(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 43 23 307 B4** 2012.10.31

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 43 23 307.4**
(22) Anmeldetag: **12.07.1993**
(43) Offenlegungstag: **27.01.1994**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **31.10.2012**

(51) Int Cl.: ***C08G 65/22*** (2006.01)
C07D 305/06 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

911461	**10.07.1992**	**US**
080614	**21.06.1993**	**US**

(73) Patentinhaber:
Ampac Fine Chemicals LLC, Rancho Cordova, Calif., US

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81677, München, DE

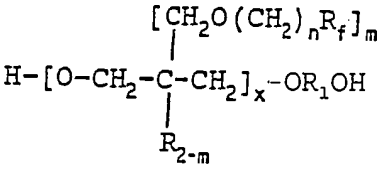
(72) Erfinder:
Malik, Aslam, Cammeron Park, Calif., US; Manser, Gerald E., El Dorado Hills, Calif., US; Archibald, Thomas G., Sacramento, Calif., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US	**4 764 586**	**A**
EP	**0 430 887**	**A2**

(54) Bezeichnung: **Herstellung und Polymerisation von Perfluoralkoxyalkylenoxiden zur Herstellung von hydrophoben Polyethern**

(57) Hauptanspruch: Präpolymer mit endständiger Hydroxylgruppe mit der folgenden Struktur:



wobei:
n gleich 1 bis 5;
m gleich 1;
R ist Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen;
R_1 ist Alkylen oder Isoalkylen mit 2 bis ungefähr 5 Kohlenstoffen; R_f ist ein lineares oder ein eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen und
x ist von 2 bis ungefähr 250.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Oxetanmonomere mit seitlicher Perfluoralkoxygruppe, auf ein Verfahren zu deren Herstellung und auf ein Verfahren zur Polymerisation und schließlich bezieht sich die Erfindung auch auf auf diese Weise hergestellte Präpolymere, die mit Hydroxygruppen enden. Die Präpolymere besitzen eine Polyetherhauptkette (backbone) und sie sind zur Herstellung von Harzen und Überzügen geeignet, die hydrophobe Eigenschaften, niedrige dielektrische Konstanten und niedrige Brechungsindices besitzen.

[0002] Zum Stand der Technik sei auf folgendes hingewiesen.

[0003] Es ist bekannt, daß Oxetan in der 3-Position mit Methylgruppen substituiert werden kann, die energetisch funktionelle Gruppen besitzen, wie beispielsweise Nitrato, Azid, Nitro und Difluoramino. Die Polymerisation dieser substituierten Oxetane in der Anwesenheit von aliphatischen Polyhydroxyverbindungen erzeugt mit hydroxyterminierte (endende) Polymere mit einer Polyetherhauptkette mit wegstehenden energetischen Gruppen. Diese Polymere können sodann mit Isocynaten ausgehärtet werden, und bilden Polymere mit hohem Molekulargewicht, die als Bindemittel in Antriebsmittelanwendungsfällen geeignet sind, wie dies in den folgenden US-Patenten beschrieben ist: 4 393 199; 4 483 978; 4 707 540 und 4 764 586. Die EP 0 430 887 A2 offenbart 3,3-Bisperfluoralkyloxetane und daraus hergestellte Polyether. US-Patent 4 764 586 beschreibt Polyether, die aus funktionalisierten Oxetanen hergestellt werden.

[0004] Es ist erwünscht, Fluor in den Polyetherpolymeren einzubauen jedoch ruft der Einbau von hohen Prozentsätzen an Fluor in einer Etherhauptkette eines Polymers thermische und chemische Instabilität hervor, was die Erzeugung eines Fluoridions oder Fluorwasserstoffs zur Folge hat. Wenn das Fluor in Polymeren eingebaut wird, die keine Etherverbindung haben, so besitzen die sich ergebenden Materialien hohe Glasübergangstemperaturen, was die Brauchbarkeit und die Anwendungsmöglichkeiten der sich ergebenden Polymere begrenzt.

Kurze Beschreibung der Erfindung

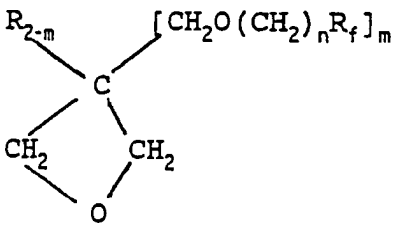
[0005] Die Erfindung sieht Oxetanmonomere vor mit Alkoxyseitenkette mit einem vollständig fluoriertem Omegakohlenstoff, und zwar vorzugsweise perfluorierter Alkoxyseitenkette; ferner sieht die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung vor und ein Verfahren zu deren Polymerisation und auch auf die sich ergebenden Präpolymere. Die Monomeren werden durch die Reaktion der entsprechenden fluorierten Alkoxide mit Arylsulfonat oder halogenierten Abkömmlingen von 3-Hydroxyalkyloxetanen hergestellt. Ein Beispiel für das letztere ist der p-Toluolsulfonatabkömmling von 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetan.

[0006] Eine hohe Ausbeute der Oxetane mit wegstehenden perfluorierten Alkoxyseitenketten wird erhalten.

[0007] Die fluorierten Alkoxyoxetanmonomere der Erfindung können ohne weiteres in Anwesenheit von Lewis-Säurekatalysatoren polymerisiert werden, um hohe Ausbeuten von hydroxyendenden Präpolymeren zu erhalten, die Molekulargewichte von 1000 bis ungefähr 30 000 besitzen und ferner eine Polyetherhauptkette aufweisen, die sich aus der Öffnung des Oxetanrings ergibt. Diese Präpolymeren sind als hydrophobe nicht anhaftende oder anklebende Überzüge und als Ausgangsmaterialien für Bindemittel für Antriebsmittel brauchbar.

Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels

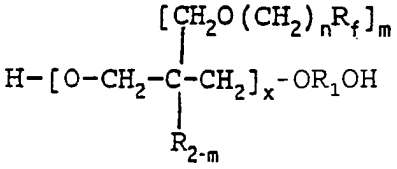
[0008] Die Erfindung umfaßt die folgenden Oxetanabkömmlinge, ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zu ihrer Polymerisation und die sich ergebenden Präpolymere:



dabei ist:
n = 1 bis 5;

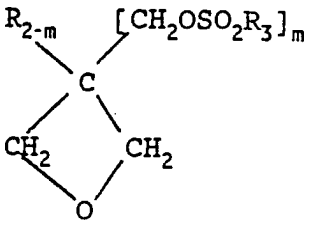
m = 1;
R ist Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen; und
R_f ist ein lineares oder eine verzweigtes ketteförmiges Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl von 1 bis 20 Kohlenstoffen, oder perfluorierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen.

[0009] Die Erfindung umfaßt auch die Polymerisation des Monomers und die sich ergebenden hydroxyendenden Präpolymeren mit der im folgenden angegebenen Struktur:



dabei ist:
n bis 5;
m 1;
R Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen;
R_1 Alkylen oder Isoalkylen mit 2 bis ungefähr 5 Kohlenstoffen;
R_f ist lineares oder eine verzweigtes kettenförmiges Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen; und
x ist 2 bis ungefähr 250.

[0010] Die Oxetanabkömmlinge werden erreicht durch die Reaktion von Arylsulfontabkömmlingen von Hydroxyalkyloxetanen mit fluorierten Alkoxiden. Die Arylsulfonatabkömmlinge der Hydroxyalkyloxetane besitzen die folgende allgemeine Formel:



dabei ist:
m = 1;
R = Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstolffen; und
R_3 = monocyclisches Aryl mit von C_6 bis C_{10} Kohlenstoff, beispielsweise Benzyl, Tolyl, Xylyl, Mesityl.

[0011] Die bevorzugten Sulfonate sind Toluolsulfonate, beispielsweise pToluolsolfonatabkömmlinge von Oxetan.

[0012] Die fluorierten Alkoxide werden durch die Reaktion von fluorierten Alkohlen mit Natriumhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylformamid, erhalten. Die fluorierten Alkohole können folgende allgemeine Formel besitzen:

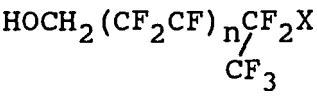
$R_f(CH_2)_nOH$

dabei ist:
n = 1 bis 5,
R_f = ist ein lineares oder ein eine verzweigte Kette besitzenden Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorierter Polyether mit von 4 bis 60 Kohlenstoffen.

[0013] Beispiele von geeigneten fluorierten Alkolen sind die folgenden: Trifluorethanol, Heptafluorbutanol, Pentadecafluoroctanol, Tridecafluoroctanol usw-. Andere brauchbare Alkohole umfassen fluorierte Alkohole mit anderen Halogenen in der Omega-Position beispielsweise Omega-haloperfluorierter Alkohole der folgenden Formeln:

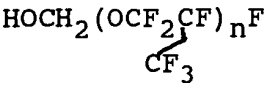
1.

$HOCH_2(CF_2)_nCF_2X$ und
2.



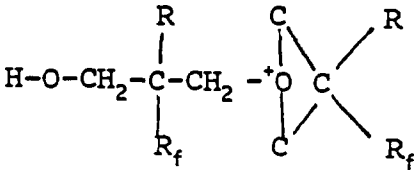
wobei:
X = Halogen, beispielsweise Brom, Jod, Chlor oder Fluor und
n = 2 bis ungefähr 20; und
3.

$HOCH_2(OCF_2CF_2)_nF$, und
4.



wobei n = 2 bis ungefähr 20 ist.

[0014] Die fluorierten Alkoxyoxetanmonomere polymerisieren ohne weiteres in Anwesenheit eines Lewis-Säurenkatalysators und einer aliphatischen Polyhydroxyverbindung als ein Polymerisationsinitiator. In Anwesenheit einer Lewis-Säure setzt der Alkohol ein Proton frei, welches die Ringöffnungspolymerisation des Oxetans initiiert, welches durch die Bildung des folgenden Zwischenproduktes fortschreitet:



[0015] Geeignete Katalysatoren sind die Lewis-Säuren, d. h. Verbindungen, die in der Lage sind, Elektronenpaar aufzunehmen, wobei Beispiele davon folgendes umfassen: Komplexe von Bortrifluorid, Phosphorpentafluorid, Antimonpentafluorid, Zinkchlorid, Aluminiumbromid usw.

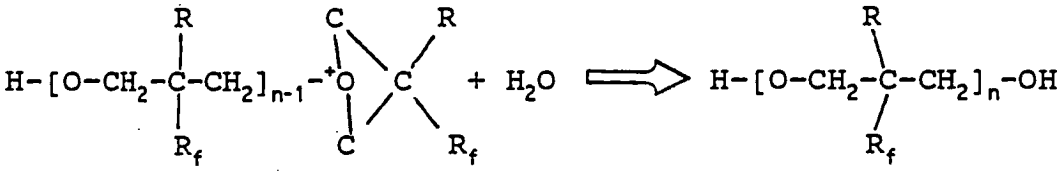
[0016] Geeignete Initiatoren oder Starter sind aliphatische Polyhydroxyverbindungen, wie beispielsweise Alkyl und Isoalkylpolyole mit von 2 bis 5 Kohlenstoffen und von 2 bis 4 Hydroxylgruppen, beispielsweise Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Propylenglykol, Isobutan-1,3-diol, Pentan-1,5-diol, Pentaerythrol usw.

[0017] Die Polymerisation wird ausgeführt in Anwesenheit eines geeigneten inerten Lösungsmittels, vorzugsweise halogeniertem C_1- bis C_5Kohlenwasserstoff, beispielsweise Methylenchlor, Methylenbromid, Ethylendichlorid, Ethylendibromid, Propylendichlorid, Freonen, fluorierte Lösungsmittel usw.

[0018] Der Katalysator und der Initiator werden vorzugsweise in dem Lösungsmittel vor der Zugabe zu dem Oxetanmonomer gemischt. Ein Beispiel einer bevorzugten Kombination aus Katalysator, Initiator und Lösungsmittel ist Bortrifluoridetherat oder Bortrifluoridtetrahydrofuranat und Butan-1,4-diol in Methylenchlorid.

[0019] Dieser Mischung wird der Monomer zugegeben und die Lösungspolymerisation wird bei Lösungskonzentrationen von 5 bis 75 Gew.% durchgeführt. Bei der Polymerisation kann die Konzentration des Katalysators und die Anteile des Initiators beispielsweise Butan-1,4-diol verändert werden um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern, wobei höhere Proportionen des Initiators ein niedriges Molekulargewicht des Präpolymerproduktes zur Folge haben. Brauchbare Proportionen des Bortrifluoridkatalysators zum Initiator können in den Bereichen liegen von ungefähr 100:1 bis ungefähr 1:2.

[0020] Die Polymerisation endet mit der Bildung des hydroxyendenden Polymers gemäß des folgenden Mechanismus:



[0021] Die Polymerisation kann eine Homopolymerisation oder eine Copolymerisation sein, in der eine Mischung von zwei oder mehr der oben genannten Oxetanmonomere der Polymerisationszone zugegeben wird. Eine besonders brauchbare Copolymerisation ist die Blockpolymerisation, in der die Comonomere sequentiell in ausgewählten Proportionen zugegeben werden, um Blockcopolymere von gesteuerten Blockgrößen und -eigenschaften zu erhalten.

[0022] Zur Herstellung der Präpolymere mit den optimalen Überzugseigenschaften sollte das Oxetanmonomer einen Substituenten in 3-Stellung besitzen, wobei die R_f-Gruppe ihren Omega-Kohlenstoff vollstänig fluoriert hat. Eine der Hauptanwendungen der erfindungsgemäßen hydroxyendenden Präpolymere ist die Entwicklung von hydrophoben nichthaftenden Überzügen. Das wichtigste Kriterium bei der Entwicklung dieser Überzüge ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie des Überzugs, was ein Maß ist für die Benetzbarkeit des Überzugs und die kritischen Eigenschaften definiert, wie beispielsweise seine Hydrophobie und Adhäsiongseigenschaften. Endständige oder abschließende Kohlenstoffe, die Wasserstoff enthalten wie beispielsweise -CF_2H oder -CFH_2 oder -CH_3 besitzen signifikant größere Oberflächenenergien (15–39 dyn/cm) als diejenigen mit vollstänig halogenierten Gruppen, beispielsweise denjenigen mit -CF_3-Gruppen, die Oberflächenenergien von ungefähr 6 dyn/cm besitzen.

[0023] Am bevorzugtesten ist der 3-Stellungssubstituent (R_f) Perfluoralkyl. Die Perfluoralkylgruppe ist eine extrem starke elektronenziehende Gruppe und ihre Anwesenheit ändert die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Oxetanmonomere. Dies beeinflußt die Leichtigkeit ihrer Polymerisation und die Funktionalität, das Molekulargewicht und die Struktur, d. h. cyclisch oder linear, des Polymers. Die brauchbarsten hydroxyendenden Präpolymere mit fluorierten Seitenketten sind diejenigen, die wohl definiert sind und die eine Funktionalität von mindetens 2 besitzen. Die Anwesenheit von nichtfunktionellen oder monofunktionellen Materialien in den Präpolymeren ergibt Überzüge mit schlechten mechanischen und Oberflächeneigenschaften.

[0024] Cyclische Gruppen hauptsächlich cyclische Tetramere und Trimere in dem Polymer sind nicht-funktionell und reduzieren die Brauchbarkeit der Präpolymeren. Andere nicht-funktionelle Gruppen können gebildet werden durch Termination von Gegenionen, wie beispielsweise Diethylether und Fluoridiontermination. Zusätzlich zur Rolle des Fluoralkylsubstituenten am Oxetan auf seine Reaktivität, andere Faktoren kontrollieren somit die Bildung von nicht- und mono-funktionellen Materialien, wie beispielsweise das Monomer/Initiatorverhältnis, das Verhältnis von Alkohol zu Lewis-Säure, die Art der Lewis-Säure, die Reaktionstemperatur, das Lösungsmittel und die Konzentration.

[0025] Bei der vorliegenden Erfindung werden mono-3-substituierte Oxetane verwendet, d. h. der Wert von ”m” in der empirischen Formel ist 1. Diese werden verwendet, da die Homopolymerisation von di-3-substituierten Oxetanmonomeren kristalline Polymere ergibt. Beispielsweise ergibt die Polymerisation von 3,3bis(Chlormethyl)oxetan ein kristallines Polymer, das in der Nachbarschaft von 220°C schmilzt.

[0026] Die hydroxyendenden Präpolymeren hergestellt aus den mono-3-substituierten Oxetanmonomeren sind amorphe, eine niedrige Viskosität besitzende Öle, die leicht zu verarbeiten sind. Die Präpolymeren sind relativ rein, wohingegen die aus di-3-substituiertem Oxetanmonomeren abgeleiteten große Mengen an nichtfunktionellem cyclischen Oligomeren enthalten. Auch können die gewünschten Oberflächeneigenschaften des Präpolymers erreicht werden mit nur einem fluorierten Substituenten in der 3-Position des Oxetanmonomers und ein zweiter fluorierter Substituent trägt in nicht signifikanter Weise zu den Oberflächeneigenschaften bei.

[0027] In den folgenden Beispielen wurde die Polymeristion mit Bortrifluoridetherat oder Bortrifluoridtetrahydrofuranat in Butan-1,4-diol ausgeführt. Der Initiator wurde aus einem Bortrifluoridetherat kommerzieller Qualität hergestellt und wurde vor dem Gebrauch destilliert. In ähnlicher Weise wurde das Butan-1,4-diol über Calciumhydrid destilliert und vor der Verwendung über einem 4 Å Molekularsieb gelagert.

[0028] Die Polymerisationen wurden in einem 100 ml Glaskolben durchgeführt, der ummantelt war und mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet war. Die NMRAnalyse der Produkte wurde an einem Bruker MSL300 Spektrometer bei 300 MHZ in Deuterochloroformlösung ausgeführt, und zwar mit Protonen und Kohlenstoffverschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan und Fluorverschiebungen relativ zu Fluortrichlormethan. Die

Infrarotanalyse erfolgt durch diffuse Reflektion an einem Nicolet SX-5 Spektrometer an KBr. Die thermische Analyse wurde an einem Dupont DSC 9100 Analysator ausgeführt. Durchschnittsmolekulargewichte wurden bestimmt unter Verwendung eines Waters Gelpermeations-Chromatographen ausgerüstet mit vier Kolonnen (100 Å, 500 Å, 10^3 Å und 10^4 Å), einem Differentialbrechungsindexdetektor und einem Data Module 730.

Beispiel 1

Herstellung von 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)3-Methyloxetan

[0029] Eine Dispersion von 50 Gew.% (2,8 g, 58,3 mMol) Natriumhydrid in Mineralöl wurden zweimal mit Hexanen gewaschen und in 35 ml Dimethylformamid suspendiert. Sodann wurden 5,2 g (52 mMol) von Trifluorethanol zugegeben und die Mischung wurde 45 Minuten lang gerührt. Eine Lösung von 10,0 g (39 mMol) von 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetan-p-toluolsulfonat in 15 ml Dimethylformamid wurden zugegeben und die Mischung wurde auf 75–85°C 20 Stunden lang erhitzt, als die ^{1}H NMR-Analyse eine Aliquotprobe zeigte, daß das Ausgangssulfonat verbraucht war.

[0030] Die Mischung wurde in 100 ml Eiswasser gegossen und extrahiert mit 2 Volumen an Methylenchlorid. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, zweimal mit 2 Gew.% wäßriger Salzsäure, Salzbrühe, getrocknet über Magnesiumsulfat und verdampft, um 6,5 g an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben, das weniger als 1 Gew.% Dimethylformamid enthielt. Die Ausbeute dieses Produktes betrug 90%. Das Öl wurde bei 30°C und 0,2 ml Quecksilberdruck destilliert, um 4,3 g analytisch reines Produkt zu ergeben, was einer 60% Ausbeute entspricht. Die Analysen des Produkts waren wie folgt: IR (KBr) 2960-2880q, 1360-1080, 990. 840 cm^{-1}; ^{1}H NMR 1,33 (s, 2H), 3,86 (q, J = 8,8 Hz, 2H), 4,35 (d, J = 5,6 Hz, 2H), 4,51 (d, J = 5,6 Hz 2H); ^{13}C NMR 20,72, 39,74, 68,38 (q, J = 40 Hz), 77,63, 79, 41, 124 (q, J = 272 Hz). Die berechnete Elementaranalyse für $C_7H_{11}F_3$ ist: C = 45,65; H = 6,02; F = 30.95. Die experimentelle Analyse ergab: C = 45,28; H = 5,83; F = 30,59.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von 3,3-bis-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-oxetan

[0031] Eine 50 Gew.% Dispersion von Natriumhydrid in 18,4 g (0,383 Mol) von Mineralöl wurde zweimal mit Hexanen gewaschen und wurde in 200 ml Diemethylformamid suspendiert. Sodann wurden 38,3 g (0,383 Mol) Trifluorethanol tropfenweise über 45 Minuten zugegeben, wobei sich Wasserstoffgas entwickelte. Die Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt und eine Lösung von 30,0 g (0,073 Mol) an 3,3-bis(Hydroxymethyl) oxetan-di-p-toluolsulfonat in 50 ml Dimethylformamid wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde auf 75°C 64 Stunden lang erhitzt, bis die ^{1}H NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß das Ausgangssulfonat konsumiert war.

[0032] Die Mischung wurde in Wasser gegossen und mit 2 Volumen Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden gewaschen mit Salzlösung, 2 Gew.% wäßriger Salzsäure, Wasser, und über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft, um 17,5 g an 3,3-bis(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)oxetan als ein Öl zu ergeben, welches weniger als 1 Gew.% Dimethylformamid enthält. Das Öl wurde durch Kolben-zu-Kolbendestillation bei 42–48°C und 10,1 ml Quecksilberdruck gereinigt, um 15,6 g analytisch reinen Ether zu ergeben, was eine Ausbeute von 79% entspricht. Die Analysen des Produkts sind die folgenden: IR (KBr) 2960-2880, 1360-1080, 995, 840 cm^{-1}; ^{1}H NMR 3,87, (s, 4H), 3,87 (q, J = 8,8 Hz, 4H), 4,46 (s, 4H); ^{13}C NMR 43, 69, 68,62, (q, J = 35 Hz), 73,15, 75,59. 123,87 (q, J = 275 Hz); ^{19}F-74,6 (s). Die berechnete Elementenanalyse für $C_9H_{12}F_60_3$ ist folgende: C = 38,31; H = 4,29; und F = 40,40. Die experimentelle Analyse ergab: C = 38, 30; H = 4,30; und F = 40,19.

Beispiel 3

Herstellung von 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan

[0033] Ein 50 gew.%ige Dispersion aus Natriumhydrid 6,1 g (127 mMol) in Mineralöl wurde zweimal mit Hexan gewaschen und wurde in 60 ml Dimethylformamid suspendiert. So dann wurden 24,0 g (120 mMol) von 2,2,3, 3,4,4,4,-Heptafluorbutan-1-ol hinzugegeben und die Mischung wurde 45 Minuten lang gerührt. Ein Lösungsmittel von 25,0 g (97,5 mMol) an 3-Hydroxymethyl-p-toluolsulfonat in 15 ml Dimethylformamid wurde hinzugegeben und die Mischung wurde bei 75–85°C 30 Stunden lang erwärmt, bis die ^{1}H NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß das Ausgangssulfonat verbraucht war.

[0034] Die Mischung wurde in 100 ml Eis/Wasser gegossen und mit zwei Volumina an Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, zweimal mit einer 2 Gew.% wäßrigen Salzsäure, mit Salzlösung und über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft, um 27, 5 g an 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxyethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben. Das Öl wurde destilliert, und zwar bei 33°C und 0,2 ml Quecksilberdruck, um 12,2 g analytisch reinen Äthers zu ergeben, was einer Ausbeute von 44% entspricht. Die experimentellen Analysenwerte waren die folgenden: IR (KBr) 2960-2880, 1280-10380, 995, 840 cm^{-1}; ^{1}H NMR 1,31, (s, 3H), 3,67 (s, 2H), 3,99 (t, J = 13,3 Hz, 2H), 4,34 (d. J = 5,7 2H); 4,50 (5,7 Hz, 2H); ^{13}C NMR 20,242 (q, J = 125 Hz), 39,627 (s) 67,778 (3 × 3, J = 145,1 Hz, J = 26,1 Hz) 77,730. (t. J = 142 Hz) 79,110 (t, J = 150 Hz), 108,72 (3 × 4, J = 264 Hz, J = 36 Hz), 114,7 (3 × 3, J = 256 Hz, J = 30 Hz), 117,58 (4 × 3, J = 286,9 Hz, J = 33,7 Hz;) ^{1}F –81,4, –120,6, –128,1. Die berechnete Elementaranalyse für $C_9H_{11}F_7O_2$ ist C = 38,04: H = 3,90; F = 46,80. Die experimentelle Analyse ergab: C = 38,03; H = 3,65 und F = 46,59.

Beispiel 4

Polymerisation von 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)3-Methyloxetan

[0035] Eine Lösung von 34,3 mg (0,38 mMol) an Butan-1,4-diol und 109,7 mg (0,77 mMol) an Bortrifluoridetherat in 4 g Methylenchlorid wurden bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang gerührt, und zwar in einem Trockenpolymrisationskolben. Die Lösung wurde bei 1,5°C gekühlt und eine Lösung aus 1,20 g (6,52 mMol) an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan in 1,3 g Methylenchlorid wurde zugegeben. Die sich ergebende Lösung wurde 5 Stunden lang bei 1–2°C gerührt, bis welcher Zeit die ^{1}H NMR-Analyse eines Aliquots anzeigte, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war. Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen und ferner mit 2 Gew. % wäßriger Salzsäure und es erfolgte eine Verdampfung, um 1,053 g an Poly-3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan als ein Öl zu ergeben, was eine Ausbeute von 88% entspricht. Die Polymeranalysen waren die folgenden: DSC Tg –45°C, Zersetzungstemperatur war größer als 200°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 7376, Mw 7951, Polydispersität 1,08, inhärente Viskosität 0,008; Molekulargewicht durch ^{1}H NMR 6300; ^{1}H NMR 0,95 (s, 3H), 3,26 (m, 4H), 3,52 (2, 2H) 3,84 (q. 2H); ^{13}C NMR 17,57, 42,09, 69,30 (q, J = 33 Hz), 74,42, 75,90, 125,18 (q, J = 280 Hz).

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von Poly-bis-[3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)oxetan]

[0036] Eine Lösung von 33,9 mg (0,378 mMol) an Butan-1,4-diol und 106,3 mg (0,75 mMol) an Bortrifluoridetherat in 3,8 g Methylenchlorid wurden bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang unter Stickstoff in einen Trockenpolymerisationskolben gerührt. Die Lösung wurde auf 1,5°C abgekühlt und eine Lösung von 1,88 g (6,67 mMol) an bis-[3-2,2,2-Trifluroethoxymethyl)]oxetan in 2,3 g Methylenchlorid wurde zugegeben. Die sich ergebende Lösung wurde 16 Stunden lang bei 1–2°C gerührt, zu welcher Zeit dann ^{1}H NMR-Analyse eines Aliquots anzeigte, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war.

[0037] Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht gewaschen mit Salzlösung, 2% wäßriger Salzsäure unter Verdampfung, ergab 1,62 g an Polybis-[3-(2,2,2-trifluorethoxymethyl)oxetan], was eine Ausbeute von 85% entspricht. Das Vor- oder Präpolymer war ein wachsiger Feststoff. Die Polymeranalyse ergab folgendes: DSC Tg 54,88°C, mp 80,96°C (26,35 Joules/g), Zersetzungstemperatur war größer als 210°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 5321, Mw 7804, Polydispersität 1,47, inhärente Viskosität 0,008; ^{1}H NMR 1,60 (m), 2,46 (s), 3,36 (s, 4H), 3,58 (s, 4H), 3,79 (q, 4H); ^{13}C NMR 45,49, 68,25 (q. J = 33 Hz), 69,20; 70,97, 123,81 (q, J = 280 Hz).

Beispiel 6

Herstellung von Poly-3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan

[0038] Eine Lösung von 34,7 mg (0,38 mMol) an Butan-1,4-diol und 109,7 mg (0,77 mMol) aus Bortrifluoridetherat in 3,4 g Methylenchlorid wurde bei Umgebungstemperatur 15 Minuten lang unter Stickstoff in einem Trockenpolymerisationskolben gerührt. Die Lösung wurde auf 1,5°C abgekühlt und eine Lösung von 2,00 g (7,08 mMol) an 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan in 3,3 g Methylenchlorid wurde hinzugegeben. Die sich ergebende Lösung wurd 4 Stunden lang bei 1,2°C gerührt; zu dieser Zeit dann zeigte die ^{1}H NMR-Analyse eines Aliquots, daß das Ausgangsoxetan verbraucht war.

[0039] Die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen, ferner mit 2% wäßriger Salzsäure und verdampft, um 1,65 g Poly-3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl)-3-methyloxetan zu ergeben, was eine Ausbeute von 83% entspricht. Das Präpolymer war ein Öl und hatte die folgenden Analysewerte: GPC (THF) Molekulargewicht Mn 4066, Mw 5439, Polydispersität 1,34, inhärente Viskosität 0,054. Dieses Öl wurde mit Methanol extrahiert und getrocknet, um 1,46 g Polymer zu ergeben, was eine Ausbeute von 72% entspricht und die folgenden Analysenwerte geigten: DSC Tg –45°C; GPC (THF) Molekulargewicht Mn 4417, Mw 5658, Polydispersität 1,2, inhärente Viskosität 0,056. Molekulargewicht ^{1}H MMR 8718, ^{1}H NMR 0,93 (s, 3H), 3,20 (m, 4H), 3,48 (s, 2H), 3,92 (q, J = 13,6 Hz, 2H); ^{13}C MMR 16,14, 40,57, 67,37 (t, J = Hz), 72,89, 74,76.

Beispiel 7

Herstellung von 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan

[0040] Eine Dispersion von 50 Gew.% Natriumhydrid (4,0 g, 83 mMol) in Mineralöl wurde mit Hexanen gewaschen und in 200 ml Dimethylformamid suspendiert. Eine Lösung von 30 g 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctan-1-ol (75 mMol) in 50 ml Dimethylformamid wurde über eine Zeitperiode von 3 Stunden hinzugegeben und die sich ergebende Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt. Als nächstes wurde eine Lösung aus 9,3 g (77 mMol) an 3-Chlormethyl-3-methyloxetan in 20 ml Dimethylformamid zugegeben und die sich ergebende Mischung wurde auf 75°C 16 Stunden lang erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam in 1 Liter aus Eis/Wasser gegossen und mit zwei Volumina an Freon 113 extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, einmal mit 2 Gew.% wäßriger Salzsäure und einmal mit Salzlösung, worauf dann die Trocknung über Magnesiumsulfat erfolgt, das Filtern und die Verdampfung um 32 g eines Rohprodukts zu ergeben. Das Rohprodukt wurde unter vermindertem Druck destilliert und ergab 26,5 m (73%) von analytisch reinen 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctoxymethyl)-3-methyloxetan, ein Öl mit einem Siedepunkt bei 68 bis 70°C/1,6 mm Hg. Die experimentellen Analysenwerte waren die folgenden: ^{1}H NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 4,49 und 4,37 (AB, J = 5, 5 Hz, 4H), 4,00 (Triplet, J = 13,2 Hz, 2H), 3,70 (Singlet, 2H), und 1,32 (Singlet, 2H); ^{13}C NMR δ 21,02, 40,33, 68,77 (Triplet, J = 146,2 Hz), 78,60 und 79,87; ^{19}F NMR δ –81,3 (3F), –119,99 (2F), –122,6 (2F), –123,3 (2F), –123,5 (2F) –123,9 (2F) und –126,8 (2F). Die Elementaranalyse ergab folgendes: Berechnet für $C_{13}H_{11}F_{15}O_2$: C 32,2; H 2,3; F 58,9. Gefunden wurde: C 32,2; H 2,2; F 58,3.

Beispiel 8

Herstellung von 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan

[0041] In einer Art und Weise ähnlich wie dies oben beschrieben wurde, wurden 12,0 g an 3-Brommethyl-3-methyloxetan (73 mMol) zur Reaktion gebracht mit 26,5 g an 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctan-1-ol (72,7 mMol) in 300 ml Dimethylformamid in Anwesenheit von 3,9 g einer 50 Gew.% Disperson von Natriumhydrid (81 mMol) in Mineralöl bei 85°C für 24 Stunden um 21,5 g (70% Ausbeute) an 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-ethyloxetan zu ergeben; ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 66–68°C/2–2,5 mm Hg; ^{1}H NMR ($CDCL_3$) δ 4,50 und 4,36 (AB, J = 5,5 Hz, 4H), 3,78 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,53 (s, 2H) 2,42, (Triplet von Triplets, J = 6,6 und 18 Hz, 2H), und 1,31 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 79,89, 63,31, 39, 9, 31,64 (t), und 21,1 (Signale infolge von Fluor führenden Kohlenstoffen sind nicht eingeschlossen in Folge der komplizierten Aufspaltungsgsmuster und Überlappung der Signale); ^{19}F NMR δ –81,4 (3F), –113,8 (2F), –118,2 (2F) –122,3 (2F), –123,3 (2F), –124,1 (2F) und 126,7 (2F). Die Elementaranalyse ergab: berechnet für $C_{13}H_{13}F_{13}O_2$: C 34,8; H 2,9, F 55,1. Gefunden: C 35,1; H 3,0; F 54,7.

Beispiel 9

Reinigung kommerziell verfügbarer Fluoralkohole

[0042] Zonyl Ba-L ist eine enge Verteilung aufweisende Oligomere Mischung aus Fluoralkoholen, die von der Firma Dupont Chemicals in Pilotanlagenmengen erhältlich ist. Zonyl BA-L ist eine gelbe Flüssigkeit, die nach GLC eine Mischung aus folgenden Oligomeren ist: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctan-1-ol (C8, 60%) ; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecan-1-ol) C10, 26%); 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10, 11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecanol (C12, 6%) und verschiedene nicht-identifizierte hochsiedende Verbindungen (8%). Zonyl BA-L wurde mit gleichen Volumina an 10 gew.%igem wäßrigen Natriumthiosulfat, 10 gew.%igem wäßrigen Natriumhydrogencarbonat (zur Entfernung von HF), Wasser und Salzslösung gewa-

schen, getrocknet und gefiltert und schließlich unter vermindertem Druck (3 mm Hg) bei 50–100°C destilliert, um eine Mischung von 69% C8, 26% C10 und 5% C12 in 83% Ausbeute zu ergeben.

Beispiel 10

Herstellung einer Mischung aus 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl-, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluordecyloxymethyl- und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecyloxymethyl-3-methyloxetan

[0043] In einer Art und Weise ähnlich, wie dies oben beschrieben wurde, wurde eine Mischung aus 69% C8, 26% C10 und 5% C12 Fluoralkoholen (51,6 g, 129 mMol) mit 27 g 3-Jodmethyl-3-methyloxetan (127 mMol) in 500 ml Dimethylformamid bei 85°C 18 Stunden lang zur Reaktion gebracht, um 60 g eines Rohproduktes zu ergeben. Das Rohprodukt wurde fraktionell destilliert, und zwar durch eine 6" Vigreux-Kolonne, die folgenden Anteile oder Fraktionen zu ergeben: Fraktion Nr. 1 (4,8 g) wurde zwischen 25°C und 45°C bei 3,5–2,9 mm Hg erhalten und war eine Mischung aus nicht-reagierten Fluoralkoholen. Fraktion Nr. 2 (2, 8 g) wurde bei 45–71°C/0,7–3,0 mm Hg erhalten und war eine Mischung aus nicht-reagiertem Fluoralkoholen und fluorinierten Oxetanmonomeren. Die letzte Fraktion (49 g, 80%), die bei 70–85°C/0,7–0, mm Hg siedet, war eine Mischung aus 73% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl-3-methyloxetan (C8-Oxetan), 24% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecyloxymethyl-3-methyloxetan (C10-Oxetan) und 3% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecyl-oxymethyl-3-methyloxetan (C12-Oxetan) ein farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 70–85°C/7–0,9 mm Hg; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4,50 und 4,35 (AB J = 5,9 Hz, 4H) 3,78 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,53 (s, 2H), 2,42 (tt, J = 6,6 und 17,6 Hz, 2H) und 1,31 (s, 3H); ^{13}C NMR δ 21,3, 31,86 (t, J = 130, 1 Hz), 40,2, 63,6, 76,8 und 80,2 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor führen, sind nicht eingeschlossen infolge der komplexen Aufspaltungsmuster und Überlappung der Signale); ^{19}F NMR δ –81,5, –113,8, –122,3, –123,3, –124,1, –124,5, –125,8 und –126,7.

Beispiel 11 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von 3,3bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan

[0044] In einer ähnlichen Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden 155 g 3,3-bis(Chlormethyl)oxetan (1 Mol) zur Reaktion gebracht mit 402 g 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutan-1-ol (2,01 Mol) in 2 Litern Dimethylformamid in Anwesenheit von 100 g einer 50 Gew.% Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (2,3 Mol) bei 85°C, und zwar für 16 Stunden um 340 g (70% Ausbeute) an 3,3,-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyloxetan zu ergeben, eine klare farblose Flüssigkeit. Die G1C-Analyse zeigte, daß die Reinheit dieses Materials oberhalb 99% liegt, und zwar mit einem Siedepunkt von 70–72°C/1,0 bis 1,3 mm Hg; ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 4,44 (s, 4H), 3,97 (t, J = 13,2 Hz, 4H), 3,86 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 43,9, 68,1, (t), 73,5, und 75,6 (Signale für Kohlenstoff, die Fluor führen, sind nicht eingeschlossen, und zwar infolge der komplizierten Aufspaltungsmuster und Überlappung von Signalen); ^{19}F NMR δ –81,6 (3F), –121,0 (2F) und –128,3 (2F). Die Elementaranalyse war wie folgt. Berechnet für $C_{13}H_{12}F_{14}O$: ergab sich C 32,4; H 2,5; gefunden wurde C 32,3; H 2,3.

Beispiel 12 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)oxetan

[0045] In ähnlicher Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden 15,5 g 3,3-bis-(Chlormethyl)oxetan (0,1 Mol) zur Reaktion gebracht mit 84 g 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctan-1-ol (0,21 Mol) in 300 ml Diemethylformamid in Anwesenheit von 10,0 g einer 50 gew.%igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (0,23 Mol) bei 85°C, und zwar über 32 Stunden hinweg, um 58 g (66% Ausbeute) an 3,3,-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptadecafluoroctyloxymethyl)oxetan eine klare farblose Flüssigkeit zu ergeben. Eine analytische Probe wurde durch Chromatographie des Produktes an einer Silicaumgelsäule hergestellt, und zwar unter Verwendung von Methylenchlorid als ein Verdünnungsmittel. Der Siedepunkt der Flüssigkeit betrug 130–35°C/1,0–1,2 mm Hg. Die Analysewerte waren die folgenden: ^{1}H NMR ($CDCL_3$) δ 4,44 (s, 4H) 3,96 (t, J = 13,4 Hz, 4H), 3,88 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 44,2, 68,7 (t) 73,9 und 76,5 (Signale von Kohlenstoffen, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt, und zwar infolge der komplexen Aufspaltungsmustern und Überlappung von Signalen): ^{19}F NMR δ –81,5 (6F), –119,7, (4F), –121,5 (4F), –122,6 (8F), –123,3 (4F) und –126,8 (4F). Die Elementaranalyse hat folgende: berechnet für $C^{21}H_{12}F_{30}O_3$: C 28,6; H 1,4; F 64,6, Gefunden wurde: C 28,2; H 1,5.

Beispiel 13

Copolymerisation von 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl) -3-methyloxetan mit 3-(2,2,2,-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan

[0046] Ein 1 Liter einen runden Boden besitzender Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgestattet, sowie mit Stickstoffeinlaß- und Auslaßrohren, einen Rückflußkühler und einen Thermometer und einem Konstant-Tropftrichter. Die Vorrichtung wurde mit einem Heißluftföhn getrocknet und unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich mit einer Mischung aus 0,914 g an Trimethylolpropan (6,52 mMol) 3,1 g Bortrifluoridtetrahydrofuranat (22 mMol) 160 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan und 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid beschickt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt auf 10°C abgekühlt, und sodann tropfenweise mit einer Lösung von 106 g an 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan (576 mMol) und 94 g 3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroctyloxymethyl)-3methyloxetan (195,2 mMol) in 40 ml an 1,1,2-Trichlortrifluorethan behandelt. Ein leicht exothermer Zustand wurde bei der Zugabe des Monomers beobachtet. Die Reaktionstemperatur wurde auf 18°C gehalten, und zwar während der gesamten Zugabe und der Fortschritt der Reaktion wurde durch NMR-Analyse überwacht. Sodann wurde die Mischung bei 18°C zwei Stunden lang gerührt und sodann bei 25°C 4 Stunden lang, zu welcher Zeit die NMr-Analyse eines Aliquots anzeigte, daß 98% der Oxetanmonomere verbraucht waren. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Methylenchlorid und 50 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan verdünnt und mit 50 ml Wasser abgekühlt. Die organische Schicht wurde getrennt mit zwei gleichen Volumina an Wasser gewaschen und tropfenweise einem 10 fachen Überschuß an Methanol bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das ausgeschiedene Öl wurde getrennt und wieder aufgelöst, und zwar in einer 50:50 Mischung von Methylenchlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan und in einen 500 ml Rundkolben gegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck verdampft und das sich ergebende Öl wurde getrocknet, und zwar bei 85°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg, um 170 g eines klaren farblosen viskosen Öls zu ergeben, was einer 85%igen Ausbeute entspricht. Die NMR-Analysen dieses Materials zeigten, daß es ein Zufallscopolymer war, und zwar der oben genannten beiden Monomere in einem 74:26-Verhältnis. Die Polymeranalysen zeigten folgendes: DSC, T = –40°C; GPC (THF, Polystyrolstandard) durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts war 6,178, Gewichtsmittel (Molekulargewicht) betrug 7, 286, Polydispersität war 1,18; durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts durch ^{1}H NMR betrug 7, 040; Funktionalität war 3; inhärente Viskosität war 0,065; ^{1}H NMR ($CDCL_3$) δ 0,94 (s, $-CH_3$), 3,23 (m, Hauptkette $-CH_2$'S), 3,47 (s, $-CH_2O$), 3,75 (q, J = 8,6 Hz, $-CH_2CF_3$) und 3,85 (t, J = 13,5 Hz, $-CH_2C_3F_7$); ^{1}H NMR ($CDCL_3$/Trifluoressigsäureanhydrid) δ 1,00 (s, $-CH_3$), 3,37 (m, Hauptkette $-CH_2$'s), 3,49 (s, $-CH_2O$), 3,78 (q, J = 8,6 Hz, $-CH_23CF_3$), 3,96 (t, J = 13,5 Hz, $-CH_2C_3F_7$), und 4,30 (s, CH_2OCOCF_3); ^{13}C NMR ($CDCL_3$) δ 17,1, 41,2, 41,3, 68,5 (t), 68,9 (q), 73,7, 75,3 und 75.5.

[0047] In einer Art und Weise, wie dies oben beschrieben wurde, wurden auch Zufallscopolymere der obigen Monomere in den Verhältnissen 50:50, 33:67, 25:75 und 10:90 Verhältnissen hergestellt. Diese Copolymeren waren klare, farblose Öle, die in einer Lösungsmittelmischung von Methylenchlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan löslich waren.

Beispiel 14

Copolymerisation von 3-(2,2,2Trifluorethoxymethyl)-3-methyloxetan mit 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptaflurbutoxymethyl)-3-methyloxetan

[0048] In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 7 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 35 g 3-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)3-methyloxetan (190 mMol) und 183 g 3-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl) -3-methyloxetan (644 mMol) in 50 ml 1,2-Trichlortrifluorethan einer Mischung zugegeben aus 0,390 g 1,4-Butandiol (4,33 mMol), 1,55 g Bortrifluoridtetrahydrofuranat (11,1 mMol) und 100 ml Methylenchlorid bei 18°C. Die Mischung wurde bei 18°C drei Stunden lang gerührt, mit Wasser abgekühlt und in Methanol ausgefällt oder ausgeschieden, um nach dem Trocknen 85°C/2 mm Hg für 16 Stunden 186 g eines klaren, farblosen Öls zu ergeben, was einer Ausbeute von 85% entspricht. Die NMR-Analyse zeigte, daß dieses Material ein 22:78 Zufallcopolymer der beiden oben genannten Monomere war.

[0049] Die Polymeranalysedaten waren die folgenden: DSC, T_g = –42°C; GPC (THF, Polystyrolstandard), durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts war 15 660; Gewichtsmittel (Molekulargewicht) war 30 640; Polydispersität war 1,96; durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts bei ^{1}H NMR betrug 18 400; Funktionalität war 2; inhärente Viskosität war 0,071; ^{1}H NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 0,91, (s, CH_3), 3,22 (m, Hauptkette $-CH_2$'S), 3,44 (s, $-CH_2O$), 3,79 (q, J = 8,8 Hz, $-CH_2CF_3$) und 3,86 (t, J = 13,5 Hz, $-CH_2C_3F_7$); ^{1}H NMR $CDCL_3$/Freon 113/Trifluoressigsäureanhydrid) δ 0,95 (s, $-CH_3$), 3,23 (m, Hauptkette $-CH_2$'S), 3,46 (s,

-CH_2O), 3,77, (q, J = 8,6 Hz, CH_2CF_3), 3,87 (t, J = 13,5 Hz, -$CH_2C_3F_7$), und 4,31 (s, CH_2OCOCF_3); ^{13}C NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 17,3, 41,6, 41,8, 68,6 (t). 69.3 (q), 74,2, 75,6 und 75,9 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt).

[0050] In einer ähnlichen Weise wurden auch Zufallscopolymere der oben genannten Monomeren in 50:50 und 75:25 Verhältnissen hergestellt. Die Copolymeren waren klare, farblose Öle, die in Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113) löslich waren.

Beispiel 15

Polymerisation von 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan

[0051] In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung von 10 g 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl)-3-methyloxetan (22,3 mMol) in 3 ml Freon 113 tropfenweise in einer Mischung aus 109 mg Bortrifluoridtetrahydrofuranat (0,78 mMol) und 35 mg 1,4-Butandiol (0,39 mMol) in Methylenchlorid bei 10°C zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, mit Wasser abgekühlt und in Methanol ausgeschieden oder ausgefällt, um nach dem Trocknen bei 80°C/2 mm Hg für 16 Stunden 8,3 g Poly-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroctyloxymethyl)-3methyloxetan ein klares farbloses Öl zu ergeben. Die Polymeranalysen waren wie folgt: inhärente Viskosität (THF/30°C) betrug 0,067 dL/g: GPC: M_n = 6,620, Polydispersität = 1,24; DSC; Tg = –38°C; ^1H NMR ($CDCL^3$/Freon 113) δ 3,67 (t, 5, 9 Hz, 2H), 3,31 (s, 2H), 3,21 (m, 4H), 2,35 (m, 2H), und 0,93 (s, 3H); ^1H NMR ($CDCL_3$/Freon 113) δ 0,95 (s, 3H), 2,37 (br t; J = 18,3 Hz, 2H), 3,25 (m, 4H), 3,35 (s, 2H) 3,71 (t, 6,0 Hz, 2H) und 4,30 (AB, -CH_2OCOCF_3); durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts, basierend auf ^1H NMR betrug 4,756; ^{13}C NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 17,35, 31,75 (t), 41,5, 63,4, 74,1 und 74,3.

Beispiel 16

Copolymerisation einer Mischung A aus
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyloxymethyl-,
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecyloxymethyl-, und
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecyloxymethyl-3-mythyloxetan

[0052] In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 30 g C8-(73%), C10-(24%) und C12-(3%)Oktanmonomeren (62 mMol) in 10 ml Freon 113 tropfenweise einer Mischung aus 300 mg Bortrifluoridtetrahydrofuranat (2,14 mMol) und 95 g 1,4-Butandiol (1,05 mMol) in 30 ml Methylenchlorid bei 10°C zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt, mit Wasser abgekühlt und in Methanol ausgefällt, um nach dem Trocknen bei 80°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg 24 g des im Titel genannten Copolymers zu ergeben, was eine Ausbeute von 80% entspricht. Das Copolymer war ein farbloses, viskoses Öl. Die Analyse des Copolymers war die folgende: inhärente Viskosität = 0,075 dL/g; GPC: M_n = 6,639, M_w = 9,368, Polydipersität = 1,41; ^1H NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 0,95 (s, 3H), 2,37 (br t, J = 18,3 Hz, 2H), 3,25 (m, 4H), 3,35 (s, 2H), 3,71 (t 6,0 Hz, 2H) und 4,30 (AB, -CH_2OCOCF_3); durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts, basierend auf ^1H NMR betrug 5,021; ^{13}C NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 17,35, 31,75 (t), 41,1, 41,5, 63,4, 74,1 und 74,3.

Beispiel 17 (nicht erfindungsgemäß)

Polymerisation von 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan

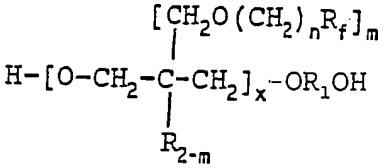
[0053] In einer Art und Weise, wie dies oben in Beispiel 13 beschrieben wurde, wurde eine Lösung aus 252 g 3,3-bis(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutoxymethyl)oxetan (523 mMol) in 75 ml Freon 113 einer Mischung zugegeben aus 1,05 Bortrifluoridtetrahydrofuranat (7,5 mMol) und 0,265 g 1,4-Butandiol (2,93 mMol) in 178 ml Mwthylenchlorid bei 10°C. Die Mischung wude bei Raumtemperatur 48 Stunden lang gerührt, zu welcher Zeit die NMR-Analyse eines Aliquots zeigte, daß 96% Umsetzung eingetreten waren. Die Reaktion wurde mit Wasser abgekühlt und das Polymer wurde in Methanol ausgefällt, um nach Trocknen bei 80°C/2 mm Hg über 16 Stunden hinweg 211 g Poly-3,3-bis-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutoxymethyl)oxetan, ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 84% zu ergeben. Die GPC-Analyse dieses Öls zeigte, daß es sich um eine Mischung handelt, die aus 68% linearen und 32% cyclischen Materialien. Das cyclische Produkt wurde getrennt und als das cyclische Tetramer identifiziert, ein weißes wachsiges Festmaterial mit einem Schmelzpunkt von 80°C; ^1H NMR δ 3,87 (t, J = 13,5 Hz, 4H), 3,54 (s, 4H)) und 3,32 (S 4H) (keine Endgruppen wurden beobachtet bei Zugabe

von Trifluoressigsäureanhydrid); ^{13}C NMR δ 71,2, 68,6, 68,4 (t) und 46,2 (Signale infolge von Kohlenstoffen, die Fluor tragen, sind nicht umfaßt).

[0054] Das obige Öl wurde weiter gereinigt, und zwar zuerst durch Auflösen des Materials in Methylenchlorid/Freon 113 (75:25 Mischung), Ausfällen des Polymers in ein Methanol mit 10fachem Überschuß, Rühren des ausgefällten Öls mit Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur über 2 Tage hinweg und schließlich Trennen und Trocknen der nicht löslichen Fraktion bei 85°C und 2 mm Hg über 16 Stunden hinweg. Dies ergab 128 g eines klaren, viskosen Öls entsprechend einer 51% Gesamtausbeute. Durch GPC-Analyse wurde bestimmt, daß das Öl eine Mischung ist aus 91% linearem Polymer und 9% cyclischen Tetramer. Die Polymeranalysen waren wie folgt: DSC, TG 43°C; gpc: M_n = 5,526, M_w = 7,336, PD = 1,32; ^1H NMR ($CDCl_3$/Freon 113/TFAA) δ 3,39 (s, 4H), 3,59 (s, 4H), 3,87 (t, J = 13,5 Hz, 4H) und 4,40 (s, $-CH_2OCOCF_3$); durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts basierend auf ^1H NMR = 5,200; ^{13}C NMR ($CDCl_3$/Freon 113) δ 46,4, 68,5 (t), 70,1 und 72,1 (Signale für Kohlenstoffe, die Fluor tragen, sind nicht mitumfaßt).

Patentansprüche

1. Präpolymer mit endständiger Hydroxylgruppe mit der folgenden Struktur:



wobei:
n gleich 1 bis 5;
m gleich 1;
R ist Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen;
R_1 ist Alkylen oder Isoalkylen mit 2 bis ungefähr 5 Kohlenstoffen; R_f ist ein lineares oder ein eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen oder oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen und
x ist von 2 bis ungefähr 250.

2. Präpolymer nach Anspruch 1, wobei n gleich 1 ist.

3. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Trifluromethyl ist.

4. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

5. Präpolymer nach Anspruch 2, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

6. Präpolymer nach Anspruch 1, wobei n gleich 2 ist.

7. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.

8. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei R_f Heptadecafluoroctyl ist.

9. Präpolymer nach Anspruch 6, wobei Rf Henicosafluordecyl ist.

10. Präpolymer mit endständigen Hydroxylgruppen, einem Molekulargewicht von 1000 bis ungefähr 30 000 und einer Polymerhauptkette, die sich ergibt aus der Öffnung des Oxetanrings von Oxetanmonomeren substituiert an der dritten Kohlenstoffposition mit einer perfluorinierten Alkoxidgruppe der folgenden Formel:

$CH_2O(CH_2)_nR_f$

wobei:
n 1 oder 2 ist; und
R_f ein lineares oder eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl ist, und zwar von 1 bis 20 Kohlenstoffen, oder oxaperfluorinierter Polyether von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen ist.

11. Präpolymer nach Anspruch 10, wobei n gleich 2 ist.

12. Präpolymer nach Anspruch 11, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.

13. Präpolymer nach Anspruch 11, wobei R_f Heptadecafluoroctyl ist.

14. Präpolymer nach Anspruch 13, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.

15. Präpolymer nach Anspruch 11 wobei R_f Henicosafluordecyl ist.

16. Präpolymer nach Anspruch 15, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.

17. Präpolymer nach Anspruch 10, wobei n gleich 1 ist.

18. Präpolymer nach Anspruch 17, wobei R_f Trifluormethyl ist.

19. Präpolymer nach Anspruch 18, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomeren mit unterschiedlichen R_f Gruppen.

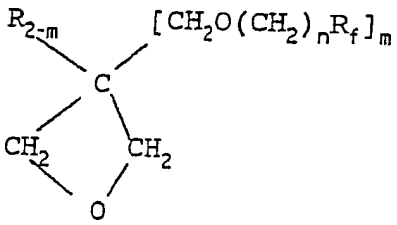
20. Präpolymer nach Anspruch 17, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

21. Präpolymer nach Anspruch 20, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomeren mit unterschiedlichen R_f Gruppen.

22. Präpolymer nach Anspruch 17, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

23. Präpolymer nach Anspruch 20, wobei die Polymerhauptkette ein Copolymer ist aus zwei oder drei Oxetanmonomer mit unterschiedlichen R_f Gruppen.

24. Perfluoriniertes Alkoxyoxetanmonomer mit der folgenden Formel:



wobei
n gleich 1 bis 5 ist;
m gleich 1 ist;
R Wasserstoff oder Alkyl ist mit von 1 bis 4 Kohenstoffen; und
R_f ein lineares oder ein eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoralkyl, Isoalkyl, Halogenalkyl, Halogenisoalkyl ist, und zwar mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen, oder oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffen ist.

25. Monomer nach Anspruch 24, wobei R_f Perfluoralkyl ist.

26. Monomer nach Anspruch 25, wobei R_f Trifluormethyl ist.

27. Monomer nach Anspruch 25, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

28. Monomer nach Anspruch 25, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

29. Monomer nach Anspruch 25, wobei n gleich 1 ist.

30. Monomer nach Anspruch 29, wobei R_f Trifluormethyl ist.

31. Monomer nach Anspruch 29, wobei R_f Heptafluorpropyl ist.

32. Monomer nach Anspruch 29, wobei R_f Pentadecafluorheptyl ist.

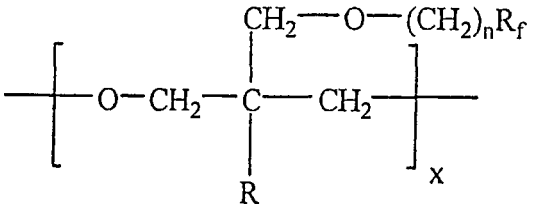
33. Monomer nach Anspruch 25, wobei n gleich 2 ist.

34. Monomer nach Anspruch 33, wobei R_f Tridecafluorhexyl ist.

35. Monomer nach Anspruch 33, wobei R_f Heptadecafluoroctyl ist.

36. Monomer nach Anspruch 33, wobei R_f Henicosafluordecyl ist.

37. Präpolymer mit mindestens zwei endständigen Hydroxylgruppen, umfassend eine monomere Wiederholungseinheit, dargestellt durch die Formel:



wobei:
n 1 bis 5 ist;
R Wasserstoff oder Alkyl mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen ist;
R_f ein lineares oder ein eine verzweigte Kette aufweisendes Perfluoroalkyl oder Isoalkyl mit 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatomen oder oxaperfluorinierter Polyether mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffatomen ist; und
x 2 bis ungefähr 250 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen