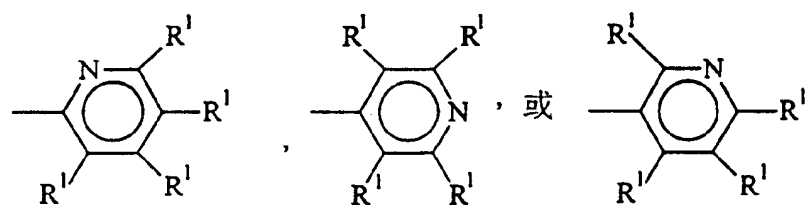
当可以获得支化的异构体或立体异构体的混合物来降低卤代丙烯酸酯熔点, 以方便单体的操作时, 含有支化的脂族即烷基的  $R_f$  基团是较好的。

E 代表 4 个取代基中的一个。具体地说, E 可以是  $R_f$ 。



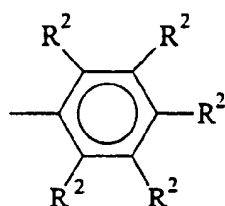
其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R_f$  和  $Q$  如上所限定。在一个较好的实例中, 各个  $R^1$  或  $R^2$  是 F。

Z 也可以是下列通式中的任何一个



其中各个  $R^1$  如上所限定。当  $Z$  具有这种通式时，较好的化合物包括其中的各个  $R^1$  是 F 或 Cl 的化合物。

第三， $Z$  也可以具有下列通式



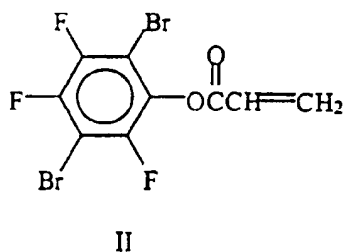
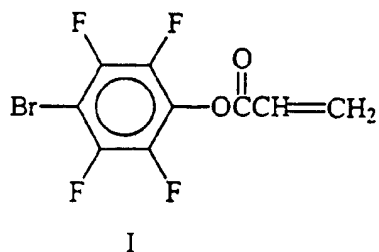
5

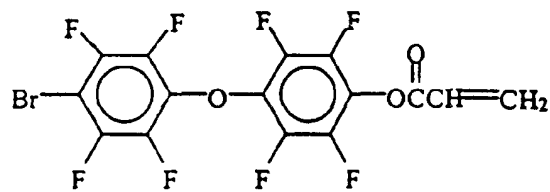
其中，各个  $R^2$  如上面所定义。

在一个较好的实例中，至少一个  $R^2$  是 F、 $OC_6F_5$ 、 $SC_6F_4CF_3$ 、 $OC(O)C_6F_5$  或  $OSO_2C_4F_9$ 。

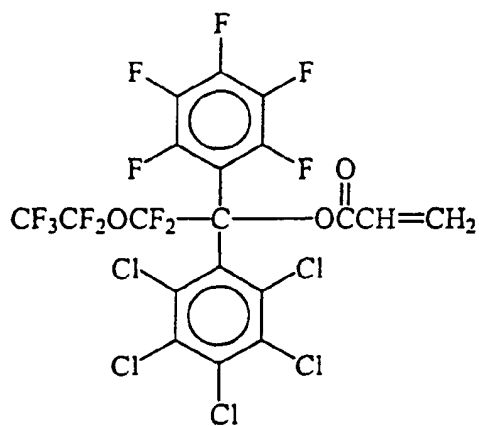
第四、 $Z$  可具有通式  $CR_r(E)_2$ ，其中，各个 E 和  $R_r$  如上所限定。

均聚物的折射率大于或等于 1.457 (即高折射率材料) 的一些较好的本发明卤化丙烯酸酯可用下列通式表示：

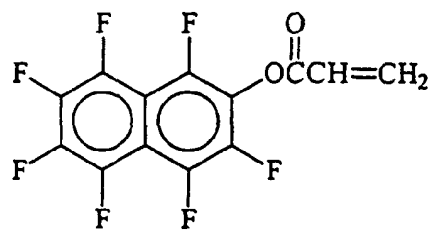




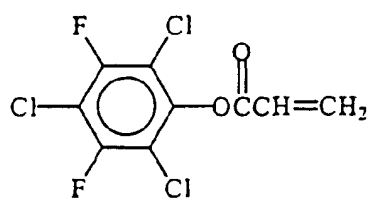
III



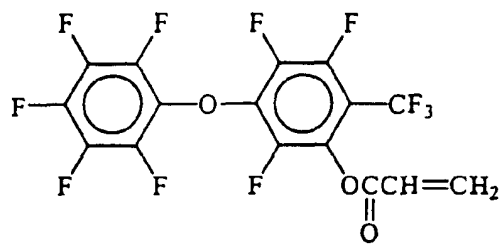
IV



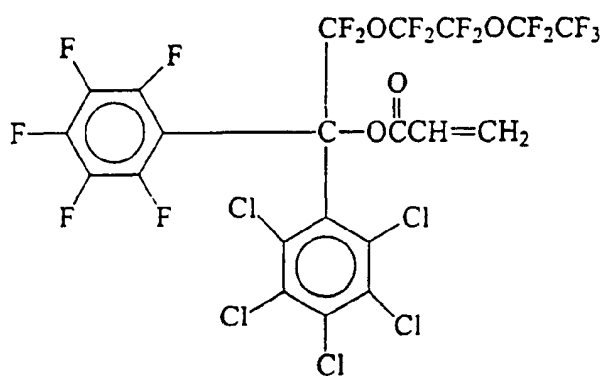
V



VI

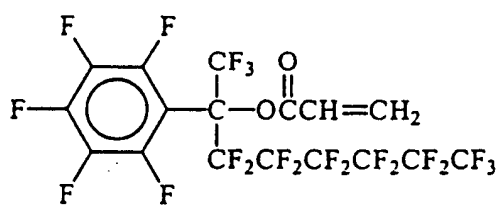


VII

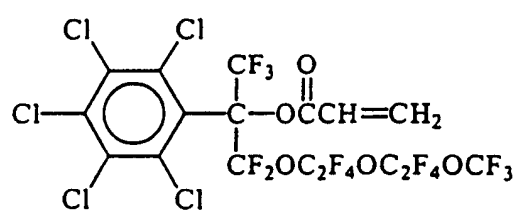


XVI

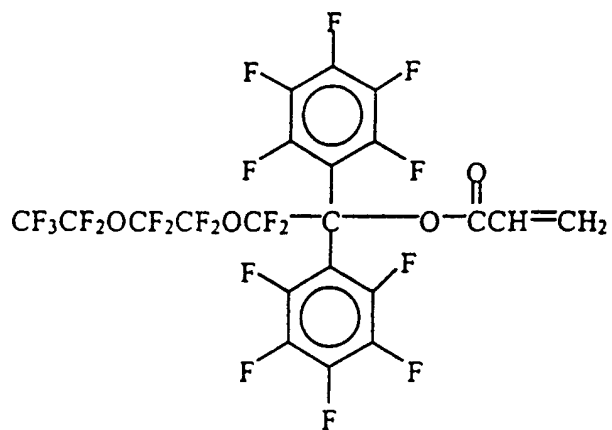
- 5 均聚物的折射率小于 1.457 (即低折射率材料) 的一些较好的本发明卤化丙烯酸酯可用下列通式表示:



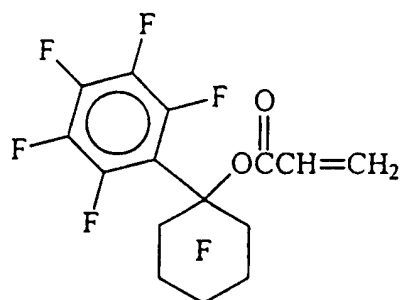
VIII



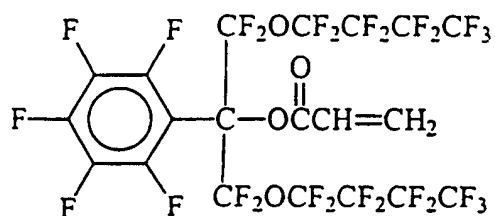
IX



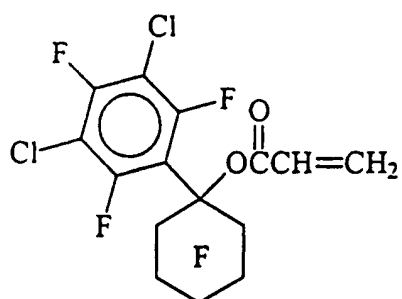
X



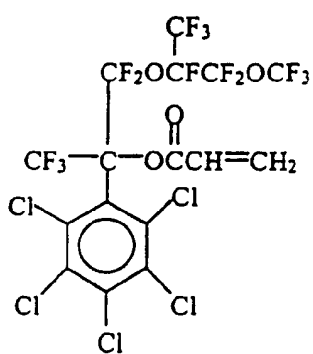
XI



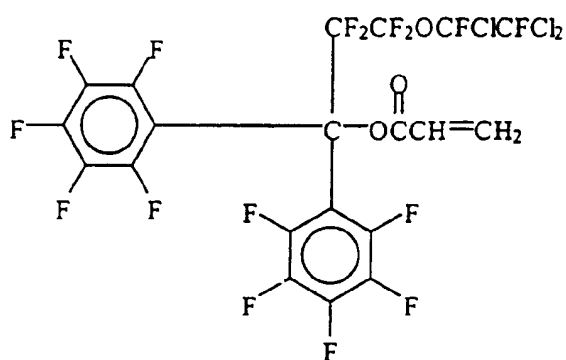
XII



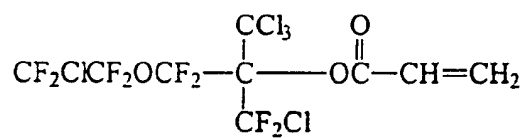
XIII



XIV

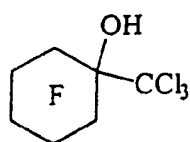


XV

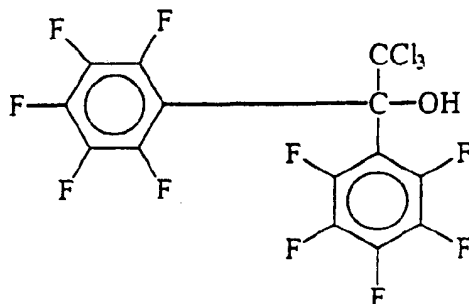


XVII

除了上述丙烯酸酯单体以外，下列叔醇能容易地转化成相应的丙烯酸酯，预计其均聚物是低折射率材料：



XVIII



XIX

在上面通式中，



代表其中的所有氢原子均被氟原子取代的环己烷环(即全氟环己烷基)。

- 5       许多较好的本发明卤化丙烯酸酯单体包括至少一个全氟醚部分。醚键能使原料结构容易地被氟化或成为氟化产物。发现全氟醚基提供较佳的物理性能，如低的熔点即在 23℃ 液化，同时通过控制结构和取代基能控制相应的均聚物和相应的共聚物的折射率。

- 10       由这些丙烯酸酯制得的均聚物具有特征的折射率。因此，希望使用一种或多种这些化合物(或任何本发明卤代丙烯酸酯)的技术人员可以选择卤化丙烯酸酯，使之均聚物的折射率具有所需的匹配值，或者选择两种或多种这些丙烯酸酯单体并将其共聚，使共聚物具有所需的折射率。

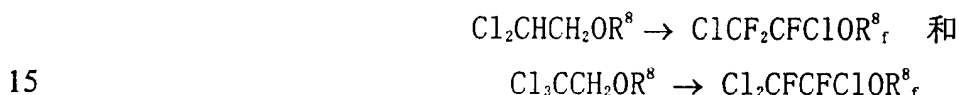
- 15       图 1 表示三种卤代的聚丙烯酸酯的吸收-波长曲线：聚全氟丙烯酸苯酯(PFPA，比较曲线 C)、聚全氟硫代丙烯酸苯酯(PFPTA，比较曲线 B)和本发明化合物 VIII(曲线 A)。PFPA 购自 Polysciences, Inc. (Warrington, PA)，而 PFPTA 和化合物 VIII 可通过例如丙烯酰氯分别与全氟苯硫酚或 2-(五氟苯基)-2-全氟辛醇反应制得。上述感兴趣的波长区和在这些波长区可接受的吸收限值(由上述贝尔通信研究公司规范)由方块 D 和 E 表示。如图所示，在 1310nm 所有这些聚丙烯酸酯均具有可接受的(即非常低的)吸收，但是在 1550nm 仅化合物 VIII 具有完全可接受的吸收图形。
- 20

本发明卤化丙烯酸酯可通过丙烯酸衍生物(如丙烯酰氯或丙烯酸酐)与全卤化的醇、烷氧化物或烷氧基取代的醇在有机碱(如叔胺)的存在下反应制得。以 2-丙烯酰氧基七氟萘(化合物 V)为例，可使七氟-2-萘酚与丙烯酸氯和三乙胺在合适的溶剂(如乙腈)下反应制得。(详情参见下面实施例 1)。如后面所述，溶剂、温



其中,  $R^7$  是直链烷基或氧烷基, 它可带有  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  或  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  中的任何一个端基, 其中, 各个  $R_f^7$  是  $R^7$  的全氟化类似物,  $R^7$  和  $R_f^7$  基团具有 1-20 个碳原子,  $Y$  可以是氯、 $\text{OR}^7$ ,  $Y_f$  可以是  $\text{Cl}$  或  $\text{OR}_f^7$ 。较好的全氟醚酮中间体是单醚或二醚化合物, 其中  $R_f^7$  是具有 2-12 个碳原子并含有最多 5 个醚氧原子的全氟或全氯氟烷基。同样, 对二酯或三酯的直接氟化可形成二酮或三酮。

除氟以外, 含溴或氯的卤化丙烯酸酯适用于增加相应的均聚物或共聚物的折射率。可使用前面所述的方法由氯氟酮或氯氟酰卤制备丙烯酸氯氟烷酯(参见实施例 24)。在丙烯酸酯中较高的氯含量尤其适用于提高折射率。令人惊奇的是, 发现在进行直接氟化时, 1, 1-二氯乙氧基醚和 1, 1, 1-三氯乙氧基醚发生重排, 分别形成 1, 2-二氯全氟乙氧基醚和 1, 1, 2-三氯全氟乙氧基醚。参见实施例 11 和 21, 表 4 化合物 4-2、4-3 和 4-22。在一个实例中该重排说明如下:



其中,  $R^8$  是任意地含有最多 5 个醚氧原子的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基或含酰基的基团,  $R_f^8$  是任意地含有最多 5 个醚氧原子的相应的全卤烷基或含全卤酰基的基团。如前面所述, 全卤烷基或含全卤酰基的酯可裂解成全卤酮和全卤酰氟。

较好的化合物具有通式  $\text{ClCF}_2\text{CFC1OR}_f^8$  和  $\text{Cl}_2\text{CFCFC1OR}_f^8$ , 是分别由式  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{OR}^8$  和  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OR}^8$  化合物的直接氟化制得的, 其中,  $R^8$  是任意地含有最多 5 个醚氧原子的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基或酰基的基团,  $R_f^8$  是任意地含有最多 5 个醚氧原子的相应的全氟烷基或含全氟酰基的基团。

从已知  $\alpha$ -氯醚不稳定性来看(参见 Adcock 等的 U.S. Govt. Report #AD 139958(1984))该重排是令人惊奇的。这些 1, 2-二氯全氟乙醚和 1, 1, 2-三氯全氟乙醚适合作为溶剂并用于制备全氟和氯全氟乙氧基醚(参见美国专利 5, 350, 497)。较好一类的这种 1, 2-二氯全氟/全氯氟醚是其中的  $R_f^8$  基团含有 1-12 个碳原子和最多 5 个醚氧原子。另一类较好的醚是其中较好的  $R_f^8$  还含有  $\text{COF}$  或  $\text{SO}_2\text{F}$  基团。

具有上述结构的数种化合物的折射率和光吸收率数据列于下表 1。

表 1

| 化合物  | 实施<br>例 | 均聚物<br>$n_{1.31}$ | 均聚物<br>$n_{1.31}^{\text{计算}}$ | 均聚物平均 abs/cm <sup>1</sup> |                 | 均聚物 abs/cm>0.01 <sup>2</sup> |                 |
|------|---------|-------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
|      |         |                   |                               | 1260-<br>1360nm           | 1480-<br>1580nm | 1260-<br>1360nm              | 1480-<br>1580nm |
| I    | 6       | 1.515             | 1.523                         | 0.004                     | 0.012           | 1350-1360                    | 1480-1580       |
| IV   | 2       | 1.488             | 1.465                         | -                         | -               | -                            | -               |
| V    | 1       | 1.523             | 1.487                         | 0.006                     | 0.012           | 1343-1360                    | 1480-1580       |
| VI   | 5       | 1.547             | 1.550                         | 0.003                     | 0.005           | 1350-1360                    | 1480-1485       |
| VII  | 4       | 1.465             | 1.452                         | 0.002                     | 0.008           | 1352-1360                    | 1480-1500       |
| VIII | 22      | 1.380             | 1.348                         | 0.003                     | 0.006           | 1357-1360                    | 无               |
| IX   | 9       | 1.444             | 1.405                         | -                         | -               | -                            | -               |
| X    | 3       | 1.424             | 1.386                         | 0.006                     | 0.06            | 1350-1360                    | 1480-1580       |
| XI   | 7       | 1.418             | 1.386                         | 0.004                     | 0.002           | 1340-1360                    | 无               |
| XII  | 15      | 1.368             | 1.331                         | -                         | -               | -                            | -               |
| XIII | 8       | 1.446             | 1.421                         | 0.003                     | 0.003           | 1345-1360                    | 无               |
|      | 10      | 1.503             | 1.492                         | 0.006                     | 0.007           | 1348-1360                    | 1480-1500       |
|      | 11      | 1.441             | 1.425                         | 0.003                     | 0.003           | 1355-1360                    | 无               |

<sup>1</sup> 平均 Abs/cm 是所指的波长区每厘米的平均光吸收。目标值<0.01。

<sup>2</sup> Abs/cm>0.01 指吸收/厘米超过 0.01 的波长区部分。

5 表 1 和随后的表中(-)指未进行测量。

表 1 的数据表明,一系列候选卤化丙烯酸酯在要求的波长区内具有可接受的低吸收率。另外,这些数据表明均聚物折射率的计算值(W.Groh 和 A.Zimmermann, *Macromolecules*, 24(December, 1991), p. 6660)不能预测观察的折射率,尤其对于需要预测折射率精确至小数点后第三位。

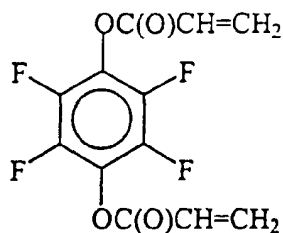
10 如上面所述,本发明卤化丙烯酸酯相对容易聚合。如大多数丙烯酸酯那样,它们通常在非严格的条件下进行自由基聚合。换句话说,尽管通常必须从进行丙烯酸酯聚合的区域除去氧,但是无需除去其它物质(如水)。

15 如大多数丙烯酸酯那样,本发明卤化丙烯酸酯的自由基聚合可任选地但是最好分别在热或光引发剂的存在下用热或光引发。对于这两种类型的引发剂,光引发剂,尤其是 UV-型光引发剂是较好的。在选择引发剂时,应考虑上述光损耗目标值。例如,某些 UV 引发剂在近红外波长区是高吸收的。一种证实在感兴趣的

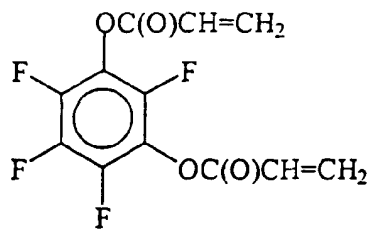
波长区无特别吸收性的 UV 引发剂是 2,2-二乙氧基乙酰苯,  $\text{PhC(O)CH(OCH}_2\text{CH}_3)_2$ , 其中 Ph 是苯基, 下面将其称为 DEAP。

对于上面详细讨论的合成, 溶剂、温度、压力和其它聚合条件的选择是本领域普通技术人员已知的。然而, 相似聚合的进一步细节可参见, 例如 S. R. Sandler 和 W. Karo 的 *Polymer Syntheses, Vol. 1, 2nd Ed.*, Ch. 10 (pp317-376) Academic Press, Inc., New York (1992)。

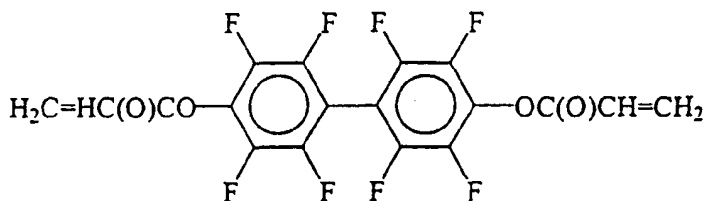
本发明卤化丙烯酸酯聚合物可任选地进行交联。交联丙烯酸酯聚合物所获得的物理性能变化包括  $T_g$  上升, 强度增加, 置于溶剂或其它小分子中时溶胀性下降并且挠性下降。所有这些性能均是达到“贝尔通讯研究公司规范”对本发明丙烯酸酯制得的光学支化组分的技术要求所最理想的。具体的丙烯酸酯交联剂除丙烯酸酯官能度以外还具有 C-H 键并会不利地影响重要的 1260-1360nm 和 1480-1580nm 波长区的光吸收率(如上所述)。因此, 需要分子中具有较少 C-H 键的多官能丙烯酸酯交联剂, 最好仅在丙烯酰基和在多醇部分的  $\alpha$ -碳原子上具有 CH 键, 优选 C-H 键仅限于丙烯酸酯基团中(即分子中无其它 C-H 键)。在光学器件中, 交联剂较好是相对微量的组分, 这样该交联剂可具有较高的氢含量。这样卤化的芳族多醇制得的丙烯酸酯满足这标准。这些多官能丙烯酸酯的说明性例子包括四氟氢醌二丙烯酸酯(XX)、四氟间苯二酚二丙烯酸酯(XXI)和八氟-4,4'-联苯酚二丙烯酸酯(XXII)。其它卤化的(氯化或溴化)的芳族多醇的丙烯酸酯也适合作为本发明交联剂。相应的同系多官能甲基丙烯酸酯交联剂可代替本文所述的任何丙烯酸酯交联剂。



XX



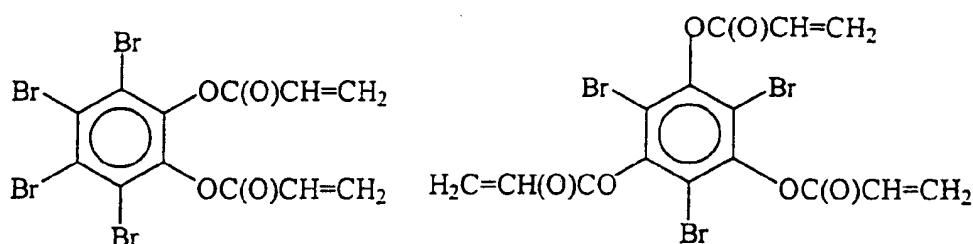
XXI



XXII

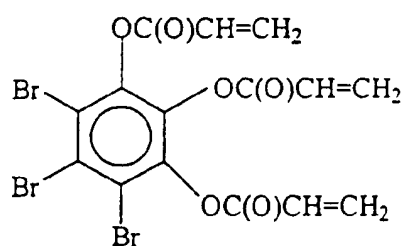
许多溴化的芳族多醇可容易地购得,或者可如本领域已知的那样通过例如溴与芳族多醇反应合成制得。溴化的芳族多醇与例如丙烯酰氯在碱(例如三乙胺)的存在下反应形成所需的溴化芳族多醇的丙烯酸酯。丙烯酸酯化的全卤芳族多醇的说明性例子包括四氯氢醌二丙烯酸酯、四溴邻苯二酚二丙烯酸酯(XXIII)、四氯邻苯二酚二丙烯酸酯、四溴间苯二酚二丙烯酸酯、四氯间苯二酚二丙烯酸酯、三溴间苯三酚三丙烯酸酯(XXIV)、三溴-1,2,3-苯三酚(pyrrogallol)三丙烯酸酯(XXV)和三溴-1,2,4-苯三酚三丙烯酸酯(XXVI)。

三溴间苯二酚二丙烯酸酯和三氯间苯二酚二丙烯酸酯也可用作交联剂。它们适用于氢原子数不重要的光学器件中。

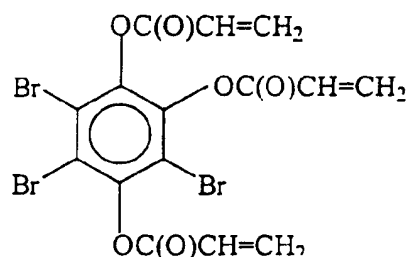


XXIII

XXIV



XXV



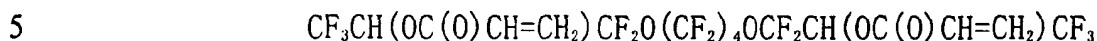
XXVI

非芳香非环脂族卤化多醇多丙烯酸酯也可用作本发明的交联剂。多丙烯酸酯可通过例如全卤化的多醇与丙烯酰卤(最好丙烯酰氯)反应制得。全卤化的多醇可通过已知的氟化方法(如直接氟化)对脂族烃多醇或卤化的(最好是氯化的)脂族多醇进行全氟化而制得。

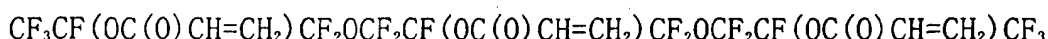
非环状卤化的脂族多醇多丙烯酸酯可具有通式  $R^9_r(CR^{18}R_rOC(O)CH=CH_2)_q$ , 其中,  $R^{18}$  可以是 H 或 F,  $R_r$  如前面所定义,  $q$  可以是 2 或更大的整数, 较好为 2-6, 最好为 2-4 的整数,  $R^9_r$  较好是非环状脂族卤化基团, 脂族链中不含烯键或其它碳-碳不饱和键, 至少具有 1 个碳原子, 可任意地包括最多 50 个, 较好最多 10 个非碳原子, 如氧、氮和硫。  $R^9_r$  可包括低聚的多醚、低聚的多胺、低聚的多硫醇或多醚胺, 使得  $R^9_r$  链中的总原子数(即碳原子和连接氧、氮或硫原子一起)可最多

为 150 个, 较好最多为 50 个, 最好最多为 25 个, 优选最多不超过 20 个。 $R^9$  中的卤原子可以是氟、氯或溴, 较好为氟或氯, 最好为氟和氯的组合, 优选仅为氟。

代表性的非环状脂族卤化多醇多丙烯酸酯可用下列氟化丙烯酸酯表示:



XXVII



XXVIII

10

本发明卤化丙烯酸酯适用于制备聚合物的折射率和光损耗必须仔细控制的聚合物。发现用这种单体制得的聚合物和共聚物适用于制造光学器件, 如分路器、耦合器、光导和波导。另外, 发现本发明聚合物或共聚物适合作为粘合剂和折射率匹配化合物用于连接光学元件, 如透镜、反射镜、光纤、光导和波导。发现本发明聚合物或共聚物还适合作为光学器件(如上面所述的器件以及光纤)的包层和/或保护材料。

15

除了上述用途以外, 本发明单体和聚合物适用于多种用途, 如阻燃剂、保护涂层和粘合剂。由溴化的芳族多醇制得的丙烯酸酯可用于提高要求交联的和/或阻燃的任何丙烯酸酯体系的折射率。

20

下面实施例将进一步说明本发明目的和优点。这些实施例中使用的具体材料和用量以及其它条件和细节不对本发明构成限制。

### 实施例

除非另有说明, 否则所有材料均购自 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)。“室温”和“环境温度”指约 21°C。所有合成的化学结构均用光谱分析确定。

25

### 试验方法

玻璃化温度( $T_g$ )

30

如下制得聚合物薄膜: 将掺有 0.2-0.5 重量%(按可聚合单体的总重量计)光引发剂(较好为  $\text{PhC}(\text{O})\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (DEAP))的单体或单体混合物液化, 经注射器过滤, 脱氧, 将其置于两片用硅处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)剥离

衬里之间,将其置于Oriel 50瓦汞弧灯(Oriel Corp., Stratford, CT)或Sylvania黑光荧光灯泡(Sylvania 350 BL 灯泡, Siemens Corp./Osram Sylvania Inc., Danvers, CT)的紫外光下在约 23℃辐照 30-60 分钟。将该聚合物膜在 60-70℃再加热约 30 分钟,接着在烘箱中在 120℃烘烤数小时以确保完全固化。除去剥离衬里,将薄膜在 105℃的强制空气对流的烘箱中至少干燥 4 小时,但是干燥时间不超过 10 小时。用差示扫描量热法用 Perkin-Elmer 7 系列热分析系统(Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT)在-50~200℃的通用温度范围内测定各试样的玻璃化温度( $T_g$ )。 $T_g$ 值是根据 ASTM 草案 E1356-91 测得的,但是使用 20℃/分钟的升温速率。如果在通用温度范围内不能发现玻璃化温度,则根据需要扩大该温度范围。测量是在两次加热和冷却循环后作出的。 $T_g$ 记录为转变为零的内插斜率得到的点的中值。

#### 折射率( $n_\lambda$ )

折射率是如下测得的:将能在所需波长  $n_\lambda$  载光的光纤(通常是在 1300nm 的一个 8mW 连续波激光二极管)插入液态单体或单体混合物中,如上所述聚合该单体以制得聚合物,测定从光纤和试样界面上的背反射强度。将该强度与相同光纤浸入在探测波长下已知折射率的材料(水)中得到的背反射强度进行比较。使用纤维本身的折射率值可算得待测材料的折射率。将固体材料先熔融随后插入光纤。为了提高测量的灵敏度,将入射光的强度与函数发生器(HP 8013A 脉冲发生器, Hewlett Packard Instruments, Palo Alto, CA)产生的方波调制在一起,测得的信号用给出相同的方波参考信号的锁定探测器(Stanford Research Systems SR510 型锁定放大器, Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, CA)分析。折射率测量精确至 $\pm 0.0015$ 。

#### 25 光吸收率

吸收率测量是在聚合的圆柱塞试样上进行的。圆柱塞的直径通常为 0.5cm,高为 1cm。在液化的单体中掺入 0.2 重量%DEAP,过滤、去氧并在聚合前将其置于塑料模具中。如下进行聚合:将其在 UV 灯(通常 Oriel 6281 型)下放置 30 分钟,随后在 UV 光下在 60-80℃再加热退火 30 分钟至数小时以完成聚合反应。使用装有积分球的 UV 分光光度计(UV-3101PC 型, Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD)测定圆柱塞的吸收率。为了校准圆柱塞表面反射和散射造成的探测光强度损耗(吸收损耗),从整个光谱减去基线吸收(在 1050-1070nm 记录的

损耗)。

#### 实施例 1: 丙烯酸七氟萘酯(化合物 V)

将 25g 八氟萘(PCR Inc., Gainesville, FL)、12g KOH 和 100ml 叔丁醇回流约 3.5 小时。加入水, 并从反应混合物中蒸去叔丁醇。用盐酸将留在烧瓶中的残余物酸化, 用 75ml 二氯甲烷将水性混合物萃取三次。合并的萃取液用 150ml 蒸馏水洗涤两次, 用硫酸镁干燥并旋转蒸发, 得到半结晶的固体。在热的己烷中重结晶后得到 18g 七氟-2-萘酚(72%产率)浅棕褐色晶体。

在 150ml 乙腈中溶解 15g 七氟-2-萘酚并冷却至 0℃, 随后用注射器缓慢加入 12ml 三乙胺和 7ml 丙烯酰氯。形成浅色沉淀。在 0℃将反应物搅拌约 2 小时并在室温搅拌约 2 小时, 随后将其倒入冰中并使之温热至室温, 用 40ml 二氯甲烷萃取三次。合并的萃取液用 100ml 蒸馏水洗涤两次, 用硫酸镁干燥, 旋转蒸发后得到红橙色油。真空蒸馏(75-78℃, 67Pa)后得到 16.3g(90%产率)2-丙烯酰氧基七氟萘(化合物 V)无色液体。如下面实施例 13 所述由丙烯酸酯制得的均聚物折射率  $n_{D,25}$  为 1.523, 平均  $\text{abs/cm}$  为 0.006(1260-1360nm), 平均  $\text{abs/cm}$  为 0.12(1480-1580nm)。

#### 实施例 2: 1-五氟苯基-1-五氟苯基-1-丙烯酰氧基七氟乙醚(化合物 IV)

在-40℃将六氟苯(35g)在 160ml 无水乙醚中制成淤浆。加入 2.5M 正丁基锂的己烷溶液(54.1ml), 将反应物在-40℃搅拌 30 分钟。向-40℃的反应混合物中加入全氟-2-乙氧基乙酰氟(40g, 72%纯度, 用美国专利 5,326,919(在此引为参考)实施例 1 所述的方法由乙酸 2-乙氧基乙酯制得), 随后使之缓慢地温热至室温。用 200ml 冷的 5% 盐酸水溶液骤灭该反应混合物。用乙醚萃取该水性混合物, 萃取液用硫酸镁干燥, 旋转蒸发后得到五氟苯基全氟乙氧基甲基酮(49%粗产物产率)。使用 15cm Vigreux 柱真空蒸馏(105-109℃, 240Pa)后得到 19.7g 无色液体, 静置后该溶液缓慢结晶。

将约 2.1g 金属镁屑(J. T. Baker Inc., Phillipsburg, NJ)在氮气吹扫下加热干燥, 冷却并在氮气气氛中悬浮在 50ml 无水乙醚中。向该悬浮液中滴加 8.4g 五氟苯和 8.1g 二溴乙烷的混合物。在冰浴中将反应混合物在低于 30℃的温度下搅拌 95 分钟。加入五氟苯基全氟乙氧基甲基酮(19.4g)溶解在 20ml 乙醚中的溶液, 并从反应烧瓶中蒸去约一半的乙醚。加入无水 2-甲氧基乙醚(50ml)并将反应混合物在 75℃加热 1 小时。用 150ml 10% HCl 水溶液淬灭该反应, 用二氯甲烷萃取之, 萃取液用硫酸镁干燥并旋转蒸发成油状。用 4:1 己烷: 甲苯作为洗脱溶

剂在 5×35cm 硅胶柱(230-400 目, 60 埃)上用色谱法纯化, 得到 15.1g(61%产率)99.9%纯度 1-五氟苯基(1-五氟苯基)(2-五氟乙氧基)二氟乙醇无色硬蜡。

在干燥氮气气氛中将 14.8g 1-五氟苯基(1-五氟苯基)(2-五氟乙氧基)二氟乙醇在 150ml 二氯甲烷中的试样冷却至 5℃。加入 2.1ml 丙烯酰氯, 随后滴加干燥的经蒸馏的三乙胺(3.6ml, J. T. Baker)。将反应混合物回流 90 分钟, 冷却至室温, 搅拌 14 小时并用 250ml 水淬灭。收集有机层并旋转蒸发, 得到黄色油状物。用 8: 1 己烷-乙酸乙酯作为洗脱液在 5×40cm 硅胶柱(230-400 目, 60 埃)上用色谱法纯化, 得到 12.9g(80%产率)1-五氟苯基-1-五氟苯基-1-丙烯酰氧基七氟乙醚(化合物 IV)无色液体。

10

实施例 3: 1-丙烯酰氧基-1,1-二(五氟苯基)-2-(2-五氟乙氧基四氟乙氧基)二氟乙烷(化合物 X)

在氮气吹扫下加热干燥约 9.7g 金属镁屑, 冷却并在干燥氮气气氛中将其悬浮在 250ml 无水乙醚中。向悬浮液中滴加 40.5g 五氟氯苯和 37.6g 二溴乙烷, 在冰浴中在低于 30℃的温度下将反应混合物搅拌 1 小时。滴加 34.8g 全氟-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酰氟并将反应混合物在室温搅拌 18 小时, 该乙酰氟是如前面列为参考的美国专利 5,326,919 的实施例 1 所述通过二(乙二醇)乙醚乙酸酯的直接氟化制得的。用稀的盐酸水溶液淬灭该反应并用二氯甲烷萃取之。用硫酸镁干燥后, 通过旋转蒸发除去溶剂, 残余物真空蒸馏(136-138℃, 1330Pa)后得到 44.2g(36%产率)1,1-二(五氟苯基)-2-(2-五氟乙氧基四氟乙氧基)二氟乙醇浅黄色液体。

20

在干燥氮气气氛中将 15.4g 1,1-二(五氟苯基)-2-(2-五氟乙氧基四氟乙氧基)二氟乙醇在 50ml 二氯甲烷中的试样冷却至 5℃。加入丙烯酰氯(2.05ml), 随后滴加 3.5ml 干燥的经蒸馏的三乙胺。将反应混合物回流 1 小时, 再加入 0.35ml 丙烯酰氯和 0.35ml 三乙胺。再回流 4 小时后, 用水淬灭该反应, 收集有机层并旋转蒸发, 得到浅黄色油。用 12: 1 己烷-乙酸乙酯作为洗脱溶剂在 5×40cm 硅胶柱(230-400 目, 60Å)上用色谱法纯化, 得到 14.4g 1-丙烯酰氧基-1,1-二(五氟苯基)-2-(2-五氟乙氧基四氟乙氧基)二氟乙烷(产率 88%)无色液体(化合物 X)。

25

实施例 4: 5-五氟苯氧基-3,4,6-三氟-2-三氟甲基苯基丙烯酸酯(化合物 VII)

将 98.4g 五氟苯酚、0.1g 邻磺酰苯甲酰亚胺钠和 120ml 六甲基二硅氮烷的混合物在初始强烈反应后在 73℃ 搅拌 17 小时。使用 15cm Vigreux 柱在 160-161  
5   ℃ 蒸馏后得到 119.3g 87% 五氟苯氧基三甲基硅烷  $C_6F_5OSi(CH_3)_3$ 。

在氮气下将 56.2g 五氟苯氧基三甲基硅烷试样与 50.0g 八氟甲苯、3.0g 无水 CsF (Acros Organics: Pittsburgh, PA) 和 100ml 无水乙腈混合在一起并搅拌回流。用气-液色谱法对反应跟踪 4 天并再加入 3.4g 六甲基二硅氮烷将痕量的五氟苯酚转化成甲硅烷衍生物。混合物用水淬灭，用乙醚萃取，硫酸镁干燥并在旋转  
10   蒸发器上浓缩。对油状残余物蒸馏 (80-100℃, 107Pa) 后得到 74.7g (88% 产率) 4-三氟甲基九氟二苯基醚  $C_6F_5OC_6F_4-4-CF_3$ ，及其少量的位置异构体。

将前面制得的产物与 14.7g 85% KOH 在 250ml 叔丁醇中的溶液混合在一起，并将混合物回流 17 小时。反应混合物用稀盐酸水溶液淬灭，用二氯甲烷萃取，硫酸镁干燥并将萃取液在旋转蒸发器上浓缩。产物真空蒸馏 (97-120℃, 40Pa) 得  
15   到 47.8g (64%) 2-羟基-4-五氟苯氧基六氟甲苯异构体的混合物。

将 47.8g 异构体混合物与 12.5ml 丙烯酰氯在 20ml 冷二氯甲烷中的溶液混合在一起，并滴加 20ml 三乙胺处理之。将混合物搅拌 17 小时，过滤并在旋转蒸发器上浓缩滤液。残余物用乙醚萃取，萃取液过滤并浓缩，残余物用快速色谱法在约 450cm<sup>3</sup> 的硅胶上分离。用 2000ml 己烷洗脱，得到 40.7g 丙烯酰氧基-4-五氟苯  
20   氧基六氟甲苯异构体 (75% 产率) 无色液体。根据 <sup>19</sup>F-NMR 分析，主要的异构体为 2-丙烯酰氧基-4-五氟苯氧基六氟甲苯 (化合物 VII)。

实施例 5: 丙烯酸 2,4,6-三氯二氟苯酯(化合物 VI)

在一个装有顶部搅拌器的 2 升三颈圆底烧瓶中加入 120g (85% 纯度) KOH，  
25   200g 1,3,5-三氯三氟苯 (Oakwood Products, Inc., West Columbia, SC) 和 600ml 叔丁醇。将混合物搅拌回流 4 小时。从反应混合物中蒸去约 500ml 叔丁醇。将烧瓶冷却至室温并加入 600ml 乙腈。在冰浴中将烧瓶进一步冷却并在 2 小时内滴加 138ml 丙烯酰氯。在 0℃ 将反应混合物搅拌 1 小时，随后在室温搅拌 2 小时。随后用冰水淬灭反应，用稀盐酸酸化并用二氯甲烷萃取。萃取液用碳酸氢钠饱和水溶液和蒸馏水洗涤，硫酸镁干燥，过滤并在旋转蒸发器上浓缩。粗产物真空蒸馏 (96-105℃, 13-130Pa)，得到 219g 丙烯酸 2,4,6-三氯二氟苯酯 (89.7% 产率) (化  
30   合物 VI) 无色液体，静置时它会结晶。

### 实施例 6: 丙烯酸四氟溴苯酯

如实施例 5 那样, 将 120g KOH、110ml 五氟溴苯 (Oakwood Products, Inc.) 和 500ml 叔丁醇混合在一起。将混合物搅拌并回流 4 小时, 随后从反应混合物中蒸去约 400ml 叔丁醇。将烧瓶冷却至室温并加入 500ml 乙腈。在冰浴中进一步冷却烧瓶并在 1 小时内滴加 100ml 丙烯酰氯。在 0℃ 将反应混合物搅拌 1 小时, 在室温搅拌 16 小时, 随后用冰水淬灭之, 用稀盐酸酸化并用二氯甲烷萃取。萃取液用碳酸氢钠饱和水溶液和蒸馏水洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤并在旋转蒸发器上浓缩。粗产物真空蒸馏 (98-102℃, 1600Pa) 后得到 177g (67% 产率) 丙烯酸五氟溴苯酯异构体的混合物无色液体。<sup>19</sup>F NMR 光谱分析表明主要异构体是丙烯酸对溴五氟苯酯 (化合物 I)。

### 实施例 7: 1-丙烯酰氧基-1-五氟苯基全氟环己烷 (化合物 XI)

在氮气气氛中, 将 60g 五氟溴苯在 200ml 干燥乙醚中的溶液加至 6.32g 镁中, 加料的速率使回流保持平稳。将反应混合物再搅拌 1 小时。一批加入全氟环己酮 (根据例如美国专利 3,321,515 的实施例 65-68 制得) (67.5g) 并将反应混合物搅拌约 16 小时。用 200ml 10% HCl 水溶液淬灭反应混合物并用 150ml 二氯甲烷萃取两次。用硫酸镁干燥二氯甲烷层, 旋转蒸发后得到油状物。真空蒸馏 (82℃, 80Pa) 后得到 74.5g 1-五氟苯基全氟环己醇 (70% 产率) 无色液体。

在氮气气氛中, 通过注射器将 4.63ml 丙烯酰氯加至 21.69g 1-五氟苯基全氟环己醇在 100ml 干燥乙醚中的冰冷溶液中, 从 CaH<sub>2</sub> 中蒸出三乙胺并通过注射器将 7.9ml (56.3mmol) 加入反应混合物中。在冰浴中将反应混合物搅拌 30 分钟并在室温搅拌约 16 小时, 随后旋转蒸发, 得到油状固体。使该油状固体通过短路径硅胶柱并用二氯甲烷作为洗脱液, 蒸发后得到油状物。真空蒸馏 (77-80℃, 67Pa) 后得到 15.2g (63% 产率) 1-丙烯酰氧基-1-五氟苯基全氟环己烷 (化合物 XI) 无色液体。

### 实施例 8: 1-丙烯酰氧基-1-(3,5-二氯-2,4,6-三氟苯基)全氟环己烷 (化合物 XIII)

在氮气气氛中, 将 29.5g 1,3,5-三氯-2,4,6-三氟苯 (Oakwood Products, Inc.) 溶解在 150ml 干燥乙醚中。在丙酮/干冰浴中将该溶液冷却至 -78℃, 随后在 2 小时内用 62.7ml 正丁基锂 (2M 己烷溶液) 处理之。在 -78℃ 持续搅拌 3 小时。用注射器加入 34.8g 全氟环己酮, 将混合物在室温搅拌 16 小时。用稀盐酸淬灭

该反应并用乙醚萃取之，萃取液用硫酸镁干燥并旋转蒸发。真空蒸馏(118-120℃，80-110Pa)后得到 37.3g 1-(3,5-二氯-2,4,6-三氟苯基)全氟环己醇(62%产率)无色液体。

在氮气气氛中，用注射器将 4.43ml 丙烯酰氯加至 20g 1-(3,5-二氯-2,4,6-三氟苯基)全氟环己醇在 150ml 干燥乙醚中的冰冷溶液中。用注射器加入 7.6ml 三乙胺(通过  $\text{CaH}_2$  新蒸馏的)，在冰浴中持续搅拌 10 分钟，随后将反应混合物再在室温搅拌 18 小时。将反应混合物过滤并且残余物用石油醚洗涤。合并滤液和洗涤液并旋转蒸发，得到的油状物真空蒸馏(112-119℃，80Pa)后得到 12g(54%产率)1-丙烯酰氧基-1-(3,5-二氯-2,4,6-三氟苯基)全氟环己烷(混合物 XIII)油，它在静置后成固体。

实施例 9：2-丙烯酰氧基-1-((2-三氟甲氧基四氟乙氧基)四氟乙氧基)-2-五氯苯基五氟丙烷(化合物 IX)

在氮气气氛中将 21.4g 六氯苯悬浮在 200ml 干燥乙醚中并将反应烧瓶在乙腈/干冰浴中冷却至 -40℃。用注射器加入 1.6M 正丁基锂的己烷溶液(47.1ml)并在 -40℃ 将反应混合物搅拌 2 小时。一批加入 35g 1-((2-三氟甲氧基四氟乙氧基)四氟乙氧基)五氟丙酮(用下面实施例 23 所述方法制得)，使反应混合物回升至室温并搅拌约 16 小时。用稀盐酸淬灭该反应并用乙醚萃取混合物。萃取液用硫酸镁干燥并旋转蒸发得到油状物。真空蒸馏(133-135℃，160Pa)后得到 10g 1-((2-三氟甲氧基四氟乙氧基)四氟乙氧基)-2-五氯苯基五氟-2-丙醇(18%产率)无色液体。

在氮气气氛中，用注射器加入 1.03ml 丙烯酰氯处理 8.12g 上述全氟醇在 100ml 干燥乙醚中的冰冷溶液。用注射器加入三乙胺(1.8ml，从  $\text{CaH}_2$  蒸馏得到)，将反应液在室温搅拌约 16 小时。将反应混合物过滤并旋转蒸发成油状固体。该油状固体用石油醚萃取，并将萃取物浓缩成粘性油。该油真空蒸馏(140-143℃，120Pa)后得到 5.5g(63%产率)2-丙烯酰氧基-1-((2-三氟甲氧基四氟乙氧基)四氟乙氧基)-2-五氯苯基五氟丙烷(化合物 IX)无色油。

实施例 10：丙烯酰氧基氯八氟二苯基醚(异构体混合物)

在 130℃ 将 4.00g 五氟苯酚、4.00g 五氟氯苯、0.12g 18-冠-6-醚、1.4g 85%KOH 粉末和 15ml 二甘醇二甲醚搅拌 18 小时。冷却的混合物用水洗涤、二氯甲烷萃取，萃取液旋转蒸发后得到 4.6g 粘性固体。通过数步冷凝真空蒸馏(85-95

℃, 33Pa)合并的残余物, 得到 23.6g 在 58-63℃熔化的固体产物。GC/MS 分析表明该固体是两种九氟氯二苯基醚异构体的混合物。

将该九氟氯二苯基醚(23.4g)与 8.4g 85% KOH 在 150ml 叔丁醇中的溶液混合, 并将混合物回流 17 小时。反应混合物用稀盐酸淬灭, 二氯甲烷萃取, 硫酸镁干燥并在旋转蒸发器中浓缩。产物真空蒸馏(35℃, 66Pa)后得到 19.6g(84%) 7 种氯

将氯羟基八氟二苯基醚的异构体混合物与 6.0ml 丙烯酰氯在 250ml 冷的二氯甲烷混合和滴加 10ml 三乙胺。将混合物搅拌 17 小时、过滤并将滤液旋转蒸发。残余物(27.1g)用乙醚萃取, 萃取液过滤并在旋转蒸发器上浓缩。在约 450cm<sup>3</sup> 的硅胶上用快速色谱法纯化该残余物, 用己烷洗脱后得到 14.8g(65%产率)无色液态的 7 种氯(丙烯酰氧基)八氟二苯基醚异构体的混合物, 该混合物通过光谱分析得到确认。

#### 15 实施例 11: 2-丙烯酰氧基-2-五氟苯基-3-(1,2,2-三氯-1,2-二氟乙氧基)五氟丙烷

在氮气气氛中将 1ml 12.9g 五氟溴苯在 20ml 乙醚中的溶液加至 1.3g 镁中制备溴化五氟苯基镁的醚溶液。此时发生放热反应, 剩余的五氟溴苯以能保持稳定回流的速率加入, 随后用 16.7g 1-(1,2,2-三氯-1,2-二氟乙氧基)全氟丙酮(84%纯度, 该丙酮如下面实施例 21 所述制得)处理之, 将混合物在室温搅拌 72 小时。用 200ml 10%的盐酸水溶液淬灭该反应并用 150ml 二氯甲烷萃取之。萃取液用硫酸镁干燥, 并通过旋转蒸发浓缩成油状。对该油进行真空蒸馏(75-80℃, 67Pa)后得到 14g 2-五氟苯基-3-(1,2,2-三氯-1,2-二氟乙氧基)五氟-2-丙醇(55%产率)无色液体。

将 12.2g 上面制得的丙醇试样在氮气气氛中溶解在 50ml 干燥乙醚中并在冰浴中冷却该溶液。用注射器加入丙烯酰氯(2.4ml)。接着用注射器加入从 CaH<sub>2</sub> 中蒸出的三乙胺(3.0g), 并在 0℃将反应混合物搅拌 30 分钟。除去冰浴再将反应混合物搅拌 2 小时。将反应混合物过滤, 用 25ml 水将滤液洗涤两次, 随后用硫酸镁干燥, 并旋转蒸发成油状固体。将该固体溶解在二氯甲烷中并通过硅胶过滤, 将滤液旋转蒸发成油。对该油进行真空蒸馏(100-105℃, 67Pa)后得到 2-丙烯酰氧基-2-五氟苯基-3-(1,2,2-三氯-1,2-二氟乙氧基)五氟丙烷(5.85g, 43%产率)无色液体。

**实施例 12: 1,2-二(丙烯酰氧基)四溴苯(化合物 XXIII)**

将四溴邻苯二酚(25g)溶解在 250ml 乙腈中, 在冰浴中将该溶液冷却至 0℃。加入三乙胺(17ml)并将混合物在 0℃搅拌 2 小时。用注射器滴加丙烯酰氯(10ml), 移去冰浴并将反应混合物搅拌 16 小时。用冰水淬灭该反应并用稀盐酸水溶液酸化之, 得到奶油色沉淀物。过滤收集该沉淀物并用水洗涤。从热的甲醇中结晶后得到 20.6g 1,2-二(丙烯酰氧基)四溴苯(66%产率)无色细针状物。该产物的熔点为 135-137℃。

**实施例 13: 制备聚合物**

为制备适用于本发明的聚合物, 在液化的单体(或单体混合物)中掺入按可聚合单体的总重量计 0.2-0.5 重量%光引发剂, 最好是  $\text{PhC(O)CH(OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (DEAP), 用注射器过滤, 去氧并在 Oriel™ 50 瓦汞弧灯或 Sylvania Blacklight 荧光灯泡 (Sylvania 350BL 灯泡, Siemens Corp./Osram Sylvania Inc., Danvers, CT) 发出的紫外光下放置 30-60 分钟。在紫外光辐照过程中或辐照后通常将试样加热至高于其玻璃化温度的温度, 以确保可接受的固化程度。可使用红外加热灯或常规烘箱进行加热。

根据本实施例制得的代表性均聚物和观察到的均聚物吸收率/cm 示于上面表 1。表 2 显示如本实施例所述制得的挑选的本发明共聚物的光吸收率数据和折射率(其单体结构如上面所示)。

表 2

| 单体 1   |       | 单体 2 |       | 共聚物<br>N(1.31) | 共聚物平均 abs/cm <sup>1</sup> |                 | 共聚物 abs/cm>0.01 <sup>2</sup> |                 |
|--------|-------|------|-------|----------------|---------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| 化合物    | 重量%   | 化合物  | 重量%   |                | 1260-<br>1360nm           | 1480-<br>1580nm | 1260-<br>1360nm              | 1480-<br>1580nm |
| I      | 44.06 | XI   | 55.74 | 1.474          | 0.0045                    | 0.018           | 1340-1360                    | 1480-1580       |
| VII    | 83.22 | X    | 16.59 | 1.447          | 0.002                     | 0.005           | 1345-1360                    | 无               |
| 实施例 10 | 45.4  | X    | 54.6  | 1.459          | 0.004                     | 0.005           | 1355-1360                    | 无               |
| 实施例 10 | 48.46 | XI   | 51.34 | 1.458          | 0.0025                    | 0.01            | 1350-1360                    | 1480-1500       |
| VI     | 31.2  | XI   | 68.8  | 1.459          | 0.006                     | 0.013           | 1345-1360                    | 1480-1580       |

<sup>1</sup> 平均 abs/cm 是在所指波长区每厘米的平均光吸收。目标值为<0.01。

<sup>2</sup> abs/cm >0.01 指吸收/cm 超过 0.01 的波长区部分。

表 2 数据表明结构完全不同的一系列共聚物可获得基本相同的折射率并在所需波长区可获得低的光吸收率。

实施例 14. 交联的共聚物

5        制得丙烯酸五氟苯酯的单体溶液，它含有不同重量百分数的三种不同的交联剂，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、1, 1, 5, 5-四氢六氟戊烷-1, 5-二醇二丙烯酸酯(HFPDDA)和四氟氢醌二丙烯酸酯(TFHQDA)，和 0.2 重量%2, 2-二乙氧基乙酰苯光引发剂。将该单体溶液置于两片聚碳酸酯剥离衬里之间，随后在加热板上将其加热至 80℃，接着用从两个置于加热板上方 7.6cm 处的 15 瓦荧光黑光灯

10 (F15T8-BLB, General Electric Co., Schenectady, NY)发出的紫外光辐照 30 分钟，由该混合物制得约 0.05mm 厚的聚合物薄膜。从各薄膜试样上割下约 25mm 见方的部分并称重。接着将该见方部分在丙烯酸五氟苯酯中浸泡 15 分钟，用异丙醇漂清用氮气流吹干 10 秒钟并称重。在丙烯酸五氟苯酯单体中浸泡增重作为聚合物薄膜的溶胀量。结果列于表 3A；各个项目均是至少两次单独测量的平均值。

15

表 3A

| 交联剂    | 交联剂用量，重量% | 平均增重% |
|--------|-----------|-------|
| TMPTA  | 5         | 55    |
| HFPDDA | 5         | 44    |
| TFHQDA | 5         | 18    |
| TMPTA  | 10        | 2     |
| HFPDDA | 10        | 10    |
| TFHQDA | 10        | 7     |

表 3 数据表明，当本发明聚合的氟化丙烯酸酯与氟化丙烯酸酯单体接触时，氟化交联剂，尤其是四氟氢醌二丙烯酸酯适用于降低其溶胀。溶胀下降相当于提

20 高聚合物的尺寸稳定性。

用相同的方式使用丙烯酸五氟苯酯和丙烯酸全氟环己酯(86/14 重量%)的混合物单独评价两种交联剂 TMPTA 和 FPEGDA。FPEGDA 是  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ，n 为 6-12，它是由二醇丙烯酸酯化制得的，所述二醇如美国专利 5, 384, 374 所述直接氟化聚乙二醇二乙酸酯(平均数均分子量约为

25 600)、甲醇醇解并用  $\text{NaBH}_4$  还原制得的。由于其大的摩尔体积，在感兴趣的红外区

FPEGDA 具有很低的光损耗。如上试验聚合物薄膜在丙烯酸五氟苯酯中的溶胀，结果列于表 3B。

表 3B

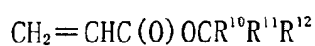
| 交联剂    | 交联剂用量，重量% | 吸收 PFPA 的重量% |
|--------|-----------|--------------|
| TMPTA  | 4         | 45           |
| FPEGDA | 5         | 79           |

#### 5 实施例 15：制备卤代丙烯酸酯及其均聚物

本发明卤代丙烯酸酯包括那些基于丙烯酰氯与 1) 全卤化的叔醇、2) 全卤化的苯酚、3) 全卤化的萘酚和 4) 全卤化苯硫酚反应制得的化合物。

通过丙烯酸与全卤化的叔醇的酯化反应形成的具有通式 XXIX 的卤代丙烯酸酯的均聚物的性能列于表 4：

10



XXIX

表 4 所述的卤代丙烯酸酯是根据实施例 2、3、7、8、9 和 11 所述的方法制得的。其结构通过光谱分析确认。

15

表 4

| 化合物  | R <sup>10</sup>                                                                    | R <sup>11</sup>                                                                 | R <sup>12</sup>                               | 均聚物               |                        |             |                             |             |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
|      |                                                                                    |                                                                                 |                                               | N <sub>1.31</sub> | 平均 abs/cm <sup>1</sup> |             | 平均 abs/cm>0.01 <sup>2</sup> |             |
|      |                                                                                    |                                                                                 |                                               |                   | 1260-1360nm            | 1480-1580nm | 1260-1360nm                 | 1480-1580nm |
| 4-1  | CF <sub>3</sub>                                                                    | CF <sub>3</sub>                                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.416             | 0.004                  | 0.009       | 1350-1360                   | 1575-1580   |
| 4-2  | CF <sub>3</sub>                                                                    | CFC1 <sub>2</sub> CFC10CF <sub>2</sub>                                          | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.441             | 0.003                  | 0.003       | 1355-1360                   | 无           |
| 4-3  | CF <sub>2</sub> Cl                                                                 | ClCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub>                              | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.426             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-4  | CF <sub>2</sub> Cl                                                                 | CF <sub>2</sub> Cl                                                              | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.459             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-5  | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>                                     | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>                                  | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.368             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-6  | CF <sub>3</sub>                                                                    | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>                                                  | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.380             | 0.003                  | 0.006       | 1357-1360                   | 无           |
| 4-7  | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - |                                                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.418             | 0.004                  | 0.002       | 1340-1360                   | 无           |
| 4-8  | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF (Cl) CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -         |                                                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | 1.430             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-9  | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - |                                                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> | 1.446             | 0.003                  | 0.003       | 1345-1360                   | 无           |
| 4-10 | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - |                                                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl              | 1.423             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-11 | CF <sub>3</sub>                                                                    | CF <sub>3</sub>                                                                 | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.530             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-12 | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - |                                                                                 | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.500             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-13 | CF <sub>3</sub>                                                                    | CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub>                                                | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.506             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-14 | CF <sub>3</sub>                                                                    | CF <sub>3</sub> O-i-C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> OCF <sub>2</sub>              | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.450             | 0.002                  | 0.004       | 1355-1360                   | 无           |
| 4-15 | CF <sub>3</sub>                                                                    | CF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.444             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-16 | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>                                     | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>                                  | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                | 1.449             | -                      | -           | -                           | -           |

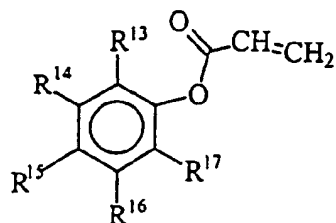
表 4 (续)

| 化合物  | R <sup>10</sup>                                                                    | R <sup>11</sup>                                                               | R <sup>12</sup>                                                                    | N <sub>1.31</sub> | 均聚物                    |             |                             |             |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
|      |                                                                                    |                                                                               |                                                                                    |                   | 平均 abs/cm <sup>1</sup> |             | 平均 abs/cm>0.01 <sup>2</sup> |             |
|      |                                                                                    |                                                                               |                                                                                    |                   | 1260-1360nm            | 1480-1580nm | 1260-1360nm                 | 1480-1580nm |
| 4-17 | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>                                     | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>                                | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                                                     | 1.420             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-18 | C <sub>4</sub> SCl <sub>3</sub>                                                    | CF <sub>2</sub> Cl                                                            | CF <sub>2</sub> Cl                                                                 | 1.525             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-19 | C <sub>4</sub> SCl <sub>3</sub>                                                    | CF <sub>3</sub>                                                               | C <sub>6</sub> F <sub>11</sub>                                                     | 1.435             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-20 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>                                                 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | 1.441             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-21 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | 1.424             | 0.006                  | 0.06        | 1350-1360                   | 1480-1580   |
| 4-22 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | CFCl <sub>2</sub> CFC10C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>                          | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | 1.450             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-23 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                                                     | 1.470             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-24 | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>                                | C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>                                                     | 1.488             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-25 | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>                                     | C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>                                | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                                                      | 1.390             | -                      | -           | -                           | -           |
| 4-26 | -CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> - |                                                                               | C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub><br>(OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) | 1.462             | -                      | -           | -                           | -           |

<sup>1</sup> 平均 abs/cm 是在所指波长区每厘米的平均光吸收。目标值为<0.01。<sup>2</sup> abs/cm >0.01 指吸收/cm 超过 0.01 的波长区部分。

表 4 和下表 5 的数据表明, 结构中选择不同的卤化基团可控制本发明均聚物的折射率。

丙烯酰氯与全卤化苯酚反应形成的具有通式 XXX 的卤化丙烯酸酯的性能列于表 5:



XXX

5

表 5 的卤化丙烯酸酯是根据实施例 4、5、6 和 10 所述的方法制得的。其结构得到光谱分析的确证。

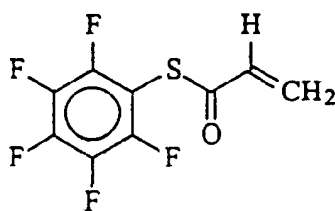
表 5

| 化合物  | R <sup>13</sup> | R <sup>14</sup> | R <sup>15</sup>                                 | R <sup>16</sup>                   | R <sup>17</sup> | 均聚物               |                        |             |                             |             |
|------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
|      |                 |                 |                                                 |                                   |                 | N <sub>1.31</sub> | 平均 abs/cm <sup>1</sup> |             | 平均 abs/cm>0.01 <sup>2</sup> |             |
|      |                 |                 |                                                 |                                   |                 |                   | 1260-1360nm            | 1480-1580nm | 1260-1360nm                 | 1480-1580nm |
| 5-1  | F               | F               | F                                               | F                                 | F               | 1.465             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-2  | F               | F               | Cl                                              | F                                 | F               | 1.500             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-3  | F               | F               | CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> S | F                                 | F               | 1.499             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-4  | F               | F               | ClC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O               | F                                 | F               | 1.503             | 0.006                  | 0.007       | 1348-1360                   | 1480-1500   |
| 5-5  | F               | F               | BrC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O               | F                                 | F               | 1.512             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-6  | F               | F               | (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub> | F                                 | F               | 1.474             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-7  | CF <sub>3</sub> | F               | F                                               | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> O   | F               | 1.465             | 0.002                  | 0.008       | 1352-1360                   | 1480-1500   |
| 5-8  | CF <sub>3</sub> | F               | F                                               | ClC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O | F               | 1.505             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-9  | F               | F               | CF <sub>3</sub>                                 | F                                 | F               | 1.444             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-10 | F               | F               | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                   | F                                 | F               | 1.477             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-11 | Cl              | F               | Cl                                              | F                                 | Cl              | 1.547             | 0.003                  | 0.005       | 1350-1360                   | 1480-1485   |
| 5-12 | Cl              | Cl              | Cl                                              | Cl                                | Cl              | 1.550             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-13 | F               | F               | CN                                              | F                                 | F               | 1.499             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-14 | F               | F               | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S                 | F                                 | F               | 1.508             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-15 | F               | F               | I                                               | F                                 | F               | 1.548             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-16 | Br              | F               | Br                                              | F                                 | F               | 1.558             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-17 | F               | F               | Br                                              | F                                 | F               | 1.515             | 0.004                  | 0.012       | 1350-1360                   | 1480-1580   |
| 5-18 | Br              | F               | F                                               | Cl                                | F               | 1.544             | -                      | -           | -                           | -           |
| 5-19 | CF <sub>3</sub> | F               | F                                               | Br                                | F               | 1.487             | -                      | -           | -                           | -           |

<sup>1</sup> 平均 abs/cm 是在所指波长区每厘米的平均光吸收。目标值为<0.01。

<sup>2</sup> abs/cm >0.01 指吸收/cm 超过 0.01 的波长区部分。

用基本与前面相同的方法通过丙烯酰氯与五氟苯硫酚反应(如实施例 1、5、6 等)制得相当于式 XXXI 的全氟硫代丙烯酸酯。



XXXI

化合物 XXXI 的熔点小于 25℃, 相应的均聚物的折射率( $n_{D,31}$ )为 1.516。

5

#### 实施例 16: 制备 1, 3, 5-三溴-2, 4-二丙烯酰氧基苯

10g 2, 4, 6-三溴-间苯二酚溶解在 150ml 乙腈中并将混合物冷却至 0℃。加入丙烯酰氯(4.7ml)并对混合物进行磁力搅拌。随后滴加三乙胺(8.0ml)并将反应物保持在 0℃。加入三乙胺后形成沉淀。加入三乙胺后将反应混合物在 0℃搅拌 10 小时并在室温搅拌 24 小时。将反应混合物过滤, 滤液旋转蒸发成淡棕色油状固体。用水洗涤该固体并用热的己烷结晶, 得到 12g(91%) 1, 3, 5-三溴-2, 4-二丙烯酰氧基苯无色晶体。

#### 实施例 17: 制备三溴 1, 2, 3-苯三酚三丙烯酸酯(化合物 XXV)

15 将 1, 2, 3-苯三酚(10g)溶解在 150ml 乙醚中, 在 2 小时内向经搅拌的溶液中滴加溴(12ml 在 50ml 二氯甲烷中的溶液)。将形成的淡红色均匀溶液搅拌 16 小时。随后将反应混合物旋转蒸发成浅红棕色的半结晶固体。将该固体溶解在 200ml 乙醚中并过滤该溶液。向滤液中加入 200ml 庚烷, 将轻微浑浊的溶液缓慢蒸发, 形成细的本白色针状三溴 1, 2, 3-苯三酚(27.7g, 96%)。

20 将 10g 三溴 1, 2, 3-苯三酚溶解在 200ml 乙腈中, 并将混合物冷却至 0℃。加入丙烯酰氯(8ml)并磁力搅拌该混合物。以滴加的方式加入三乙胺(13ml)并将反应物保持在 0℃。滴加三乙胺形成沉淀。加入三乙胺后, 将反应混合物在 0℃搅拌 1 小时, 并在室温搅拌 16 小时。将反应混合物过滤, 将滤液旋转蒸发成黄色油状物。用水洗涤该油并用热的己烷结晶, 得到 6.2g(43%) 三溴 1, 2, 3-间三苯酚  
25 三丙烯酸酯无色针状物。

### 实施例 18: 制备三溴间苯三酚三丙烯酸酯(化合物 XXIV)

将 10g 二水合间苯三酚悬浮在 150ml 二氯甲烷中, 向经搅拌的该悬浮液在 2.5 小时内滴加溴(12ml 在 50ml 二氯甲烷中的溶液)。在加入溴的过程中悬浮的间苯三酚溶解。再搅拌 2 小时后形成两相溶液。从少量的稠的暗红色水溶液上滗出浅橙色二氯甲烷上层溶液。将该二氯甲烷溶液旋转蒸发成粉红色半结晶固体。5 将该固体溶解在 50ml 丙酮中, 边搅拌边缓慢加入 500ml 庚烷, 形成三溴间苯三酚米色晶体(18.8g, 84%)。

将 10g 三溴间苯三酚溶解在 150ml 乙腈中并将混合物冷却至 0°C。加入 8ml 丙烯酰氯并磁力搅拌该混合物。随后以滴加的方式加入三乙胺(13ml)并将反应物10 保持在 0°C。滴加三乙胺形成沉淀。加入三乙胺后, 将反应混合物在 0°C 搅拌 1 小时, 并在室温搅拌 2 小时。将反应混合物导入冰水中, 形成奶油色半结晶沉淀。过滤收集该沉淀, 用水洗涤并空气干燥。该固体用热的庚烷结晶, 得到 6.1g(42%) 灰白色针状三溴间苯三酚三丙烯酸酯。

### 15 实施例 19: 使用溴化的交联剂来改进烯丙烯酸酯的折射率

将四溴邻苯二酚二丙烯酸酯(实施例 12)(1.0019g)溶解在 3.9905g 丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)(CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ)中, 形成约含 20 重量%二丙烯酸酯交联剂的溶液。将三溴间苯三酚三丙烯酸酯(实施例 18)(0.4995g)溶解在 2.0120g PEA 中形成约含 20 重量%三丙烯酸酯交联剂的溶液。向这些溶液和20 纯的 PEA 试样中加入 DEAP 光引发剂(0.2 重量%)。如上所述聚合这三种试样中的一部分并测定聚合物的折射率。在 1.31nm 聚合的 PEA 的折射率为 1.545。在 1.31nm 聚合的 PEA/20 重量%四溴邻苯二酚二丙烯酸酯的折射率为 1.561。在 1.31nm 聚合的 PEA/20 重量%三溴间苯三酚三丙烯酸酯的折射率为 1.555。使用 PEA 折射率测定值和溴化交联剂(用本领域已知方法)算得的密度值, 计算溴化交联剂制得的均聚物的折射率。用这种方法算得的在 1.31nm 聚合的四溴邻苯二酚二丙烯酸酯的折射率为 1.693, 计算的在 1.31nm 聚合的三溴间苯三酚三丙烯酸酯的折射率为 1.628。本实施例表明可使用溴化交联剂交联丙烯酸酯单体, 并且它们对提高形成的聚合物的折射率是有效的。

### 30 实施例 20: 使用溴化的交联剂改进烯丙烯酸酯的玻璃化温度( $T_g$ )

将四溴邻苯二酚二丙烯酸酯(实施例 12)(0.5084g)溶解在 4.5006g 丙烯酸异冰片酯(IBA)(San Esters Corp., NY), 形成约含 10 重量%二丙烯酸酯交联剂的

溶液。将三溴间苯三酚三丙烯酸酯(实施例 18) (0.5051g)溶解在 4.4952g IBA 中, 形成约含 10 重量%三丙烯酸酯交联剂的溶液。向这些溶液和纯 IBA 试样中加入 DEAP 光引发剂(0.2 重量%)。如上所述聚合这三个试样中的一部分并测定聚合物的  $T_g$ 。发现聚合的 IBA 的  $T_g$  为 62.5°C。共聚的 IBA 和 10 重量%四溴邻苯二酚二丙烯酸酯的  $T_g$  为 98.5°C。共聚的 IBA 与 10 重量%三溴间苯三酚三丙烯酸酯的  $T_g$  为 96°C。本实施例表明溴化交联剂可用于交联丙烯酸酯单体, 它们对提高形成的聚合物的玻璃化温度是有效的。

#### 实施例 21: 1-(1,2,2-三氯-1,2-二氟乙氧基)全氟丙酮

10 在一个一升的圆底烧瓶中将 339g 三氯乙醇、291g 环氧丙烷和 17.7g 干燥三乙胺在 23°C 搅拌 4 天, 随后用 2×400ml 盐酸水溶液和 1×400ml 氯化钠饱和水溶液洗涤。残留的有机液用 200ml 二氯甲烷稀释并用硫酸镁干燥。经过滤的溶液用稍过量的三氟乙酸酐处理, 随后除去溶剂并在 66°C 和 20Pa 蒸馏残余物, 得到相应的乙酸三氟甲酯。如前面引为参考的美国专利 5,236,919 的实施例 1 所述, 将  
15 该乙酸酯加入全氟 N-甲基吗啉(PNMM, 美国 3M 公司)中进行直接氟化。加入  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  将氟化的酯转化成相应的甲基半缩酮, 在浓硫酸中蒸馏后将该半缩酮转化成所需的相应的酮。该酮的结构得到 IR 和  $^{19}\text{F}$  NMR 光谱的确认。

#### 实施例 22: 2-丙烯酰氧基-2-五氟苯基全氟辛烷(化合物 VIII)

20 由 20.2g  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ 、4.8g Mg 和 100ml 乙醚制得氯化五氟苯基镁的醚溶液(用  $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{Br}$  引发后放热)。连接干冰冷凝器并将 41.6g 全氟辛酮(根据美国专利 5,236,919(在此引为参考)的实施例 1 所述的方法制得)直接加入该溶液中。将反应混合物搅拌过夜, 随后用稀盐酸水溶液处理并在 78°C/67Pa 蒸馏, 得到 45g 所需的 2-五氟苯基全氟-2-辛醇。在 0°C 用 5.05g 三乙胺处理 29g 该醇和 4.5ml 丙  
25 烯酰氯在 300ml 乙醚中的混合物, 边搅拌边将其温热至 23°C 过夜。反应混合物用水洗涤, 硫酸镁干燥并除去溶剂。在硅胶柱(二氯甲烷/己烷 1/3)纯化并在 85°C/1.0Pa 蒸馏后得到 21g 无色液态的丙烯酸酯, 它得到光谱分析的确认。

#### 实施例 23: 1-((2-三氟甲氧基四氟乙氧基)四氟乙氧基)五氟丙酮

30  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-CO-CF}_3$

将 300g 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(Methyl Carbitol™)、174g 环氧丙烷、17ml 新蒸馏的三乙胺和 1g Adogen™ 464 相转移催化剂的混合物密闭在玻璃反应器中,

将混合物搅拌 4 天, 随后在 55℃加热 10 小时。气相色谱法(GC)表明 77%转化成所需的产物, 留下 7.5%原料醇和 15%高级同系物。用 500ml 二氯甲烷稀释反应混合物后, 向用冰浴冷却的经搅拌的混合物中滴加 250ml 乙酰氯。用 700ml 水和 750ml 氯化钠饱和溶液洗涤有机相。旋转蒸发后, 在真空(115-135℃/120Pa)下蒸馏残余物, 得到 247g 蒸馏液, 它是 85%纯度的所需多醚乙酸酯。直接氟化该乙酸酯得到粗产物, 该产物用过量甲醇处理, 形成甲基半缩酮(CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-C(OH)(OCH<sub>3</sub>)CF<sub>3</sub>)。蒸馏分离该半缩酮(245.1g), 随后在 250ml 浓硫酸中蒸馏之。气相色谱分析表明 99-106℃的馏分(129.1g)含 91.6%所需的酮。该物质用 IR 和氟 NMR 表征。

10

实施例 24: 丙烯酸 2,2,2-三氯-1-(氯(二氟)甲基)-1-((2-氯-1,1,2,2-四氟乙氧基)(二氟)甲酯(化合物 XVII))

用 Zeifman 等在 *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim*, 2, 464-468(1992)中所述的相似方法, 在 23℃将 31.5g 氟氯酮 ClCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-CO-CF<sub>2</sub>Cl(由氯乙醇和表氯醇按  
15 实施例 23 所述方法合成)加入预先干燥并含有 32.7g 三氯乙酸在 100ml 六甲基磷酰胺中的溶液的反应容器中。将溶液温热至 60℃直至观察不到 CO<sub>2</sub>逸出, 随后在 23℃搅拌 14 小时。用 200ml 10% 盐酸溶液淬灭该混合物并将有机层萃取在 100ml 乙醚中。用 3×100ml 稀盐酸溶液洗涤乙醚萃取液, 硫酸镁干燥并旋转蒸发。残余物(42.6g)蒸馏(58-62℃/173Pa)后得到 7.7g 醇(18%)。将该物质与第二次试  
20 验得到的醇(6.3g)合并, 将合并的醇(13.1g)溶解在 50ml 二氯甲烷中, 用冰浴冷却并加入 3.8ml 丙烯酰氯。边搅拌边滴加 4.8g 干燥三乙胺并将全部混合物温热至 23℃。混合物用氯化钠饱和溶液洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 除去溶剂后用柱色谱法(硅胶, 230-400 目, 60 埃), 使用己烷: 乙酸乙酯(体积比 8: 1)纯化。分离得 13g 无色透明的丙烯酸酯。其结构得到质子和氟 NMR 及 GC/MS 确认。该无色透  
25 明的液体聚合后得到透明的固体均聚物,  $n_{D, 25} = 1.443$ 。

实施例 25: 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(三氯甲基)-1-环己醇(化合物 XVIII)

在一个装有 113ml 六甲基磷酰胺的预先干燥的反应容器中加入 30g 全氟环己  
30 酮和 31.7g 三氯乙酸溶液并搅拌之。在干冰/丙酮浴中将该混合物冷却至-10℃。在加入酮前和加料过程中观察到有稍许气体逸出。将经搅拌的乳白色反应混合物在约 0℃保持 1 小时, 随后使之温热至 23℃并持续搅拌 17 小时。透明的黄色溶

液用 150ml 10%盐酸淬灭, 随后与 400ml 乙醚一起转移至分液漏斗中。有机相依次用 4×500ml 稀盐酸和 300ml 氯化钠饱和溶液洗涤。蒸发除去溶剂。气相色谱分析表明残留物(33.7g)含有 40.8%产物, 其结构得到氟 NMR 确认。用前面所述的方法(如实施例 24)将该醇转化成相应的丙烯酸酯。

5

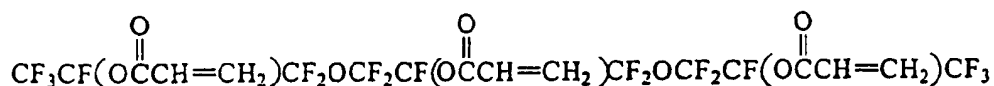
实施例 26: 2,2,2-三氯-1,1-二(2,3,4,5,6-五氟苯基)-1-乙醇和(化合物 XIX)

将 4.9g 十氟二苯甲酮和 2.7g 三氯乙酸的混合物加入 15ml 六甲基磷酰胺中。将经搅拌的反应混合物在约 0℃保持约 2 小时, 随后温热至室温并在环境温度再持续搅拌 15 小时。用气相色谱和氟 NMR 表征表明反应混合物约有 20%转化成所需的醇。用前面所述的方法(如实施例 24)可将该醇转化成相应的丙烯酸酯。

实施例 27:  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CF}_3$ (化合物 XXVII)

15 将 100g 丁二醇和 18g 新蒸馏的三乙胺溶液转移至 600ml Parr 反应器中, 随后加入 135.3g 环氧丙烷。密闭反应容器, 将溶液搅拌并加热至 50℃。在开始 35 分钟放出热量, 反应混合物被自动加热至 140℃。将反应混合物缓慢冷却至 50℃, 并在该温度总共保持 36 小时。再加入 40ml 环氧丙烷并将反应混合物再加热至 50℃, 并将其搅拌并加热 24 小时。将该反应容器中的物料与 150ml 二氯甲烷一起  
20 转移至 1000ml 的三颈圆底烧瓶中, 在冰浴的冷却下将 200ml 乙酰氯加至经搅拌的混合物中。加料后, 移去冰浴, 在 23℃将混合物搅拌 1 小时。用 400ml 水、400ml 氯化钠饱和溶液洗涤该混合物, 随后用硫酸镁干燥。蒸馏(Bp=124-145℃/160Pa)分离得到 147.7g 所需的乙酸酯。其结构得到质子 NMR 确认。如上面实施例 23 所述将该酯乙酸酯氟化、分离并转化成二酮。如美国专利 3,520,863(在此引为参考)  
25 的实施例 15 所述, 该二酮可转化成二丙烯酸酯。

实施例 28



(化合物 XXVIII)

30 在 600ml Parr 反应器中称入 150g 丙三醇。加入 250ml(208g)环氧丙烷, 随

后加入 22.7ml (16.5g) 新蒸馏的三乙胺。搅拌该溶液并在 50℃ 加热 1 小时，随后将温度升至 70℃，发生放热反应并且温度最高升至 135℃。将混合物在 70℃ 再搅拌 18 小时。将反应器冷却至 23℃ 并将过量压力释放到排风罩。气相色谱分析未观察到丙三醇三丙烯酸酯，因此将反应容器中的物料转移至带 350ml 二氯甲烷的 5 1000ml 的三颈圆底烧瓶中，向在冰浴冷却下的经搅拌的混合物中加入 360ml 乙酰氯。加料完成后，移去冰浴并将混合物在室温搅拌 1 小时。混合物用 800ml H<sub>2</sub>O、500ml 氯化钠饱和溶液洗涤，硫酸镁干燥，旋转蒸发溶剂后得到黄色残留物 (561.5g)。蒸馏 (166-188℃/160Pa) 后得到 234g 产物，发现它包括 7% 三官能化合物 (1 氧化亚丙基比 1 甘油基，1: 1 PO: Gly)、57% 所需的三官能化合物 (2: 1 10 PO: Gly) 和 29% 三官能化合物 (3: 1 PO: Gly) 和余量的高级低聚物的混合物。它们的结构得到质子 NMR 的确认。将烃乙酸酯氟化、分离、如前面实施例 23 所述转化成相应的多酮。如美国专利 3, 520, 863 实施例 15 (在此引为参考) 所述将该多酮转化成多丙烯酸酯。

#### 15 实施例 29: 4-五氟苯甲酰氧基-2, 3, 5, 6-四氟苯基丙烯酸酯

将 56.0g C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 在 300ml 1M KOtBu/tBuOH 中的混合物加热回流 1 小时，通过水洗并用二氯甲烷萃取回收有机产物。将经硫酸镁干燥的萃取液在旋转蒸发器上除去溶剂，得到 48.6g 棕黄色液体，气相色谱分析为 92% C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OtBu 和 4% 二叔丁氧基四氟苯异构体。将 42.4g 该液体与 25.0g KOH 粉末在 65ml 叔丁醇中在 60℃ 搅 20 拌 22 小时。将等分的冷却产物酸化后测得其含 40% 回收物、20% 所需的苯酚和 40% 副产品二叔丁氧基四氟苯异构体。水洗反应产物并酸化收集得到的水洗液来分离苯酚，得到 13.0g 羟基四氟苯基叔丁基醚。将上述试样用 GC/MS 和 <sup>19</sup>F NMR 分析，确定含对位异构体 (77%) 和间位异构体 (23%)。将其 11.6g 溶解在 150ml 二氯甲烷中，用冰冷却，用 8ml 三乙胺处理之，随后滴加 12.0g C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COCl 进行处理。 25 将其静置 3 天。水洗，干燥并除去溶剂，得到 21.3g 低熔点的固体五氟苯甲酰氧基四氟苯基叔丁基醚。将其与 23ml 三氟乙酸和 2ml 水混合，在蒸汽浴中温热 1.5 小时，用水淬灭并用二氯甲烷萃取，干燥并除去溶剂后得到 18.6g 棕黄色油，用 <sup>19</sup>F NMR 确认为五氟苯甲酰氧基四氟苯酚。将其溶解在 150ml 二氯甲烷中，加入 5.0ml 丙烯酰氯，冰冷的混合物用 10.0ml 三乙胺处理约 1 分钟。在 400ml 30 硅胶上色谱纯化，用己烷洗脱后得到 11.3g 浅黄色液态的丙烯酸酯。所需丙烯酸酯的结构得到光谱的确认。

实施例 30: 3,12-二丙烯酰氧基-3,12-二氢-全氟-2,13-二甲基十四烷  
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)(\text{CF}_2)_8\text{CH}(\text{OCOCH}=\text{CH}_2)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ (化合物 XXXII)

根据 Smith, Fawcett, & Coffman, JACS, 84, p4285(1962)的化学报告, 如下  
合成酮  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{CO}-(\text{CF}_2)_8-\text{CO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ : 将 50g 二酰氟  $(\text{F}-\text{CO}-(\text{CF}_2)_8-\text{CO}-\text{F})$  装入带  
5 有 0.6g 无水 KF 和 54g 无水二甘醇二甲醚的 600ml Parr 反应器中。密闭该反应  
器并用干冰冷却。向该反应器中加入 33g 六氟丙烯。在 28 小时内将反应器加热  
至 100°C。将反应器冷却并排气, 分离下层含氟化合物相(75.6g, 94%产率)并用  
氯化钠饱和溶液洗涤之。有机相用硫酸镁干燥, 过滤并蒸馏。主要馏分试样(无  
色透明的低熔点晶体)用  $^{19}\text{F}$  NMR 和 IR 确认。将 32g 该酮溶解在 150ml 无水二甘  
10 醇二甲醚中, 以 1ml 的等分加入 3.1g  $\text{NaBH}_4$  在 20ml 二甘醇二甲醚中的悬浮液。  
将混合物持续搅拌 4 小时并用水浴冷却以控制放热反应。加入 5% 盐酸使形成的  
非均匀混合物分离。分离下层相, 蒸馏残留的二甘醇二甲醚得到 28.8g (89%产率)  
黄色固体。用质子和氟 NMR 及 IR 确认该固体的结构。在氮气气氛中将 24g 固体  
溶解在 50ml 无水  $\text{CH}_3\text{CN}$  中并在 5°C 加入 6g 丙烯酰氯, 向经搅拌的溶液中滴加 6.7g  
15 三乙胺。滤去固态盐酸胺副产品并加入 100ml 二氯甲烷, 并用氯化钠饱和溶液洗  
涤有机层。随后旋转蒸发有机层的溶剂留下二丙烯酸酯粗产物。其结构用质子和  
氟 NMR 确认。

不偏离本发明范围和精神的各种变化和改进对本领域普通技术人员是显而易见的。本发明不限于所述的说明性实例。

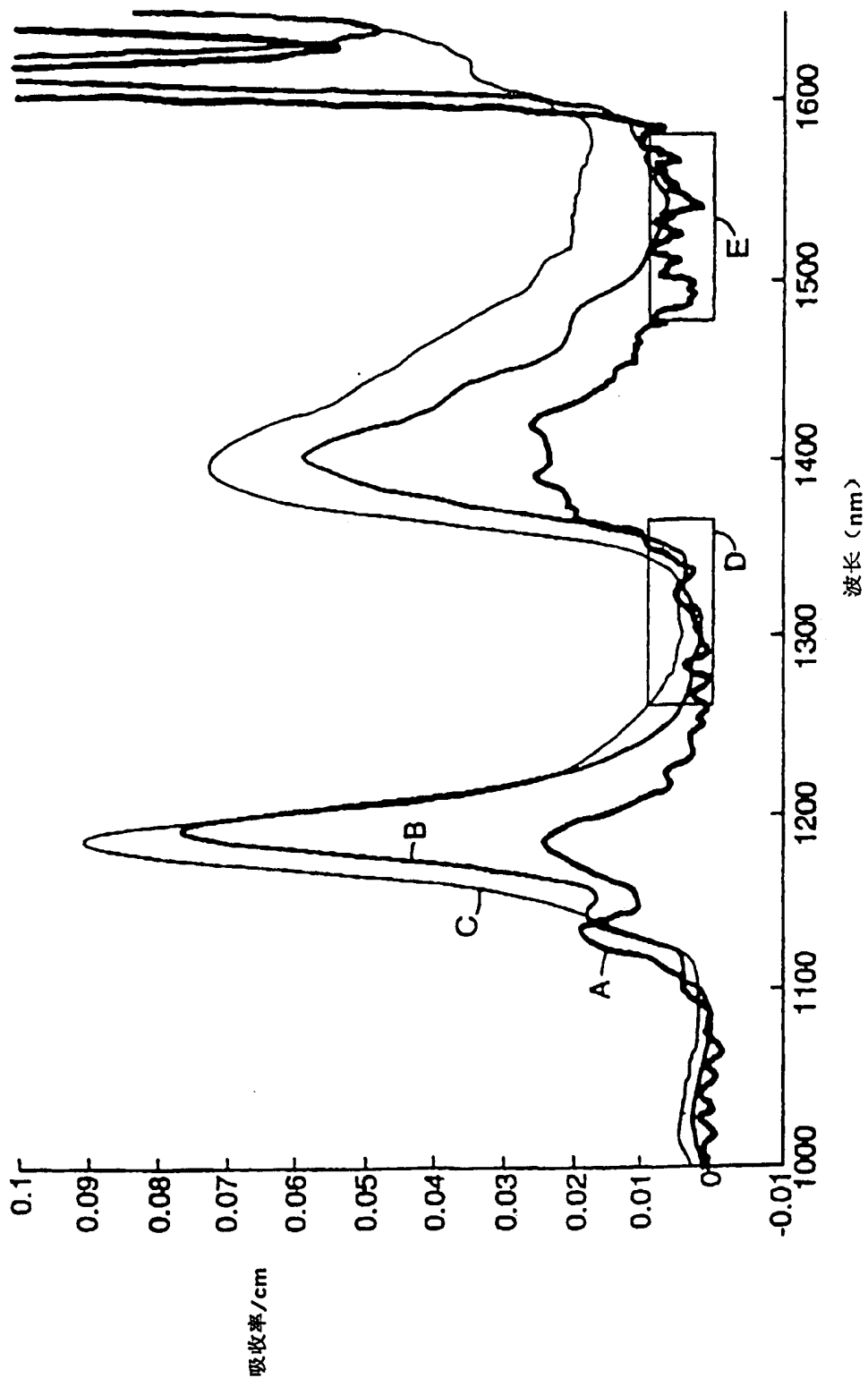


图 1