



(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 1 240 125 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 23 742.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/10942

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 92 6297.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/046107

(86) PCT-Anmeldetag: 20.04.2000

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 28.06.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.09.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 02.11.2005

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 20.04.2016

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.09.2016

(51) Int Cl.:

C07C 41/18 (2006.01)

C07C 41/24 (2006.01)

C07C 43/17 (2006.01)

C07C 43/313 (2006.01)

C07C 41/48 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

470497 22.12.1999 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

WORM, Allan, T., Saint Paul, US; MOORE, George,
G., Saint Paul, US; GUERRA, Miguel, A., Saint
Paul, US; SCHWERTFEGER, Werner, Saint Paul,
US; HINTZER, Klaus, Saint Paul, US; QUI, Zai-
Ming, Saint Paul, US; HARE, Erik, D., Saint Paul,
US

(54) Bezeichnung: Fluor enthaltende Vinyllether

Beschreibung

Gebiet:

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft perfluorierte Vinylether als wertvolle Comonomere für Fluorelastomere mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften.

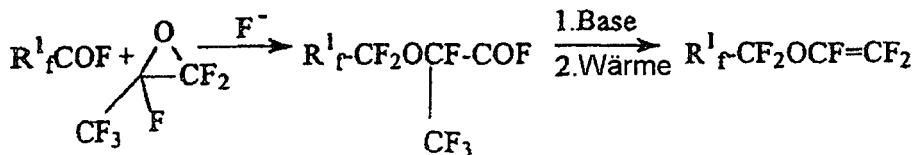
Hintergrund:

[0002] Die Vorzüge der Modifizierung von Fluorpolymeren durch Vinylether werden in verschieden Über-sichtsartikeln beschrieben. Siehe beispielsweise Modern Fluoropolymers, John Scheirs, Wiley Series in Polymer Science 1997, und andere Literatur (z. B. Emel 'yanov et al., Zh, Org. Khim. (1994) 30(8), 1266–70; Krespan, Carl G., US 4,273,728 von DuPont de Nemours).

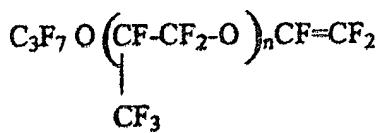
[0003] In A. E. Feiring et al., US 5,326,917 von DuPont de Nemours, werden teilfluorierte Vinylether und deren Copolymeren beschrieben. Langkettige Vinylether sorgen in Fluorelastomeren für hervorragende Tieftempera-tureigenschaften (siehe Uschold et al., US-PS 4,513,128).

[0004] Die Herstellung von Perfluor(alkylvinylethern) durch Fluorierung mit elementarem Fluor ist bekannt. Siehe Hung et al., US-PS 5,350,497. Diese Patentschrift offenbart die Fluorierung von ausgesuchten teilfluorierten (di)Chlorethylethern (mit anschließender Dehalogenierung zu dem entsprechenden Perfluor(alkylvinyle-ther)).

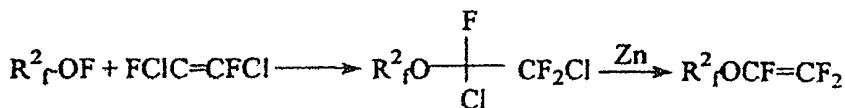
[0005] Perfluorierte langkettige Perfluorether sind schwierig herzustellen, insbesondere diejenigen Vinylether ohne Verzweigung und mehr als 3 Atomen in der Alkylgruppe. Beispielsweise werden Perfluorvinylether üblicherweise nach zwei Routen hergestellt. Siehe beispielsweise Modern Fluoropolymers, J. Scheirs, Wiley 1997 Seiten 376–378.



[0006] Die Addition von perfluorierten Säurefluoriden an Hexafluorpropylenoxid ergibt ein Säurefluorid, das in ein Salz umgewandelt und zu dem beschriebenen Perfluorvinylether pyrolysiert werden kann. Die Oligomerisation von Hexafluorpropylenoxid mit sich selbst nebst Umwandlung in ein Salz und anschließender Pyrolyse ergibt langkettige, aber verzweigte Ether.



[0007] Bei einem neueren Verfahren erfolgt die Herstellung von Perfluorvinylethern mit Perfluoralkylhypofluo-riten und Dichlordifluorethylen mit nachfolgender Dehalogenierung, beispielsweise mit Zn.



[0008] Wie bemerkt, ist es bei Anwendung dieser Verfahren schwierig, langkettige perfluorierte Ether, insbe sondere Vinylether, bereitzustellen. Eine Schwierigkeit in Dichlor-Verfahren umfaßt die Gefahren der Herstel lung und Handhabung der R^2_fOF -Spezies. Aufgrund dieser Gefahren hat diese Spezies auch eine begrenzte Verfügbarkeit. Es besteht Bedarf an einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern, insbesondere zur Herstellung von linearen perfluorierten Vinylethern.

Kurze Darstellung:

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Fluorelastomer, wie im Anspruch definiert.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff perfluoriert, daß alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt worden sind und jegliche ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Fluor gesättigt worden sind. Im Folgenden sind Verfahren zur Herstellung von Vinylethern beschrieben, die Vinylether gemäß dem Anspruch enthalten. Die Verfahren und die erhaltenen Vinylether sind nicht beansprucht.

[0011] In einer ersten Ausführungsform des zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern wie den beanspruchten geeigneten Verfahrens wird ein geeigneter Kohlenwasserstoffvorläufer (z. B. mit mindestens einer 2-Alkoxypropionat-Gruppierung, einem 2-Alkoxypropionat-Derivat oder einem 2-Alkoxypropionat-Äquivalent) bereitgestellt, der ein Kohlenwasserstoffsäurederivat umfaßt. Derartige Derivate sind beispielsweise Säurefluoride, Anhydride, Ester und dergleichen. Dieses Derivat wird dann perfluoriert, um ein entsprechendes perfluoriertes Säurederivatzwischenprodukt bereitzustellen. Das Zwischenprodukt wird dann in das entsprechende perfluorierte Säuremetallsalz umgewandelt und danach in den gewünschten Perfluorvinylether umgewandelt.

[0012] In einer zweiten Ausführungsform eines zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern wie den beanspruchten geeigneten Verfahrens wird durch Umsetzung von Hexafluorpropylenoxid mit einem Alkohol oder einer Spezies wie Natriumalkoxid ein teilfluorierter Kohlenwasserstoffvorläufer bereitgestellt. Der Vorläufer wird dann durch Ersatz jeglicher verbleibender kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome durch Fluoratome vollfluoriert, um ein perfluoriertes Säurederivatzwischenprodukt bereitzustellen. Das Zwischenprodukt wird dann in das entsprechende perfluorierte Metallsalz umgewandelt und danach in den gewünschten Perfluorvinylether umgewandelt.

[0013] In einer dritten Ausführungsform für ein zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern wie den beanspruchten geeigneten Verfahren wird durch Umsetzung eines fluorierten Olefins mit einem Alkohol ein teilfluorierter Kohlenwasserstoffvorläufer bereitgestellt, 2) der Vorläufer vollfluoriert, 3) der fluorierte Vorläufer zu einem Säurederivat hydrolysiert, 4) das Säurederivat in das entsprechende perfluorierte Säuremetallsalz umgewandelt, 5) das Salzprodukt in den entsprechenden Perfluorvinylether umgewandelt.

[0014] Bei der beanspruchten Erfindung wird ein Perfluorvinylether der Formel $R_fOCF_2OCF=CF_2$ als Comonomer verwendet, wobei R_f wie im Anspruch wiedergegeben ist.

Nähtere Beschreibung:

[0015] Die in Anspruch wiedergegebenen perfluorierten Vinylether eignen sich zur Verwendung bei der Herstellung von Fluorelastomeren, insbesondere denjenigen, die bei niedrigen Temperaturen verwendet werden. Ähnliche Elastomere sind bekannt. Siehe beispielsweise Uschold et al., US-PS 4,513,128.

[0016] Die gewählte Ausführungsform des zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern wie den beanspruchten geeigneten Verfahrens ist für die Ausübung der Erfindung nicht kritisch. Es gibt jedoch bestimmte Verfahrensschritte, die jeder der Ausführungsformen gemein sind. Das Verfahren und die damit erhaltenen perfluorierten Vinylether sind nicht beansprucht.

[0017] Die Fluorierung der Vorläufer kann entweder durch elektrochemische Fluorierung (ECF) oder Direktfluorierung (DF) bewerkstelligt werden. ECF wird in der US-PS 2,713,593 und WO 98/50603 beschrieben. DF wird in der US-PS 5,488,142 beschrieben.

[0018] Die Umwandlung des perfluorierten Vorläufers in das Metallsalz wird vorzugsweise durch Behandlung mit einer Base, z. B. Verseifung, bewerkstelligt.

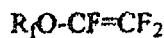
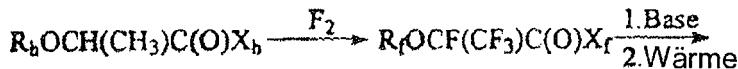
[0019] Die Umwandlung des perfluorierten Metallsalzes in den Vinylether wird vorzugsweise durch Pyrolyse bewerkstelligt. Dies geschieht in der Regel durch Trocknen des Salzes und nachfolgendes Erhitzen des Salzes auf eine Temperatur von 170°C bis 250°C mit oder ohne Gegenwart eines Lösungsmittels oder anderen Mediums.

[0020] Die folgende Erörterung behandelt im Einzelnen drei Ausführungsformen des zur Herstellung von perfluorierten Vinylethern wie den im Anspruch wiedergegebenen geeigneten Verfahrens. Sie soll den Schutzbereich der Offenbarung dieser Ausführungsformen nicht einschränken, sondern illustriert vielmehr die Vielseitigkeit des Verfahrens, das Verfahren und der damit erhaltene Vinylether sind jedoch nicht beansprucht.

[0021] In der ersten Ausführungsform eines zur Herstellung eines perflorierten Vinyllether wie den in Anspruch wiedergegebenen geeigneten Verfahrens kann der Perfluorvinylether hergestellt werden durch

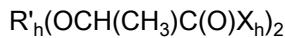
- (a) Bereitstellen eines Kohlenwasserstoffester-, -anhydrid-, -säurehalogenid- oder säurevorläufers, der mindestens eine 2-Alkoxypropionat-Gruppierung, ein 2-Alkoxypropionat-Derivat oder ein 2-Alkoxypropionat-Äquivalent umfaßt,
- (b) Fluorieren des Vorläufers, um ein perfluoriertes Säurederivatzwischenprodukt bereitzustellen,
- (c) Umwandeln des perfluorierten Zwischenprodukts in das perfluorierte Metallsalz, und
- (d) Pyrolyserien des perfluorierten Metallsalzes zu dem entsprechenden Perfluorvinylether.

[0022] Im Einzelnen kann die erste Ausführungsform durch die folgende Synthesesequenz exemplifiziert werden:



wobei R_h für eine $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ -Alkylgruppe oder aromatische Gruppe steht, die linear, verzweigt oder cyclisch sein kann und zusätzliche Etherbindungen enthalten kann. Die Gruppierung X_h ist aus der Gruppe bestehend aus R_h , Niederalkoxy (wie $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), $\text{OC(O)CH}(\text{CH}_3)\text{OR}_h$, $-\text{F}$ und $-\text{Cl}$ ausgewählt. R_f ist eine perfluorierte Version von R_h , und X_f ist eine perfluorierte Version von X_h .

[0023] In dem Fall, daß ein Divinylether gewünscht ist, kann ein Vorläufer als



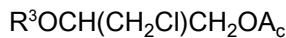
wiedergegeben werden, wobei R'_h auf ähnliche Art und Weise wie R_h oben beschrieben wird, aber zweiwertig ist. Die Gruppierungen R_h in diesem speziellen Vorläufer können gleich oder verschieden sein. Ein derartiger Divinylether ist $\text{CF}_2=\text{CFOR}'_f\text{OCF=CF}_2$, worin R'_f eine perfluorierte Version von R'_h ist.

[0024] Bei einer weiteren Möglichkeit kann die seitenständige Methylgruppe der $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$ -Gruppierung ein Chloratom enthalten. Dieses Chloratom wird im Fluorierungsschritt überleben und kann einen bestimmten reaktiven Vorteil in nachfolgenden Schritten bereitstellen.

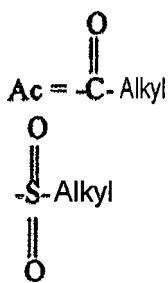
[0025] Wenn R_1 linear ist, eröffnet diese Route neue Möglichkeiten für die Synthese von langkettigem, unverzweigtem Vinyllether auf effiziente und ökonomische Art und Weise und ist nicht auf bestimmte Sequenzen in der Seitenkette beschränkt. Im Gegensatz dazu siehe beispielsweise Masahiro et al., EP 290,848, von Daikin, wo das Molekül auf eine Wiederholung der Sequenz ($-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$) beschränkt ist.

[0026] Eine alternative Route zu dem Kohlenwasserstoffvorläufer für diese Ausführungsform involviert Ester von 2-Alkoxy-1-propanol. Dieser Vorläufer weist die im Vergleich zu der ersten aufgeführten Reaktionssequenz umgekehrte Konfiguration der Estergruppierung auf, ist aber bei dem erfundungsgemäßen Verfahren funktional äquivalent zu einem 2-Alkoxypropionat. Der Vorläufer wird dann wie oben beschrieben perfluoriert. Die resultierende Spezies wird dann dissoziiert, um das Perfluor-2-alkoxypropionylfluorid herzustellen. Ab diesem Punkt verläuft die Umwandlung in den Vinyllether wie bei der ersten Reaktionssequenz durch Umwandlung des Propionylfluorids in das entsprechende perfluorierte Metallsalz und Pyrolyse des Salzes zu dem entsprechenden Perfluorvinylether.

[0027] Ein weiterer Vorläufer, der bei dieser Route verwendet werden kann, umfaßt



wobei R^3 für eine Alkylgruppe steht, die zusätzliche Etherbindungen enthalten kann, und

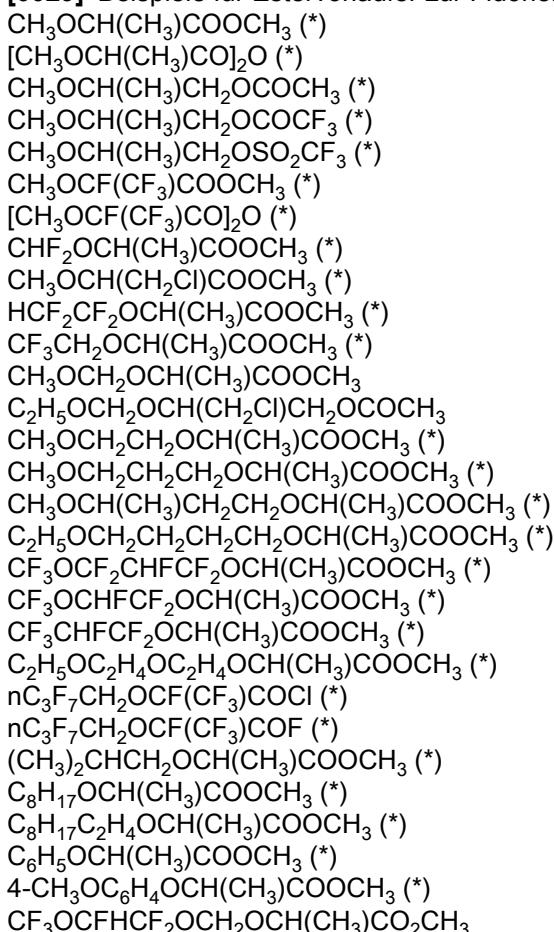


oder

wobei das Alkyl für eine C₁-C₆-Alkylgruppe steht. Vorzugsweise ist das Alkyl eine C₁-Alkylgruppe, die fluoriert sein kann. Das Chlor an der seitenständigen Methylgruppe wird ebenfalls das Fluorierungsverfahren überleben.

[0028] Die kohlenwasserstoffhaltigen Vorläufer sind entweder im Handel erhältlich oder durch gängige organische Synthese leicht herstellbar. Entsprechende langketige Polyetheralkohole können mit 2-Chlorpropionsäure gekoppelt werden, um die gewünschten Vorläufer zu erhalten, aber es kommt auch ein beliebiges anderes Verfahren in Betracht.

[0029] Beispiele für Estervorläufer zur Fluorierung sind die folgenden Vorläufer und Referenzvorläufer (*):



[0030] Die Fluorierung der Vorläufer kann durch elektrochemische Fluorierung (ECF) wie oben beschrieben erfolgen. ECF kann verfahrenstechnisch einfacher sein, da nur ein Reaktor verwendet wird. ECF neigt jedoch dazu, aufgrund von C-O und C-C Bindungsspaltungsreaktionen niedrigere Ausbeuten einiger Spezies zu ergeben.

[0031] Im Gegensatz dazu führt die gemäß den US-Patentschriften 5,476,974 oder 5,488,142 durchgeführte Direktfluorierung (OF) zu wenig oder gar keiner Umlagerung und nur geringfügigen Verlusten, die Spaltungsreaktionen zuzuschreiben sind. Somit ist trotz der Notwendigkeit sowohl eines Fluorgenerators als auch eines

Direktfluorierungsreaktors OF in den meisten Fällen wegen einer höheren Ausbeute des gewünschten Produkts bevorzugt.

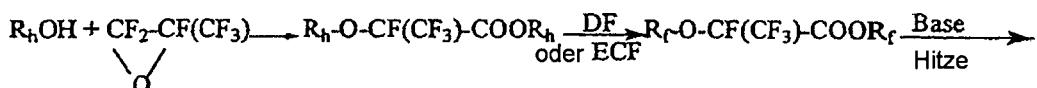
[0032] Einige teilfluorierte Vorläufer, wie 2,3,3,3-Tetrafluorpropionsäurederivate der zweiten Ausführungsform, ergeben wenig Umlagerung und weniger Spaltung bei der ECF als die unfluorinierten Vorläufer.

[0033] Die resultierenden perfluorierten Ester, Anhydride oder Säurefluoridendgruppen können mit Methanol in die entsprechenden Kohlenwasserstoffmethylester umgewandelt werden, wenn ein Trennschritt (z. B. Destillation) zur Reinigung des Reaktionsprodukts gewünscht ist. Dies dient in der Regel zur Abtrennung der perfluorierten Verbindungen von dem Reaktionsmedium. Entweder das abgetrennte Produkt oder die perfluorierten Produkte in der Reaktionsmischung werden dann mit Basen verseift, d. h. in ein Salz umgewandelt, (z. B. KOH, Na₂CO₃, NaOH), um die resultierenden Salze zu ergeben. Die Salze werden dann getrocknet und bei Temperaturen von 170°C bis 250°C mit oder ohne Lösungsmittel pyrolysiert, um den entsprechenden Perfluorvinylether zu ergeben. Der resultierende Perfluorvinylether wird vorzugsweise durch Destillation gereinigt, um die gewünschte Reinheit zu erhalten.

[0034] In einer zweiten Ausführungsform des zur Verwendung bei der Erfindung geeigneten Verfahrens wird ein teilfluorierter Kohlenwasserstoffvorläufer verwendet. Dieser Vorläufer wird durch Umsetzung von Hexafluorpropylenoxid mit einem Alkohol hergestellt (wie in D. Sianesi et al., J. Org. Chem., Band 3 (1966), S. 2312) beschrieben. Dieses Verfahren umfaßt die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines teilfluorierten Kohlenwasserstoffvorlängers durch Umsetzung von Hexafluorpropylenoxid mit einem Alkohol,
- (b) Perfluorieren des Vorlängers, beispielsweise durch elektrochemische Fluorierung oder Direktfluorierung, um ein perfluoriertes Ester- oder Säurezwischenprodukt bereitzustellen,
- (c) Umwandeln des perfluorierten Zwischenprodukts in das entsprechende Metallsalz, und
- (d) Pyrolyseren des perfluorierten Salzes bei einer zur Bereitstellung eines Perfluorvinylethers ausreichenden Temperatur.

[0035] Dieses Verfahren wird durch die folgenden Synthesesequenzen wiedergegeben:



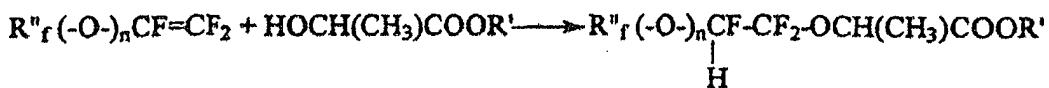
R_fO-CF=CF₂, worin R_f und R_h die oben angegebene Bedeutung besitzen.

[0036] Die Fluorierung, die Umwandlung in ein Salz und Pyrolyse zum Perfluorvinylether erfolgen auf ähnliche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform beschrieben.

[0037] In einer dritten Ausführungsform des zur Herstellung von perfluorierten Vinylthern wie den im Anspruch wiedergegebenen geeigneten Verfahrens kann ein perfluorierter Vinylther nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfaßt:

- (a) Bereitstellen eines teilfluorierten Vorlängers, der ein Reaktionsprodukt eines fluorierten Olefins und eines Milchsäureesters ist,
- (b) Perfluorieren des Vorlängers, um ein entsprechendes perfluoriertes Ester- oder Säurederivatzwischenprodukt bereitzustellen,
- (c) Umwandeln des perfluorierten Zwischenprodukts in das entsprechende Metallsalz, und
- (d) Pyrolyseren des perfluorierten Salzes zu dem entsprechenden Perfluorvinylether.

[0038] Insbesondere wird die dritte Ausführungsform des Verfahrens durch die folgenden Synthesesequenzen exemplifiziert:



wobei n = 0 oder 1 und R''_f für F oder R_f steht, wenn n gleich 0 ist, und R''_f für R_f steht, wenn n gleich 1 ist, und R' für C1- bis C6-Alkyl steht.

[0039] Bevorzugte Olefine für die Addition an den Kohlenwasserstoffester sind Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Perfluor(alkylvinyl)ether, wie Perfluor(methylvinyl)ether, Perfluor(propylvinyl)ether oder andere Per-

fluorvinylether, wie hier beschrieben. Die bevorzugten Basen zur Katalyse der Addition sind Alkalihydroxide KOH, NaOH oder NaOMe. Lösungsmittel für die Reaktion sind u. a. N,N-Dialkylcarbonsäureamide, wie diejenigen der US-PS 4,433,180 (von Werner). In dieser Ausführungsform wird die 2-Alkoxypropionat-Gruppierung durch den Kohlenwasserstoffester geliefert.

[0040] Die resultierenden teilfluorierten Vorläufer werden fluoriert, um ein perfluoriertes Säurederivatzwischenprodukt bereitzustellen. Dieser Schritt kann entweder durch ECF oder DF bewerkstelligt werden, wie oben erörtert. Die Lösungsmittel für die Direktfluorierungsausführungsformen sind perfluorierte Verbindungen und/oder Fluorchlorverbindungen z. B. Perfluormethylmorpholin, Freon-113, usw.

[0041] Das perfluorierte Zwischenprodukt wird dann in ein Metallsalz umgewandelt. Das Salz wird dann zu dem entsprechenden Perfluorvinylether pyrolysiert. Diese Schritte werden auf ähnliche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform beschrieben bewerkstelligt.

[0042] Beispiele für nach einem oder mehreren der oben beschriebenen Verfahren hergestellte perfluorierte Vinylether sind die folgenden Verbindungen und Referenzverbindungen (*):

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF=CF}_2$ (*)
und $\text{R}_f\text{OCF}_2\text{OCF=CF}_2$, einschließlich $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF=CF}_2$
und $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF=CF}_2$.

Beispiele:

Referenzbeispiel 1 – Perfluor(methoxyethyl)vinylether (nicht beansprucht)

[0043] Durch Alkylierung von Methoxyethanol (1500 g, 19,7 m) mit 2-Chlorpropionsäure (1050 g, 9,7 m) mit NaOH (790 g, 19,? m) und Tetrabutylammoniumbromid (40 g, 0,12 m) in 1,2 Liter THF wurde 2-(Methoxyethoxy)propionsäuremethylester hergestellt. Nach Entfernung des überschüssigen Ausgangsalkohols wurden Methanol (965 g, 30 m) und HCl (382 g, 10,5 m) zugegeben. Durch Destillation wurde der gewünschte Ester erhalten (832 g, 5,1 m, 53% Ausbeute), Kp. 100–120°C/15 mm (2,0 kPa), der durch H-NMR identifiziert wurde. Der Ester wurde in Perfluor-N-methylmorpholin (PMM) fluoriert, wie in der US-PS 5,488,142 beschrieben. Nach der Fluorierung wurde Methanol (850 g, 26,6 m) zugegeben, und Destillation ergab Perfluor-2-(methoxyethoxy)propionsäuremethylester (1334 g, 3,7 m, 56% Ausbeute), Kp. rn–115°C, der durch ^{19}F -NMR identifiziert wurde. Der fluorierte Ester (500 g, 1,39 m) wurde mit einer Lösung von KOH (93 g, 1,4 m) in 400 g Methanol umgesetzt, was das entsprechende Salz ergab. Das Salz wurde nach Zugabe von 21 g K_2CO_3 und 1000 g Fluorinert™ FC 71 (von 3M Co.) bei 90°C/15 mm (2,0 kPa) von Methanol und Wasser befreit. Nach Aufhebung des Vakuums wurde das Salz bei 180–220°C decarboxyliert. Der Perfluor(methoxyethyl)vinylether wurde destilliert (299 g, 1,06 m, 76% Ausbeute) Kp. 46–48°C, identifiziert durch ^{19}F -NMR.

[0044] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 unter Verwendung des aufgeführten Ausgangsstoffs hergestellte Perfluorvinylether sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die aufgelisteten Siedepunkte (Kp.) wurden bei Atmosphärendruck gemessen.

TABELLE 1

Ref. Bsp.	Ausgangsstoff	Produkt	Kp.
1	$\text{CH}_3\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-O}-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{-COOCH}_3$	$\text{CF}_3\text{-O}-(\text{CF}_2)_2\text{-O-CF=CF}_2$	48°C
2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-O}-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{-COOCH}_3$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF=CF}_2$	39°C
3	$\text{CH}_3\text{-O}-(\text{CF}_2)_3\text{-O}-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}}\text{-C(=O)-OCH}_3$	$\text{CF}_3\text{-O}-(\text{CF}_2)_3\text{-O-CF=CF}_2$	64°C

Referenzbeispiel 4 – Perfluor(methylvinyl)ether (nicht beansprucht)

[0045] Hexafluorpropylenoxid wurde bei Raumtemperatur mit Methanol umgesetzt, was in fast quantitativer Ausbeute $\text{CH}_3\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-COOCH}_3$ ergab. Dieses Produkt wurde dann in Perfluor(methylmorpholin) in einem Rohrreaktor fluoriert, wie in der US-PS 5,488,142 beschrieben. Die resultierende perfluorierte Verbindung wurde isoliert und mit Kaliumhydroxid verseift. Das resultierende Salz wurde getrocknet und bei 250°C pyrolysiert, was Perfluormethylvinylether in einer molaren Ausbeute von 60% ergab.

[0046] In Analogie zu Referenzbeispiel 4, aber unter Verwendung des aufgeföhrten Ausgangsalkohols hergestellte Vinylether sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Siedepunkte wurden bei Atmosphärendruck gemessen.

TABELLE 2

Ref. Bsp.	Ausgangsalkohol	Produkt	Kp.
4	CH_3OH	$\text{CF}_3\text{-O-CF}\approx\text{CF}_2$	-23°C
5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}\approx\text{CF}_2$	36°C
6	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}\approx\text{CF}_2$	48°C

Referenzbeispiel 7. Perfluoroctylvinylether (nicht beansprucht)

[0047] In Analogie zu Referenzbeispiel 1, wurde 1-Octanol in 2-Octyloxypropionsäuremethylester, Kp. 100–110°C/10 mm (1,3 kPa) umgewandelt, und 764,5 g (3,54 mol) davon wurden in einem 20-Liter-Reaktor nach der Verfahrensweise gemäß US-PS 5,476,974 in $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ als Lösungsmittel fluoriert. Durch Methanolyse und Destillation wurden 1143 g (54%) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$ erhalten, und Verseifung und Pyrolyse ergaben $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}=\text{CF}_2$, Kp. 136–137°C.

Referenzbeispiel 8. Perfluor-3-methoxypropylvinylether, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0048] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 wurde $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OH}$ in $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$, Kp. 123–126°C und dieses in $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$, Kp. 62–64°C, umgewandelt.

Referenzbeispiel 9. Perfluor-3-methoxybutylvinylether, $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0049] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 wurde $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ in $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$, Kp. 145–148°C, und dieses in $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}=\text{CF}_2$, Kp. 84–86°C, umgewandelt.

Referenzbeispiel 10. Perfluor-2,6-dimethylcyclohexylvinylether (nicht beansprucht)

[0050] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 wurde 2,6-Dimethylphenol in 2,6-(CF_3)₂-Cyclo-C₆F₉OCF(CF_3)COOMe, Kp. 75–80°C/3 mm (0,4 kPa) umgewandelt, und dieses wurde dann in 2,6-(CF_3)₂-Cyclo-C₆F₉OCF= CF_2 , Kp. 136–138°C umgewandelt.

Referenzbeispiel 11. Perfluorethoxyethoxyethylvinylether $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0051] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 wurde Ethoxyethoxyethanol in $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$, Kp. 170–175°C, und dieses in $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}=\text{CF}_2$, Kp. 92–95°C umgewandelt.

Referenzbeispiel 12. Perfluorpropylvinylether, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0052] In Analogie zu Referenzbeispiel 1 wurde n-Propanol in 2-Propoxypropionsäure umgewandelt. Sie lieferte nach Behandlung mit Acetylchlorid das Anhydrid ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{O}$, Kp. 118–22°C/15 mm (2,0 kPa), das nach Direktfluorierung gemäß US-PS 5,488,142 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{O}$, Kp. 186–190°C, ergab. Das Perfluoranhydrid wurde zu $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$, Kp. 118–122°C methanolysiert und in $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$, Kp. 36°C, umgewandelt.

Referenzbeispiel 13. Perfluormethylvinylether, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0053] In Analogie zu Referenzbeispiel 12 wurde 2-Methoxypropionsäure in das Anhydrid ($\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{O}$) umgewandelt. Dieses wurde zu $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$, Kp. 58–62°C, methanolysiert und dieses in $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ Kp. –23°C, umgewandelt.

Referenzbeispiel 14. Perfluormethylvinylether aus Essigsäure-2-methoxy-1-propylester (nicht beansprucht)

[0054] NaH (60% in Mineralöl, 8,0 g, 0,2 mol) wurde mit Hexan gewaschen, in THF aufgeschlämmt und unter Eiskühlung tropfenweise mit 26,4 g (0,2 mol) 1-t-Butoxy-2-propanol (Aldrich Chemical) behandelt. Die Mischung wurde 1 Stunde am Rückfluß gerührt, in Eis gekühlt und mit 19 ml (0,2 mol) Dimethylsulfat behandelt. Nach 3 h Erhitzen am Rückfluß wurde die Mischung filtriert, aufkonzentriert und bis zu einer Kopftemperatur von 85°C destilliert. Der Rückstand (23,9 g gelbe Flüssigkeit) war gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 1-t-Butoxy-2-methoxypropan mit einer Reinheit größer 90%. 10,0 g davon wurden mit 0,05 g geschmolzenem Zinkchlorid und 15 ml Dichlormethan versetzt, in Eis gekühlt und langsam mit 6,0 g Acetylchlorid behandelt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Gasentwicklung festgestellt. Die Mischung wurde bei etwa 50°C/14 torr bis zu einer Menge von 8,0 g destilliert. $^1\text{H-NMR}$ und GC/MS bestätigten Essigsäure-2-methoxy-1-propylester in einer Reinheit größer 90%, wobei die Hauptverunreinigung das von dem Nebenregioisomer 2-t-Butoxy-1-propanol (das in einer Menge von etwa 7% im Ausgangsstoff vorlag) abgeleitete Produkt war. Dieser Ester wurde direkt fluoriert, wie in der US-PS 5,488,142 beschrieben. Die resultierende Lösung enthielt gemäß $^{19}\text{F-NMR}$ -Analyse $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ in einer Ausbeute von 43%. Durch Methanolysierung wurde der gleiche Methylester wie in Referenzbeispiel 13 erhalten. Dann konnte man wie oben beschrieben in den Perfluorvinylether umwandeln.

Referenzbeispiel 15. Perfluormethylvinylether aus 2-Methoxypropionsäuremethylester (nicht beansprucht)

[0055] 2-Methoxypropionsäuremethylester (520,3 g) wurde in einer ECF-Zelle gemäß der US-PS 2,713,593 mit –40°C- und –80°C-Kühlern fluoriert. Die Ausbeute an $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ wurde auf 17% geschätzt. Dann konnte man dies wie oben beschrieben in Perfluormethylvinylether umwandeln.

Beispiel 1. Perfluorethoxymethylvinylether, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nicht beansprucht)

[0056] Durch Röhren und Erhitzen einer Mischung von 1007 g (8,5 mol) Milchsäureethylester, 2500 ml (20,2 mol) Diethoxymethan (DEM) und 5,0 g Toluolsulfonsäurehydrat unter Stickstoff und Abdestillieren einer Mischung von Ethanol und DEM wurde 2-Ethoxymethoxypropionsäureethylester hergestellt. Von Zeit zu Zeit wurde frisches DEM zugegeben. Nach 12 h wurde die Mischung gekühlt und mit sehr verdünnter NaOH gewaschen, und das Produkt wurde auf eine Menge von 1232 g (7,5 mol, 88%), Kp. 90°C/20 mm (2,7 kPa) destilliert. Dieser Ester wurde gemäß US-PS 5,488,142 direkt fluoriert, und das Produkt wurde mit Methanol behandelt, was $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOMe}$ Kp. 107–112°C, in einer Ausbeute von 30% ergab. Eine rohe Probe (2342 g, Assay 57%, Rest PMM und CF_3COOMe) wurde bei etwa 30°C zu einer gerührten Lösung von 300 g NaOH in 800 g Wasser gegeben. Nach 18 h Röhren wurde die Mischung mit 1 Liter 50%iger Schwefelsäure behandelt und die untere Phase auf eine Menge von 718 g, Kp. 60°C/1 mm (0,13 kPa) als die Carbonsäure destilliert. Eine zweite Charge von 2406 g rohem Ester ergab 896 g, und erneutes Waschen der vereinigten Destillationsrückstände mit 50%iger Schwefelsäure ergab weitere 412 g, was eine Gesamtausbeute von 2029 g der Carbonsäure ergab. 1000 g hiervon wurden 24 h in 2,5 l Aceton mit 500 g Natriumcarbonatpulver vermischt, filtriert und gestript, was $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONa}$, einen hellbraunen Feststoff, ergab. Eine Lösung von 365,8 g in 200 ml Diethylether wurde mit 250 ml Fluorinert FC-71 (3M Co.) vermischt, 20 min bei 20 mm (2,7 kPa) gestript und auf 224°C erhitzt, wobei sich flüchtiges Produkt in den trockeneisgekühlten Fallen zu sammeln begann. Es wurde noch 3 h erhitzt, die Endtemperatur betrug 245°C. Das Produkt, der entsprechende Perfluorvinylether mit einem Kp. von 46°C, wurde durch Fraktionierung gewonnen.

Beispiel 2. Perfluorethoxymethylvinylether aus Essigsäure-3-chlor-2-(ethoxymethoxy)-1-propylester (nicht beansprucht)

[0057] Eine Mischung von 10 g FeCl_3 und 276 ml Essigsäure wurde bei 5 bis 15°C (Trockeneisbad) mit 312 ml Epichlorhydrin behandelt. Das Produkt wurde mit 5,1 g NaOAc gemischt und filtriert, was 497,1 g bernsteinfarbene Flüssigkeit, ein Gemisch von $\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OAc}$ und $\text{AcOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ im Verhältnis 87-13, ergab. Eine Lösung von 304 g des obigen Gemisches und 200 g ClCH_2OEt in 600 ml Methylenechlorid wurde in Eis gekühlt und mit 260 N,N-Diisopropylethylamin versetzt. Durch Destillation wurden 257,0 g, Kp. 80°C/1,2 mm (0,17 kPa), erhalten. Die Hauptkomponenten wurden mittels GC/MS, $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ als $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OAc}$ (65%), $\text{AcOCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (18%) und Ausgangsalkohole (13%)

identifiziert. Nach Fluorierung gemäß US-PS 5,488,142 und Destillation des PMM-Lösungsmittels verblieben 184,1 g perfluorierter Ester als Rückstand. Dieser wurde gemäß US-PS 5,466,877 mit etwa 0,5 ml Pyridin behandelt, wobei sich kräftig Gas entwickelte und $C_2F_5OCF_2OCF(CF_2Cl)COF$ bildete, was auf eine Menge von 90,2 g, Kp. 85–95°C, destilliert wurde. Dieses weist gemäß ^{19}F -NMR eine Reinheit von 73% auf. Dann konnte man dieses in den Perfluorvinylether umwandeln, wie für andere 3-Chlorperfluor-(2-alkoxypropionate) in US-PS 5,449,825 beschrieben.

Referenzbeispiel 16. Perfluormethylvinylether (nicht beansprucht)

[0058] In einer Abwandlung der Verfahrensweise von J. Org. Chem. 31, 2312 (1960), wurde Hexafluorpropylenoxid (HFPO, 300 g) zu 50 g 25%igem Natriummethoxid in Methanol plus 450 g Methanol bei Raumtemperatur gegeben, was $CH_3OCF(CF_3)COOMe$, Kp. 110–118°C, ergab. Dieses wurde gemäß US-PS 5,488,142 direkt fluoriert, und das Produkt wurde zu dem gleichen Ester wie in Referenzbeispiel 11 methanolysiert. Dann konnte man diesen wie oben beschrieben in den Perfluorvinylether umwandeln.

Referenzbeispiel 17. Perfluormethylvinylether (nicht beansprucht)

[0059] $CH_3OCF(CF_3)COOMe$ aus Beispiel 15 wurde gemäß US-PS 2,713,593 in einer ECF-Zelle fluoriert, was $CF_3OCF(CF_3)COF$ in einer Ausbeute von 21% ergab. Dann konnte man dieses wie oben beschrieben in den Perfluorvinylether umwandeln.

Referenzbeispiel 18. Perfluormethylvinylether über 2-Methoxy-2,3,3,3-tetrafluorpropionsäureanhydrid (nicht beansprucht)

[0060] Das Addukt von HFPO und Methanol aus Referenzbeispiel 15 wurde zur Carbonsäure hydrolysiert und mit P_2O_5 dehydratisiert, was 2-Methoxy-2,3,3,3-tetrafluorpropionsäureanhydrid, Kp. 144–146°C, ergab. Dieses wurde gemäß US-PS 5,488,142 direkt fluoriert, was das Perfluoranhydrid, Kp. 85–88°C, ergab, dessen Methanolysen $CF_3OCF(CF_3)COOMe$, Kp. 76–78°C, ergab, welches in $CF_3-O-CF=CF_2$, Kp. –23°C, umgewandelt wurde.

Referenzbeispiel 19. Perfluorpropylvinylether (nicht beansprucht)

[0061] Hexafluorpropylen (36 g) wurde zu 20,8 g Milchsäuremethylester und etwa 0,2 g KF in 50 ml DMF bei 20–30°C gegeben. Durch Destillation wurde ein Gemisch von Estern, Kp. 64–76°C/55 mm (7,3 kPa), erhalten. Dieses wurde gemäß US-PS 2,713,593 in einer ECF-Zelle fluoriert, was in einer Ausbeute von etwa 25% ein Gemisch von $C_3F_7OCF(CF_3)COF$ und $C_3F_7OC_2F_4COF$ im Verhältnis 2:1 ergab. Dann konnte man diese wie oben beschrieben in die entsprechenden Perfluorvinylether umwandel-

Patentansprüche

1. Fluoropolymer, das durch Verwendung eines Perfluorvinylether-Comonomers der Formel $R_fOCF_2OCF=CF_2$, worin R_f für $-CF_2CF_3$ oder $-CF_3$ steht, erhältlich ist.

Es folgen keine Zeichnungen