



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 229 T2 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 976 706 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 229.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 114 822.2

(96) Europäischer Anmeldetag: 29.07.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.02.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C07C 43/16

C08F 214/18, C08F 216/14

(30) Unionspriorität:

MI981792 31.07.1998 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(72) Erfinder:

Navarrini, Walter, Boffalora Ticino, Milano, IT;
Russo, Antonio, Milano, IT

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

(54) Bezeichnung: Hydrofluoroalkylvinylether sowie deren Herstellungsverfahren

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkylvinylether, die eine hohe Reaktivität in Polymerisationsverfahren mit vollständig oder teilweise fluorierten, ethylenisch ungesättigten Monomeren zeigen.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Hydrofluoralkylvinylether, die TFE-Polymeren ergeben, die thermisch stabiler sind als die bekannten Hydrofluoralkylvinylether, bei denen die Wasserstoffatome gleich sind. Ferner sind die Fluoralkylvinylether der Erfindung in Vergleich mit bekannten Verfahren mit hohen Ausbeuten durch ein industriell einfacheres Verfahren erhältlich, da es sehr milde Reaktionsbedingungen erfordert.

[0003] Es ist bekannt, dass teilweise oder vollständig fluorierte Fluoralkylvinylether verwendet werden, um thermoplastische oder elastomere fluorierte Polymere zu erhalten, deren wirtschaftliche Bedeutung auf ihrer einzigartigen Eigenschaftskombination beruht, darunter der hohen thermischen und chemischen Stabilität.

[0004] Es ist bekannt, dass einige Fluorpolymere, wie z.B. Polytetrafluorethylen, schwer verarbeitbar sind, da sie eine sehr hohe Schmelzviskosität aufweisen. In der Technik wird die Tetrafluorethylen (TFE)-Polymer-Verarbeitbarkeit durch TFE-Copolymerisation mit anderen ethylenisch ungesättigten Molekülen, wie z.B. (Per)fluorvinylethern, verbessert.

[0005] Die vollständig fluorierten Vinylether zeigen eine geringe Reaktivität im Polymerisationsverfahren. In diesen Verfahren ist es notwendig, den nicht umgesetzten Vinylether zurückzugewinnen, was die Kosten des Polymererzeugnisses erhöht.

[0006] Die Syntheseverfahren, die zur Erlangung der Hydrofluoralkylvinylether verwendet werden, sind nicht zufriedenstellend, da sie eine wasserfreie Reaktionsumgebung, hohe TFE-Drücke und hohe Reaktionstemperaturen um etwa 80 bis 100°C erfordern.

[0007] Das GB-Patent 812116 betrifft Hydrofluorvinylether mit der Formel $\text{CF}_2=\text{CF-O-R}^T$, worin R^T Alkyl oder ein fluoriertes Alkyl ist, deren Synthese und Polymerisation. Diese Vinylether besitzen eine hohe Reaktivität und sie copolymerisieren leicht. Das Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Vinylether wird durch Umsetzung eines Alkoholats $\text{R}^T\text{-CH}_2\text{-O}^-$ mit TFE durchgeführt, was Ausbeuten von etwa 40% ergibt, es erfordert aber ziemlich drastische Reaktionsbedingungen: hohe Wasserfreiheit, hohe TFE-Drücke ($p > 20$ atm) und hohe Reaktionstemperaturen im Bereich von 85 bis 90°C.

[0008] Das EP-Patent 338755 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perfluorierten Copolymeren, umfassend 99,5 Mol-% bis 50 Mol-% TFE und 0,5 Mol-% bis 50 Mol-% eines Hydrovinylethers der Formel $\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{C}_n\text{-F}_p\text{X}'_m\text{H}_{(2n'+1-p-m)}$ ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}$, n' ist eine ganze Zahl umfassend 0, p liegt im Bereich von 0 bis $(2n' + 1)$, $m = 0, 1$, $p + m \leq 1n' + 1$). Die Copolymeren, die durch Reaktion der beiden Monomere erhalten werden, sind fluoriert mit elementarem Fluor, wodurch stabilere Polymere erhalten werden. Bei den Copolymeren, die durch TFE und $\text{CF}_2=\text{CF-O-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$ gebildet werden, beträgt die thermische Zersetzungstemperatur des nicht fluorierten Polymers 380°C, wenn der molare Prozentanteil von Fluorvinylether 5,8% beträgt, und sie ist 330°C, wenn der molare Prozentanteil 25% ist. Die thermische Zersetzungstemperaturen der entsprechenden fluorierten Polymere sind um 60°C bzw. 80°C höher. Dieses Patent zeigt, dass die thermische Stabilität dieser Copolymeren von der Vinylethermenge abhängt und dass die Stabilität sich mit steigendem molarem Prozentgehalt verringert.

[0009] In der Patentanmeldung WO 96/41823 werden elastomere Polymere beschrieben, die durch TFE-Copolymerisation mit Hydrovinylethern der Formel $\text{CF}_2=\text{CF-O-R}_B$, worin R_B eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe ist, beschrieben. Die thermische Stabilität der entsprechenden Polymere mit TFE ähnelt der der nicht fluorierten Copolymeren von EP 338755.

[0010] Es bestand das Bedürfnis nach der Verfügbarkeit von Hydrofluorvinylethern, die es gestatten, Polymere mit einer verbesserten thermischen Stabilität zu erhalten.

[0011] Es bestand das Bedürfnis nach der Verfügbarkeit eines einfacheren Verfahrens unter Einsatz milderer Reaktionsbedingungen und mit hohen Ausbeuten bezüglich denen des Standes der Technik, um Hydrofluorvinylether zu erhalten.

[0012] Es ist nun überraschenderweise und unerwarteterweise festgestellt worden, dass es möglich ist, diese Anforderungen mit neuen Hydrofluorvinylethern zu erfüllen, die TFE-Polymeren mit einer verbesserten thermi-

schen Stabilität im Vergleich mit den Hydrofluorvinylethern des Standes des Technik ergeben (siehe z.B. EP 338755 und Tabelle 1).

[0013] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist Hydro-2,2-difluoralkylvinylether mit der Formel



worin R_A ein Alkylrest ist, enthaltend Fluor, gegebenenfalls enthaltend Halogene wie Cl, Br, I; Wasserstoff, wobei R_A ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Fluoralkylgruppe;
- einer gesättigten oder ungesättigten, fluorierten, cyclischen $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Gruppe; worin gegebenenfalls 1 bis 2 Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome unter Bildung von Etherbindungen substituiert sein können;
- einer linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ -Fluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere, Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält.

[0014] Vorzugsweise hat der R_A -Rest die folgenden Bedeutungen:

–



worin R_C ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ -Fluoralkylgruppe;
- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ -Fluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält;

–



worin R_o ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Perfluoralkylgruppe;
- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ -Perfluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält.

[0015] R_A enthält gegebenenfalls stabile funktionelle Gruppen bei den Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Vinylether (I), z.B. CN, COOR', CON(R')₂, SO₂OR', worin R' lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl ist.

[0016] Die Hydrofluoralkylvinylether der Erfindung ermöglichen bei gleichem prozentualen Gewichtsgehalt des enthaltenen Wasserstoffs den Erhalt von Polymeren mit einer höheren thermischen Stabilität als die der Polymere der Hydrofluoralkylvinylether des Standes der Technik. Siehe Tabelle 1 für die TFE-Polymeren.

[0017] Die Hydrofluoralkylvinylether der Erfindung zeigen in der Polymerisation eine höhere Reaktivität als die Perfluorvinylether nach dem Stand der Technik. Siehe die Beispiele.

[0018] Polymere und Copolymeren können durch Copolymerisieren von vollständig oder teilweise fluorierten und nicht fluorierten Comonomeren mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigkeit mit Hydrofluoralkylvinylethern der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

[0019] Von den einsetzbaren Comonomeren können die folgenden aufgeführt werden:

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Perfluorolefine, wie Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropen (HFP), Hexafluorisobuten;
- hydrierte $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Fluorolefine, wie Vinylfluorid (VF), Trifluorethylen, Perfluoralkylethylen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_f$, worin R_f ein $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Perfluoralkyl ist;
- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefine, wie Bromtrifluorethylen;
- (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$, worin R_f $\text{C}_1\text{-C}_6$ -(Per)fluoralkyl ist, wie Trifluormethyl, Bromdifluormethyl oder Heptafluorpropyl;
- $\text{CF}_2=\text{CFOX}''$ (Per)fluoroxyalkylvinylether, worin X" $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Oxyalkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen ist, z.B. Perfluor-2-propoxypropyl;
- Perfluordioxol (PD), Perfluor-(2,2-dimethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perfluor-4-methoxy-1,3-dioxol (TTD);
- $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ (Bisvinyloxymethan, BVOM);
- $\text{CF}_2=\text{CF-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_2\text{F}$.

[0020] Optionale Comonomere, die copolymerisiert werden können, sind nicht fluorierte C₂-C₆-Olefine, wie Ethylen, Propylen und Isobutylens.

[0021] Die Copolymerisationsprodukte können hergestellt werden durch radikalische Polymerisationen, sowohl im wässrigen als auch im organischen Medium.

[0022] Bei den Polymerisationen im wässrigen Medium kann es sich bei dem Polymerisationsinitiator um jede Substanz handeln, die in der Lage ist, Radikale zu erzeugen, wie z.B. Peroxide, Persulfate oder Azoverbindungen. Gegebenenfalls kann auch ein Reduktionsmittel verwendet werden, wie z.B. ein Eisensalz, um die Initiatorzerersetzung zu begünstigen. Gegebenenfalls wird ein Kettenübertragungsmittel verwendet, um das gewünschte Molekulargewicht zu erhalten. Die Polymerisation in wässriger Umgebung erfordert die Anwesenheit eines Emulgators. Siehe z.B. EP 184459.

[0023] Alternativ können Polymerisationen in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, wie z.B. im US-Patent 3642742 beschrieben. Jeder für die TFE-Polymerisation in organischem Lösungsmittel geeignete Initiator kann verwendet werden. Beispiele für Initiatoren sind Alkylpercarbonate, Perfluoracylperoxide, Benzoylperoxid und Azobis(isobutyronitril).

[0024] Es können auch Redoxsysteme verwendet werden. Siehe Prog. Polym. Sci., 8, 61 (1982). Das Lösungsmittel wird im allgemeinen ausgewählt aus Hydrofluorkohlenstoffen, Hydrochlorfluorkohlenstoffen und Perfluorpolyethern, die gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome in den Endgruppen enthalten.

[0025] Die Hydrofluoralkylvinylether der Erfindung sind wie gesagt brauchbar, um thermoplastische und elastomere, fluorierte Polymere zu erhalten, die für Anwendungen verwendet werden, die in der Technik wohlbekannt sind, aber im Vergleich mit entsprechenden Polymeren unter Verwendung der Hydrofluoralkylvinylether des Standes der Technik zeigen sie, bei gleicher Zahl von Wasserstoffatomen, eine höhere thermische Stabilität.

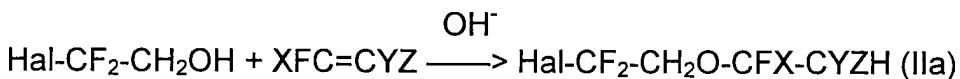
[0026] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Hydrofluoralkylvinylether, worin einer der Ausgangsreaktanten ein 2-Hal-2,2-difluorethylalkohol ist, worin Hal = Cl, Br, bevorzugt Cl, erhältlich durch Verfahren nach dem Stand der Technik, z.B. wie von O. Paleta, J. Fluorine Chem., 45, 331-348 (1989) beschrieben, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

A) Herstellung eines 2-Hal-2,2-difluorethylfluoralkylethers durch Reaktion des 2-Hal-2,2-difluorethylalkohols in Anwesenheit eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxids in einem Molverhältnis bezüglich des Alkohols im Bereich von 0,2 bis 1 mit einer ungesättigten Verbindung ausgewählt aus:

A1) einer ungesättigten Fluoralkylverbindung mit der Formel



nach dem folgenden Reaktionsschema:



worin:

die Gesamtanzahl von Kohlenstoffatomen von -CFX-CYZH wie für R_A definiert ist;

X = F, R'f_x, OR'f_x, vorzugsweise F;

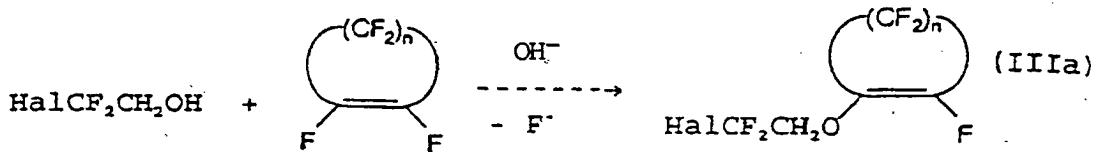
Y = F, H, Cl, Br, I, R'f_y, OR'f_y;

Z = F, H, Cl, Br, I, R'f_z, OR'f_z;

wenn eine oder mehrere Fluoroxyalkylgruppen vorhanden sind, muss die Gesamtzahl an Sauerstoffatomen gleich der von R_A sein;

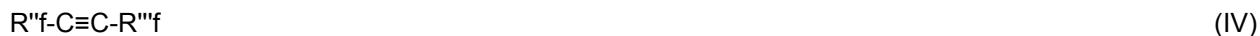
R'f_x, R'f_y, R'f_z, die gleich oder verschieden voneinander sind, fluorierte Alkylgruppen sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Sauerstoffatome, die Etherbindungen bilden, und/oder ein oder mehrere Halogenatome, wie Cl, Br, I, enthalten; R'f_x, R'f_y, R'f_z gegebenenfalls eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten wie CN, COOR', CON(R')₂, worin R' wie vorstehend definiert ist;

A2) einer perfluorierten, cyclischen C₄-C₆-Verbindung mit einer Doppelbindung, in der gegebenenfalls 1 bis 2 Kohlenstoffatome mit Sauerstoffatomen substituiert sein können (Verbindung III); wenn kein Sauerstoff direkt an die Ungesättigung gebunden ist, ist das Reaktionsschema wie folgt:

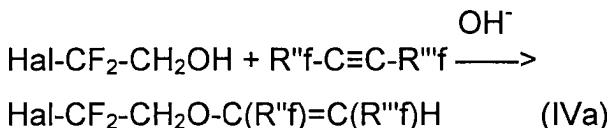


worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 ist; ansonsten findet die Reaktion wie in A1) statt und eine gesättigte Verbindung wird erhalten;

A3) einem disubstituierten Perfluoralkin mit der Formel:



nach dem folgenden Schema:



worin:

$\text{R}'\text{f}$ und $\text{R}''\text{f}$ F oder $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Perfluoralkyl, vorzugsweise C_1 , sind, mit der Maßgabe, dass $\text{R}'\text{f}$ und $\text{R}''\text{f}$ nicht gleichzeitig F sind;

das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel ist, das sich für nucleophile Angriffsreaktionen eignet, und die Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C liegt; die Reaktionsmischung dann mit leicht saurem Wasser verdünnt, die organische Phase getrennt und das Reaktionsprodukt gewonnen wird;

B) Dehydrohalogenierung der Fluoralkyl-Hal-difluorethylether, der im vorigen Schritt erhalten wurde, in Anwesenheit von organischen oder anorganischen Basen in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel oder Mischungen davon und Gewinnen des Endprodukts nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren, um Fluoralkyvinylether zu erhalten.

[0027] In Schritt A) kann das organische Lösungsmittel polar oder unpolär, vorzugsweise polar, sein und ist z.B. Ethylether, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Diglyme, tert.-Butylalkohol, Aceton, Methylenchlorid; Hydroxid ist vorzugsweise von einem Alkalimetall, bevorzugt KOH oder NaOH, die Temperatur liegt im Bereich von 10 bis 40°C und die Reaktion wird bei einem Druck durchgeführt, der vom Olefin oder eingesetzten Alkin abhängt und er kann im Bereich zwischen 1 und 10 atm liegen.

[0028] In Schritt B) wird die Dehydrohalogenierung vorzugsweise ausgeführt unter Phasentransferbedingungen durch Verwendung eines Phosphoniumsalzes oder eines quaternären Ammoniumsalzes als Phasentransfermittel; das Alkali ist bevorzugt wässrig und weist eine Konzentration im Bereich von 20% bis 60% Gew./Gew., bevorzugt 30% bis 50% Gew./Gew. auf und das Alkali ist KOH, NaOH oder K_2CO_3 ; die Temperatur liegt im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 80°C.

[0029] Am Ende wird die Mischung mit leicht saurem Wasser verdünnt, die organische Phase wird abgetrennt und das Reaktionsprodukt gewonnen.

[0030] Die Produkte, die gewonnen werden, besitzen im allgemeinen eine Reinheit von mehr als 90%. Der Reinheitsgrad kann durch bekannte Verfahren erhöht werden (z.B. Destillation).

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiter vereinfacht werden und es ist möglich, durch eine einzige Reaktion die Hydrofluoralkyvinylether der vorliegenden Erfindung durch Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C des 2-Hal-2,2-difluorethylalkohols, worin Hal wie vorstehend definiert ist, mit einer der ungesättigten Verbindungen (II), (III), (IV) (wie in Schritt A) definiert), wobei als Lösungsmittel tert.-Butylalkohol verwendet wird, in Anwesenheit eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxids in solchen Mengen, dass das Molverhältnis mit dem 2-Hal-2,2-difluorethylalkohol im Bereich von 2 bis 5 liegt, zu erhalten, wobei am Ende mit leicht saurem Wasser verdünnt wird, die organische Phase getrennt wird und das Reaktionsprodukt gewonnen wird. Das Hydroxid ist bevorzugt KOH.

[0032] In dem erfindungsgemäßen Verfahren hängt der Druck vom Olefin oder dem verwendeten Alkin ab und liegt im Bereich von 1 bis 10 atm.

[0033] Ein weiterer Vorteil der Verfahren nach der vorliegenden Erfindung beruht auf der Tatsache, dass die

Abfallstoffe wässrige Lösungen von anorganischen Salzen, wie z.B. KCl oder NaCl sind, und leicht entsorgt werden können.

[0034] Die folgenden Beispiele bezwecken die Erläuterung der Erfindung und sollen nicht für den Umfang der selben beschränkend sein.

BEISPIEL 1

Herstellung von Perfluor-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

BEISPIEL 1A

Herstellung von Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3-oxapentan $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0035] In einen Stahlreaktor mit einem Volumen von 370 ml, der mit einer magnetischen Rührung versehen ist, werden 22,3 g (0,19 Mol) $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, 45 ml tert.-Butylalkohol und 10,6 g (0,19 mol) KOH eingeleitet. Der Autoklav wird dann mit flüssigem Stickstoff bei -196°C gekühlt, evakuiert und dann durch Kondensieren von 24,2 g (0,24 mol) TFE beschickt. Man lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur aufwärmen und hält dann bei dieser Temperatur 8 h, wobei die Reaktionsmischung weiter gerührt wird. Während dieser Zeit verringert sich der Reaktor-Innendruck von 10 atm auf 2 atm.

[0036] TFE im Überschuss wird aus dem Reaktor entfernt und die organische Phase mit Wasser verdünnt, dann gesammelt und zweimal mit durch HCl leicht saurem Wasser gewaschen und dann wasserfrei gemacht. Es werden 30 g Produkt erhalten, was eine Ausbeute von 73% zeigt.

Charakterisierung Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3-oxapentan

Siedepunkt: 83°C

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
 $-63,1$ (2F, $-\text{ClCF}_2$); -92 (2F, $-\text{OCF}_2^-$); $-137,1$ (2F, $-\text{CF}_2\text{H}$).

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:
 $4,33$ (2H, CH_2); $5,8$ (1H, CF_2H).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:
 181 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$); 131 ($\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_3\text{O}^+$); 101 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{H}^+$, 100%); 51 (CF_2H^+).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):
 $2.980, 1.283, 1.198, 1.132, 975, 931, 775$.

BEISPIEL 1B

Erhalt von Perfluor-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0037] In einen 50 ml Dreihalsglaskolben, der mit einem Magnetrührer, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einer Kühlflasche (flüssiger N_2), direkt mit dem Kolben durch eine Retorte verbunden, versehen war, wurden 3,9 g (0,018 mol) $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ und 1,5 g (0,0009 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird auf bis zu 70°C erwärmt und unter starkem Rühren werden 2,5 ml einer 50% wässrigen KOH-Lösung (Äquivalent mit 1,9 g – 0,034 mol KOH) Tropfen für Tropfen zugegeben. Man lässt 30 min reagieren und der Druck wird auf 100 mm Hg verringert. In der Kühlflasche werden auf diese Weise 2,61 g Produkt gesammelt. Die durch Dehydrochlorierung erhaltene Produktausbeute, definiert als Verhältnis zwischen dem Produkt in mol und $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ in mol ist 80,5%. Der Reaktionsumsatz betrug 81 % mit einer Selektivität von 99%.

Charakterisierung Perfluor-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten

Siedepunkt: $39,7^\circ\text{C}$

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
 $-137,4$ (2F, $-\text{CF}_2\text{H}$); $-110,4$ (1F, C=CF); $-96,6$ (1F, C=CF); $-92,3$ (2F, $-\text{OCF}_2^-$);

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:
 $5,82$ (1H, CF_2H); $6,7$ (1H, C=CH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

180 (M^+); 129 ($\text{M}^+ - \text{CF}_2\text{H}$); 101 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{H}^+$, 100%); 51 (CF_2H^+); 29 (CHO^+).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

2.980, 2.869, 1.779, 1.368, 1.293, 1.262, 1.208, 1.150, 939, 750.

BEISPIEL 2

Herstellung von Perfluor-5-brom-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$

BEISPIEL 2A

Herstellung von Perfluor-1-brom-5-chlor-1,4,4-trihydro-3-oxapentan $\text{ClCF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$

[0038] In einen 50 ml Glasreaktor, der mit einem PTFE-Ventil und Magnetrührung versehen war, wurden 2,4 g (0,02 mol) $\text{ClCF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 5 ml tert.-Butylalkohol, 1,1 g (0,02 mol) KOH und 3,5 g $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ (0,022 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 3 h stehen gelassen. Die organische Phase wird dann mit Wasser verdünnt, abgetrennt, zweimal mit durch HCl leicht saurem Wasser gewaschen und wasserfrei gemacht. 5 g einer Mischung mit der folgenden Zusammensetzung werden erhalten: 89% $\text{ClCF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$ und 11% $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$.

Charakterisierung Perfluor-1-brom-5-chlor-1,4,4-trihydro-3-oxapentan

Siedepunkt: 58°C (150 mm Hg)

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
–63,2 (2F, $-\text{ClCF}_2$); –86,4 (2F, $-\text{OCF}_2-$); –158,4 (1F, $-\text{CFHBr}$).

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:
4,4 (2H, CH_2); 6,4 (1H, CFHBr).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

278 (M^+); 241 ($\text{M} - \text{Cl}^+$); 193 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{OBr}^+$); 165 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{OCl}^+$); 99 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}^+$, 100%);

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

2.976, 2.874, 1.455, 1.409, 1.363, 1.277, 1.229, 1.082, 974, 746, 559.

BEISPIEL 2B

Erhalt von Perfluor-5-brom-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$

[0039] In einen Glaskolben, der wie im vorhergehenden Beispiel 1B beschrieben ausgerüstet war, wurden 4 g (0,014 mol) $\text{ClCF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$ und 1,5 g (0,0009 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 70°C erwärmt und unter heftigem Rühren wurden 1,6 ml einer 50 gew.-%igen wässrigen KOH-Lösung (Äquivalent mit 1,22 g – 0,022 mol KOH) Tropfen für Tropfen zugegeben und man ließ die Reaktion 30 min reagieren. Am Ende wird der Innendruck auf 100 mm Hg verringert, in der Kühlzelle haben sich 3,42 g einer Mischung mit der folgenden Zusammensetzung gesammelt: 70% $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$, 30% $\text{ClCF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHBr}$. Die Produktausbeute der Dehydrochlorierung beträgt 68,8% und der Reaktionsumsatz 74,3% mit einer Selektivität entsprechend 92,5%.

Charakterisierung Perfluor-5-brom-2,5-dihydro-3-oxa-1-penten

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
–86,7 (2F, CF_2O); –92,7 (1F, $\text{C}=\text{CF}$); –110,6 (1F, $\text{C}=\text{CF}$); –158,4 (1F, $-\text{CFHBr}$).

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:
6,1 (1H, $\text{C}=\text{CH}$); 6,4 (1H, CFHBr).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

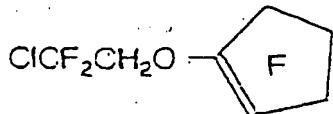
240 (M^+); 163 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Br}^+$, 100%); 111 (CFHBr^+); 80 (Br^+).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

[0040] 3.149, 3.099, 2.978, 1.774, 1.364, 1.279, 1.174, 1.086.

BEISPIEL 3

Herstellung von Perfluor-2-chlor-1,1-dihydroethyl-1-cyclopentenylether



[0041] Man lässt 0,8 g (0,007 mol) $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ mit 3 ml tert.-Butylalkohol, 0,4 g (0,007 mol) KOH und 2,2 g (0,007 mol) Perfluorcyclopenten unter den in dem vorhergehenden Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen reagieren. 1,7 g Produkt sind erhalten worden. Ausbeute: 80%.

Charakterisierung Perfluor-2-chlor-1,1-dihydroethyl-1-cyclopentenylether

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
 $-64,2$ (2F, ClCF_2); $-116,3$ (4F, $\text{C}=\text{C-CF}_2$); $-130,2$ (2F, CF_2); $-157,2$ (1F, $\text{C}=\text{CF}$).

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:

4,7 (2H, CH_2).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

308 (M^+); 273 ($\text{M} - \text{Cl}^+$); 223 ($\text{M} - \text{CF}_2\text{Cl}^+$); 193 (C_5F_7^+ , 100%); 143 (C_4F_5^+); 99 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}$).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

2.973, 2.894, 1.733, 1.456, 1.426, 1.396, 1.356, 1.284, 1.208, 1.156, 984, 792, 697, 609.

BEISPIEL 4

Herstellung von Perfluor-2,5-dihydro-3,6-dioxa-1-hepten $\text{CF}_2=\text{CH-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$

BEISPIEL 4A

Herstellung von Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6-dioxaheptan $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$

[0042] Man lässt 2,4 g (0,02 mol) $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ mit 5 ml tert.-Butylalkohol, 1,1 g (0,02 Mol) KOH und 3,7 g (0,023 mol) Perfluormethylvinylether unter den im vorstehenden Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen reagieren. 5,3 g einer Mischung von 86% $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$ und 14% $\text{CF}_2=\text{CH-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$ werden erhalten.

Charakterisierung Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6-dioxaheptan

$^{19}\text{F-NMR}$ in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:
 $-60,7$ (3F, CF_3O); $-63,6$ (2F, $-\text{ClCF}_2$); $-90,4$ (2F, $-\text{OCF}_2$); $-145,8$ (1F, $-\text{OCFH}$).

$^1\text{H-NMR}$ in ppm, bezogen auf TMS = 0:

4,4 (2H, CH_2); 6,4 (1H, OCFH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

197 ($\text{M} - \text{CF}_2\text{Cl}^+$); 181 ($\text{CaH}_3\text{F}_6\text{O}^+$); 99 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Cl}^+$, 100%).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

2.979, 1.291, 1.202, 1.128, 977, 678.

BEISPIEL 4B

Erhalt von Perfluor-2,5-dihydro-3,6-dioxa-1-hepten $\text{CF}_2=\text{CH-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$

[0043] In einen Glaskolben, der wie in dem vorstehenden Beispiel 1B beschrieben ausgerüstet war, werden 4,35 g (0,0154 mol) $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$ und 1,5 g (0,0009 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid gegeben. Man bringt die Temperatur auf 70°C und unter heftigem Rühren werden 1,7 ml einer 50% wässrigen KOH-Lösung (Äquivalent mit 1,3 g – 0,023 mol) Tropfen für Tropfen zugegeben. Man lässt für 30 min reagieren. Am Ende verringert sich der Systemdruck auf 100 mm Hg. 3,47 g (0,014 mol) Produkt werden in der Kühlfalle gesammelt. Die Ausbeute, definiert als Verhältnis zwischen dem Produkt in mol und $\text{ClCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CFHOFC}_3$ in mol beträgt 91,6%.

Charakterisierung Perfluor-2,5-dihydro-3,6-dioxa-1-hepten

¹⁹F-NMR in ppm, bezogen auf CFCl₃ = 0;-60,7 (3F, CF₃O); -90,7 (2F, -OCF₂-); -92,8 (1F, -C=CF); -110,6 (1F, C=CF); -145,9 (1F, -CFH).¹H-NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

6,4 (1H, OCFH); 6,08 (1H, C=CH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

246 (M⁺); 129 (C₃HF₄O⁺); 69 (CF₃⁺).IR, Hauptbanden (cm⁻¹):

2.979, 1.773, 1.291, 1.202, 1.128, 977, 932, 788, 678.

BEISPIEL 5

Herstellung von Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9-trioxa-1-decen CF₂=CH-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃

BEISPIEL 5A

Herstellung von Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6,9-trioxadecan ClCF₂-CH₂-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃

[0044] Man lässt 2,4 g (0,02 mol) ClCF₂-CH₂-OH mit 5 ml tert.-Butylalkohol, 1,6 g (0,028 mol) KOH und 6,2 g (0,022 mol) Perfluor-3,6-dioxa-1-hepten CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃ unter den in dem vorhergehenden Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen reagieren. 7,1 g einer Mischung von 80% ClCF₂-CH₂-O-CF₂CFHO-CF₂CF₂OCF₃ und 20% CF₂=CH-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃ werden erhalten.

Charakterisierung Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6,9-trioxadecan

¹⁹F-NMR in ppm, bezogen auf CFCl₃ = 0;-55,7 (3F, CF₃O); -63,4 (2F, -ClCF₂); -89,5, -91,1 (2F, -OCF₂, AB-System); -90,8 (4F, -OCF₂); -144,7 (1F, -CFH).¹H-NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:4,4 (2H, CH₂); 5,9 (1H, CFH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

363 (M⁺ - Cl); 313 (M - CF₂Cl⁺); 119 (C₂F₅); 99 (C₂H₂F₂Cl⁺, 100%), 69 (CF₃⁺).IR, Hauptbanden (cm⁻¹):

2.980, 1.363, 1.209, 1.140, 936, 889, 717.

BEISPIEL 5B

Erhalt von Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9-trioxa-1-decen CF₂=CH-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃

[0045] In einen Glaskolben, der wie in vorhergehendem Beispiel 1B beschrieben ausgerüstet ist, aber ohne Kühlfalle, werden 6,72 g (0,017 mol) ClCF₂-CH₂-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃ und 0,45 g (0,0009 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid eingeleitet. Die Temperatur wird auf 70°C gebracht und unter heftigem Rühren werden 1,9 ml einer 50% wässrigen KOH-Lösung (Äquivalent mit 1,4 g – 0,025 mol) Tropfen für Tropfen zugegeben. Man lässt die Mischung 30 min reagieren. Am Ende wird Wasser zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wird getrennt, sie wird gewaschen mit durch HCl schwach saurem Wasser und wasserfrei gemacht. 5,5 g Produkt werden erhalten mit einer Ausbeute von 89,4% (Produkt in mol/ClCF₂-CH₂-O-CF₂CFHO CF₂CF₂OCF₃ in mol).

Charakterisierung Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9-trioxa-1-decen

¹⁹F-NMR in ppm, bezogen auf CFCl₃ = 0;S-55,5 (3F, CF₃O); -89,5, -91,1 (2F, -OCF₂, AB-System); -90,8 (4F, -OCF₂); -91,4 (1F, C=CF); -110,2 (1F, C=CF); -144,9 (1F, -CFH).¹H-NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

6,06 (1H, C=CH); 5,95 (1H, CFHO).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

362 (M⁺); 161 (CaH₂F₅O⁺); 119 (C₂F₅⁺, 100%); 101 (C₂F₄⁺) 69 (CF₃⁺); 51 (CF₂H⁺); 29 (CHO⁺).IR, Hauptbanden (cm⁻¹):

3.153, 3.105, 3.002, 1.774, 1.364, 1.148.

BEISPIEL 6

Herstellung von Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9-trioxa-1-decen $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2-\text{CF}_2\text{OCF}_3$ durch Umsetzung von 2-Chlor-2,2-difluorethylalkohol mit der Verbindung $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ in tert.-Butylalkohol in Anwesenheit von Soda

[0046] In einen Glasreaktor mit einem Volumen von 50 ml, der mit einem PTFE-Ventil und magnetischer Rührung versehen ist, werden 0,8 g (0,007 mol) 2-Chlor-2,2-difluorethylalkohol, 2,5 ml tert.-Butylalkohol, 1,5 g (0,027 mol) KOH und 2,8 g (0,01 mol) des Olefins eingeleitet. Man lässt die Mischung unter Rühren bei Raumtemperatur 2 h stehen. Am Ende wird die Temperatur auf 70°C erhöht und man lässt für weitere 2 h reagieren. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, die organische Phase wird gewonnen, zweimal mit durch HCl leicht saurem Wasser gewaschen und dann wasserfrei gemacht. 1,5 g Produkt werden erhalten. Die Reaktionsausbeute, berechnet unter Bezugnahme auf 2-Chlor-2,2-difluorethylalkohol in mol, beträgt 60%.

BEISPIEL 7

Homopolymer $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0047] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme versehen ist, werden 100 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ und 1 g (5,5 mmol) $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (Bsp. 1) eingeleitet. Der Reaktor wird auf -196°C gebracht und entgast. Nach diesem Arbeitsschritt wird die Temperatur auf 30°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h gerührt. Am Ende wird nicht umgesetztes Monomer abdestilliert und das Polymer im Vakuum bei einer Temperatur von 120°C für 5 h gestript. 0,063 g amorphes Homopolymer mit einer Tg (DSC) von -9,2°C werden getrennt.

BEISPIEL 8

Copolymer $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 19/81 (Molverhältnis)

[0048] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme, einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 500 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$, 2,8 mmol $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (Bsp. 1) und 17 mmol TFE eingeleitet. Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. Nach diesem Arbeitsschritt wird die Temperatur auf 30°C erhöht und die Reaktionsmischung wird 8 h gerührt.

[0049] Nach Abdestillation des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere im Vakuum und Strippen des Polymers im Vakuum bei einer Temperatur von 150°C für 5 h werden 1,7 g Polymer getrennt. Die Gewichtsbilanz, die mittels GLC-Analyse des Fallengehalts und ¹⁹F-NMR und ¹H-NMR-Analysen des Polymers, das durch Erwärmung in Hexafluorbenzol gelöst ist, durchgeführt wird, ermöglicht es zu bestimmen, dass der molare Prozentgehalt des Vinylathers im Polymer 19% ist. Die DSK-Analyse zeigt einen Übergang zweiter Ordnung bei einer Temperatur von -56,1 °C. Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 470°C. ΔH und der zweite Schmelzpunkt, bestimmt durch DSK, betragen 8,4 Kal/g bzw. 282°C. Das Polymer ist somit teilkristallin.

BEISPIEL 9

Copolymer $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 8/92

[0050] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und -entnahme und einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 500 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$, 1,8 mmol $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (Bsp. 1) und 17 mmol TFE eingeleitet.

[0051] Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. Nach diesem Arbeitsschritt wird die Temperatur auf 30°C erhöht und bei dieser Temperatur gelassen, bis der Druck im Reaktor von 4,2 atm auf 2,1 atm sinkt. Die Reaktion wird durch Kühlen des Reaktors gestoppt. Nach Destillation im Vakuum des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere und Strippen des Polymers im Vakuum bei einer Temperatur von 150°C für 5 h werden 1 g Polymer gewonnen. Die Gewichtsbilanz, die mittels GLC-Analyse des Fallengehalts erfolgt, ermöglicht es zu bestimmen, dass der molare Prozentgehalt an im Polymer vorhandenem Vinylether 8% ist. Die DSK-Analyse zeigt einen Übergang zweiter Ordnung bei einer Temperatur von -46°C. Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 482°C.

[0052] ΔH und der zweite Schmelzpunkt, bestimmt durch DSK, sind 9,9 Kal/g bzw. 293,5°C. Das Polymer ist somit teilkristallin.

BEISPIEL 10

Amorphes Copolymer $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3/\text{TFE}$ 21/79

[0053] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme und einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 100 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl und 1,67 g (4,6 mmol) $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ eingeleitet.

[0054] Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. 14 mmol TFE werden zugegeben. Der anfängliche Reaktor-Innendruck beträgt 5,1 atm. Man lässt die Mischung 2,5 h reagieren. Der Enddruck beträgt 4,2. Die Reaktion wird gestoppt (20% Umsatz), indem der Reaktor auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gebracht wird, wobei mit einer Vakuumrampe, die bei einem Druck von 10⁻³ mbar gehalten wird, verbunden wird. Die Innentemperatur lässt man auf Raumtemperatur ansteigen und der Dampf wird in einer bei -196°C gekühlten Falle gewonnen.

[0055] Nach Destillation im Vakuum des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere und Strippen des Polymers im Vakuum bei einer Temperatur von 150°C für 5 h werden 604 mg Polymer getrennt. Die ¹⁹F-NMR- und ¹H-NMR-Analysen des in Hexafluorbenzol gelösten Polymers ermöglichen zu bestimmen, dass der molare Prozentgehalt von Ether 21 % ist. Das Polymer ist amorph und zeigt eine Tg, bestimmt durch DSK, bei -24,7°C. Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 473°C.

BEISPIEL 11

Amorphes Terpolymer $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3/\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{H}/\text{TFE}$ 12/13/75

[0056] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme versehen ist, werden 100 µl Perfluorpropionylperoxid von 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl, 1 ml TFE und 0,9 g (5 mmol) $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (Bsp. 1) und 1,33 g (5 mmol) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ eingeleitet.

[0057] Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. 9 mmol TFE werden zugegeben und die Temperatur auf 40°C erhöht. Man lässt die Mischung reagieren und lässt den Reaktorinnendruck von 5,1 atm auf 3,13 atm sinken. Die Reaktion wird unterbrochen (48% Umsatz) und der Reaktor wird auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt, wobei mit einer Vakuumrampe verbunden wird, die bei einem Druck von 10⁻³ mbar gehalten wird. Die Reaktorinnentemperatur lässt man auf Raumtemperatur ansteigen und der Dampf wird in einer auf -196°C gekühlten Falle gewonnen.

[0058] Nach Destillation des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere im Vakuum und Strippen des Polymers im Vakuum bei einer Temperatur von 150°C für 5 h werden 645 mg Polymer gewonnen. Die molare Polymerzusammensetzung wird durch ¹⁹F-NMR- und ¹H-NMR-Analyse ermittelt, wobei die Substanz in Hexafluorbenzol gelöst wird.

[0059] Es ergibt sich folgende molare Zusammensetzung:
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 12%, $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 13%, TFE 75%. Das Polymer ist amorph und zeigt eine Tg bei 8°C (bestimmt durch DSK). Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 452°C.

BEISPIEL 12

Herstellung von Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9,11,13,15,17-heptaoxaoctadecan-1-en
 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$

BEISPIEL 12A

Herstellung von Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6,9,11,13,15,17-heptaoxaoctadecan
 $\text{ClCF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$

[0060] Das in Beispiel 2A beschriebene Verfahren wird verfolgt. 10,8 g (0,103 mol) ClCF₂CH₂OH, 30 ml tert.-Butylalkohol, 4 g (0,07 mol) KOH und 40 g (0,07 mol) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$, das nach dem

US-Patent 3817960 erhalten wird, werden verwendet.

[0061] Am Ende werden 37 g der Verbindung mit einer Ausbeute von 80% erhalten.

Charakterisierung Perfluor-1-chlor-2,2,5-trihydro-3,6,9,11,13,15,17-heptaoxaoctadecan

^{19}F -NMR in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$;
 $-55,6$ (3F, OCF_3); von -53 bis -57 (8F, $-\text{OCF}_2\text{Cl}$); $-63,3$ (2F, $-\text{CF}_2\text{Cl}$); von -85 bis -90 (6F, CF_2O); $-144,5$ (1F, $-\text{CFH}$).

^1H -NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

4,3 (2H, CH_2); 5,9 (1H, CFH).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

2.978, von 1.400 bis 1.050, 730, 692, 547

BEISPIEL 12B

Erhalt von Perfluor-2 5-dihydro-3,6,9,11,13,15,17-heptaoxaoctadecan-1-en
 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$

[0062] In einen 250 ml Dreihalsglaskolben, der mit einem magnetischen Rührer, einem Thermometer und einem Tropftrichter versehen ist, werden 47,2 g (0,076 mol) der in Beispiel 12A erhaltenen Verbindung und 4 g (0,015 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid eingeleitet. Zu dieser Mischung werden 10 g (0,18 mol) festes KOH gegeben. Die Mischung wird dann auf 50°C erwärmt und für 3 h umgesetzt. Sie wird auf Raumtemperatur gekühlt und durch HCl leicht saures Wasser wird zugegeben. Die organische Phase wird getrennt und getrocknet. Die Masse wird destilliert, wobei 42 g des Produkts mit einer Ausbeute von 93% erhalten werden.

Charakterisierung Perfluor-2,5-dihydro-3,6,9,11,13,15,17-heptaoxaoctadecan-1-en

^{19}F -NMR in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$;
 $-54,4$ (2F, OCF_2O); $-56,1$ (4F, OCF_2O); $-56,8$ (2F, OCF_2O); $-58,8$ (3F, CF_3); $-90,8$ (2F, CF_2); $-91,8$ (2F, CF_2); $-90,4$, $-92,0$ (2F, $-\text{CF}_2$, AB System); $-92,2$ (1F, $\text{C}=\text{CF}_2$); $-108,7$ (1F, $\text{C}=\text{CF}_2$); $-$ (1F, $-\text{CFH}$).

^1H -NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

6,04 (1H, $\text{C}=\text{CH}$); 5,94 (1H, CFHO).

IR, Hauptbanden (cm^{-1}):

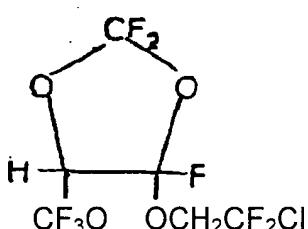
3.152, 3.106, 3.002, 1.774, 1.350 – 1.050, 730, 693.

BEISPIEL 13

Herstellung von Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan

BEISPIEL 13A

Herstellung von Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(2-chlor-1,1-dihydroethoxy)-1,3-dioxolan



[0063] Das Produkt wird nach dem Verfahren erhalten, das in Beispiel 2A beschrieben ist, wobei 5,5 g (0,048 mol) $\text{ClCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 15 ml tert.-Butylalkohol, 2,7 g (0,048 mol) KOH und 10 g (0,048 mol) Perfluor-4-methoxy-1,3-dioxol, erhalten nach EP 633257, verwendet werden. 14 g Produkt mit einer Ausbeute von 91 % werden erhalten.

Charakterisierung Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(2-chlor-1,1-dihydroethoxy)-1,3-dioxolan

^{19}F -NMR in ppm, bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$:

Isomer syn:

-53,7, -58 (2F, -OCF₂O, AB-System); -59,8 (3F, OCF₃); -63,6 (2F, CF₂Cl); -77,9 (1F, CF).

Isomer anti:

-52,7, -58,1 (2F, -OCF₂O, AB-System); -59,9 (3F, OCF₃); -63,4 (2F, CF₂Cl); -78,7 (1F, CF).

¹H-NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

Isomer syn: 4,4 (2H, CH₂); 5,88 (1H, CH).

Isomer anti: 4,35 (2H, CH₂); 5,86 (1H, CH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

241 (M⁺ - CF₃Cl).

IR, Hauptbanden (cm⁻¹):

3.030, 2.975, 1.422, 1.360, 1.320, 1.198, 1.051, 982, 892, 754, 677.

BEISPIEL 13B

Erhalt von Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan

[0064] In einen 100 ml Dreihalsglaskolben, der mit einem Magnetrührer, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Rückfluss versehen ist, werden 13,2 g (0,031 mol) der in Beispiel 13A erhaltenen Verbindung, 55 g einer 40 gew.-%igen wässrigen K₂CO₃-Lösung (Äquivalent mit 22 g – 0,065 mol Carbonat) und 2 g (0,008 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid zugegeben. Man lässt die Mischung bei 60°C für 5 h unter heftigem Rühren reagieren. Sie wird gekühlt und durch HCl leicht saures Wasser wird zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und getrocknet. 8,6 g Produkt mit einer Ausbeute von 95% werden erhalten.

Charakterisierung Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan

¹⁹F-NMR in ppm, bezogen auf CFCl₃ = 0;

Isomer syn:

-53,6, -58,1 (2F, -OCF₂O, AB-System); -59,78 (3F, CF₃); -78,6 (1F, CF); -91,8 (1F, C=CF₂); -110,7 (1F, C=CF₂).

Isomer anti:

-52,8, -58,2 (2F, -OCF₂O, AB-System); -59,82 (3F, CF₂); -92,2 (1F, C=CF₂); -94,2 (1F, CF); -109,8 (1F, C=CF₂).

¹H-NMR in ppm, bezogen auf TMS = 0:

Isomer syn: 5,9 (1H, CH); 6,08 (1H, C=CH).

Isomer anti: 5,8 (1H, CH); 6,04 (1H, C=CH).

Massenspektrum (EI), Hauptpeaks und Zuordnungen:

290 (M⁺); 224 (M⁺ - COF₂) 145 (C₃HF₄O₂⁺); 69 (CF₃⁺, 100%); 29 (CHO⁺).

IR, Hauptbanden (cm⁻¹):

3.153, 3.104, 3.031, 1.774, 1.360, 1.320, 1.198, 1.051, 936, 892, 790, 754, 677, 621, 543.

BEISPIEL 14

Amorphes Copolymer CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₃ und TFE 20/80

[0065] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit einer magnetischen Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme und einer Kühlwanne (flüssiger N₂) versehen ist, werden 100 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl, 0,98 g (4 mmol) CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₃ (Bsp: 4) eingeleitet.

[0066] Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. 12 mmol TFE werden zugegeben und der Reaktor wird im Innern auf 30°C erwärmt. Die Reaktion wird nach 5 h durch Erniedrigung der Temperatur auf die des flüssigen Stickstoffs gestoppt, wobei der Reaktor mit einer Vakuumrampe verbunden ist, die bei einem Druck von 10⁻³ mbar gehalten wird. Man lässt dann Raumtemperatur erreichen und gewinnt den Dampf in der auf -196°C gekühlten Falle.

[0067] Nach Destillation des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere und Strippen des Polymers im Vakuum bei 150°C für 5 h werden 432 mg Polymer gewonnen. Die Gewichtsbilanz, bestimmt durch GLC der Fallen, die nicht umgesetzte Monomere enthalten, ermöglicht es zu bestimmen, dass der molare Prozentsatz des Vinylethers im Polymer 20% beträgt. Das erhaltene Polymer ist amorph und zeigt eine Tg, bestimmt durch DSK, bei -6,4°C. Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 469°C.

BEISPIEL 15

Amorphes Copolymer Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan und TFE 10/90

[0068] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme und mit einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 200 µl Perfluorpropionylperoxid von 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl, 1,45 g (5 mmol) Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan (Bsp. 13) eingeleitet. Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. TFE (12 mmol) werden zugegeben und das Innere des Reaktors wird auf eine Temperatur von 35°C erwärmt. Die Reaktion wird nach 5 h gestoppt (60% TFE-Umsatz), wobei der Reaktor auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einer Vakuumrampe verbunden, die den Druck bei 10⁻³ mbar hält, verbunden wird. Man lässt dann Raumtemperatur erreichen, wobei der Dampf in der auf -196°C gekühlten Falle gewonnen wird.

[0069] Nach Destillation des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere und Strippen des Polymers im Vakuum bei 150°C für 5 h werden 981 g Polymer gewonnen. Durch die Gewichtsbilanz, ausgeführt durch GLC, wird ermittelt, dass der molare Prozentsatz von Vinylether im Polymer 10% beträgt. Das Polymer ist amorph und zeigt eine TG, bestimmt durch DSK, bei 7,3°C. Die TGA zeigt einen Gewichtsverlust von 10% bei 448°C.

BEISPIEL 16

Copolymer CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₃/TFE 15/85

[0070] In einen 50 ml Stahlreaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme und mit einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 200 µl Perfluorpropionylperoxid von 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl eingeleitet, wobei 1,56 g (2,5 mmol) CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₃ (Bsp. 12) zugegeben werden. TFE (12 mmol) wird zugegeben und die Temperatur im Reaktor wird auf 35°C erhöht. Die Reaktion wird gestoppt, wenn der TFE-Umsatz 70% beträgt, wobei der Reaktor auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt wird und mit einer Vakuumrampe verbunden wird, die bei einem Druck von 10⁻³ mbar gehalten wird. Man lässt dann Raumtemperatur erreichen, wobei der Dampf in der auf -196°C gekühlten Falle gewonnen wird.

[0071] Das Lösungsmittel und die nicht umgesetzten Monomere werden destilliert und dann wird das Polymer im Vakuum bei 150°C für 5 h gestript.

[0072] Aus der Gewichtsbilanz, bestimmt durch GLC auf Basis des Gehalts an nicht umgesetztem Monomer in der Falle, ergibt sich, dass der Vinyletherprozentsatz im Polymer 15% beträgt. Das erhaltene Polymer ist amorph und zeigt eine Tg, bestimmt durch DSK, von -80°C.

BEISPIEL 17

Copolymer CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₂/TFE 28/72

[0073] In einen 50 ml Reaktor, der mit magnetischer Rührung und einem Einlass für die Reaktantenzugabe und die Entnahme und einer Kühlfalle (flüssiger N₂) versehen ist, werden 200 µl Perfluorpropionylperoxid mit 6 Gew.-% in CCl₂FCF₂Cl, 3,13 g (5 mmol) CF₂=CH-O-CF₂CFHOCF₂CF₂O(CF₂O)₄CF₃ (Bsp. 12) eingeleitet. Der Reaktor wird auf -196°C gekühlt und entgast. TFE (12 mmol) wird zugegeben und die Temperatur im Reaktor wird auf 35°C erhöht. Die Reaktion wird gestoppt, wenn der TFE-Umsatz 65% beträgt, indem der Reaktor auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt wird, wobei mit einer Vakuumrampe verbunden wird, die bei einem Druck von 10⁻³ mbar gehalten wird. Man lässt dann Raumtemperatur erreichen, wobei der Dampf in der auf -196°C gekühlten Falle gewonnen wird.

[0074] Nach Destillation des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Monomere und Strippen des Polymers im Vakuum bei 150°C für 5 h ergibt sich aus der Gewichtsbilanz, bestimmt durch GLC auf Basis des Gehalts an nicht umgesetztem Monomer in der Falle, dass der Vinyletherprozentsatz im Polymer 28% beträgt.

BEISPIEL 18 (Vergleich)

Copolymer $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ /TFE 18/72

[0075] Durch Wiederholen von Beispiel 17, wobei aber statt $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4\text{CF}_3$ der Perfluorvinylether $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_4-\text{CF}_3$, erhalten nach dem US-Patent 3817960, in den gleichen Molmengen verwendet wird, ergibt sich, dass der Prozentsatz an Perfluorvinylether im Polymer 18% ist. Das Polymer ist amorph und zeigt eine T_g , bestimmt durch DSK, bei $-72,5^\circ\text{C}$.

TABELLE 1

Copolymere TFE/Ether	Polymer % mol Vinylether	Polymer Gew.-% H	Temperatur 10% Gewichtsverlust ($^\circ\text{C}$)
Erfindungsbeispiele			
8	19 ⁽¹⁾	0,3	470
9	8 ⁽¹⁾	0,2	482
10	21 ⁽²⁾	0,3	473
14	20 ⁽³⁾	0,3	469
15	21 ⁽⁴⁾	0,3	448
Beispiele von EP-A-338755 (Ref. Tabelle 3)			
3*	5,8	0,1	380**
3 ^P			440**
4*	12	0,2	350**
4 ^P			420**
5*	25	0,3	330**
5 ^P			410**
⁽¹⁾ Vinylether:	$\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$		
⁽²⁾ Vinylether:	$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$		
⁽³⁾ Vinylether:	$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHO}\text{CF}_3$		
⁽⁴⁾ Vinylether:	Perfluor-4-hydro-4-methoxy-5-(1-hydrovinyloxy)-1,3-dioxolan		
*	Nicht fluoriertes Copolymer TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFO}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$		
	Ref. Tabelle 3 von EP-A-338755		
P	Copolymer TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFO}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, fluoriert mit elementarem Fluor,		
	Ref. Tabelle 3 EP-A-338755		
**	Zersetzungstemperaturen, Ref. Tabelle 3 von EP-A-338755		

Patentansprüche

1. Hydro-2,2-difluoralkylvinylether mit der Formel



worin R_A ein Alkylrest ist, enthaltend Fluor, gegebenenfalls enthaltend Halogene wie Cl, Br, I; Wasserstoff, wobei R_A ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Fluoralkylgruppe;
- einer gesättigten oder ungesättigten, fluorierten, cyclischen $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Gruppe; worin gegebenenfalls 1 bis 2 Kohlenstoffatome mit Sauerstoffatomen unter Bildung von Etherbindungen substituiert sein können;

– einer linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₃-C₁₅-Fluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält.

2. Vinylether nach Anspruch 1, worin der R_A-Rest die folgende Bedeutung aufweist:

–

CF₂-R_C

worin R_C ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₉-Fluoralkylgruppe;
- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₂-C₁₄-Fluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält;

–

CF₂-CFH-R_O

worin R_O ausgewählt ist aus:

- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₈-Perfluoralkylgruppe;
- einer linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₃-Perfluoroxyalkylgruppe, die ein oder mehrere Etherbindungen bildende Sauerstoffatome enthält.

3. Vinylether nach den Ansprüchen 1 und 2, worin der R_A-Rest funktionelle Gruppen enthält, die aus CN, COOR', CON(R')₂, SO₂OR' ausgewählt sind, worin R' eine lineare oder verzweigte C₁-C₅-Alkylgruppe ist.

4. Copolymeren erhältlich durch Copolymerisieren von vollständig oder teilweise fluorierten und nicht-fluorierten Comonomeren mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit mit den Hydrofluoralkylvinylethern der Ansprüche 1 bis 3.

5. Copolymeren nach Anspruch 4, worin die Comonomere sind:

- C₂-C₈-Perfluorolefine;
- hydrierte C₂-C₈-Fluorolefine;
- C₂-C₈-Chlor- und/oder -Brom- und/oder -Iodfluorolefine;
- (Per)fluoralkylvinylether (PAVE) CF₂=CFOR_f, worin R_f eine C₁-C₆-(Per)-fluoralkylgruppe ist;
- CF₂=CFOX" (Per)fluoroxyalkylvinylether, worin X" C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Oxyalkyl oder C₁-C₁₂-(Per)fluoroxyalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen ist;
- Perfluordioxol (PD), Perfluor-(2,2-dimethyl)-1,3-dioxol (PDD), Perfluor-4-methoxy-1,3-dioxol (TTD);
- CF₂=CF-O-CF₂-O-CF=CF₂ (Bisvinyloxymethan, BVOM);
- CF₂=CF-O-CF₂-CF₂-SO₂F.

6. Copolymeren nach den Ansprüchen 4 bis 5, worin das Comonomer Tetrafluorethylen ist.

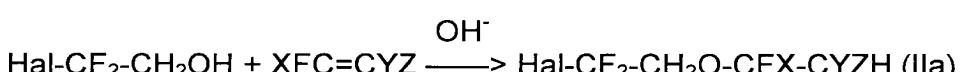
7. Verfahren zum Herstellen der Hydrofluoralkylvinylether der Ansprüche 1 bis 3, worin einer der Reaktanten ein 2-Hal-2,2-difluorethylalkohol ist, worin Hal = Cl, Br, vorzugsweise Cl, umfassend die folgenden Schritte:

A) Herstellung eines 2-Hal-2,2-difluorethylfluoralkylethers durch Reaktion des 2-Hal-2,2-difluorethylalkohols in Anwesenheit eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxids in einem Molverhältnis bezüglich des Alkohols im Bereich von 0,2 bis 1 mit einer ungesättigten Verbindung ausgewählt aus:

A1) einer ungesättigten Fluoralkylverbindung mit der Formel



nach dem folgenden Schema:



worin:

die Gesamtanzahl von Kohlenstoffatomen von -CFX-CYZH wie für R_A definiert ist;

X = F, R'_X, OR'_X, vorzugsweise F;

Y = F, H, Cl, Br, I, R'_Y, OR'_Y;

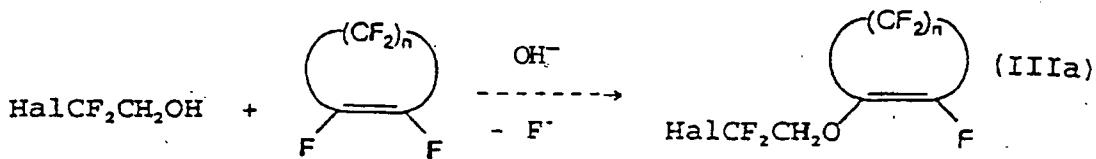
Z = F, H, Cl, Br, I, R'_Z, OR'_Z;

wenn eine oder mehrere Fluoroxyalkylgruppen vorhanden sind, die Anzahl an Sauerstoffatomen gleich der von

R_A ist;

$R'f_X, R'f_Y, R'f_Z$, die gleich oder verschieden voneinander sind, fluorierte Alkylgruppen sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Sauerstoffatome, die Etherbindungen bilden, und/oder ein oder mehrere Halogenatome, wie Cl, Br, I, enthalten; $R'f_X, R'f_Y, R'f_Z$ gegebenenfalls eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten können, die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, wie CN, COOR', CON(R')₂, worin R' wie vorstehend definiert ist;

A2) einer perfluorierten, cyclischen C₄-C₆-Verbindung mit einer Doppelbindung, in der gegebenenfalls 1 bis 2 Kohlenstoffatome mit Sauerstoffatomen substituiert sein können (Verbindung III); wenn kein Sauerstoff direkt an die Ungesättigtheit gebunden ist, ist das Reaktionsschema wie folgt:

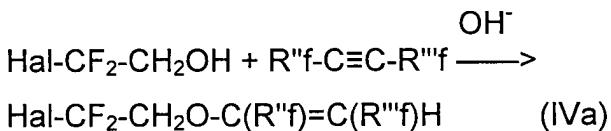


worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 ist; ansonsten findet die Reaktion wie in A1) statt und eine gesättigte Verbindung wird erhalten;

A3) einem disubstituierten Perfluoralkin mit der Formel:



nach dem folgenden Schema:



worin:

$R''f$ und $R'''f$ F oder C₁-C₂-Perfluoralkyl, vorzugsweise C₁, sind, mit der Maßgabe, dass $R''f$ und $R'''f$ nicht gleichzeitig F sind;

in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C; Verdünnen am Ende der Reaktion mit angesäuertem Wasser, Trennen der organischen Phase und Gewinnen des Produkts;

B) Dehydrohalogenierung der Fluoralkyl-Hal-difluorethylether in Anwesenheit von organischen oder anorganischen Basen in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel oder betreffenden Mischungen und Gewinnen des Endprodukts.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin in Schritt A) das Hydroxid von einem Alkalimetall ist und die Temperatur im Bereich von 10 bis 40°C liegt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 8, worin in Schritt B) die Dehydrohalogenierung unter Phasentransferbedingungen unter Verwendung eines Phosphoniumsalzes oder eines quaternären Ammoniumsalzes als Phasentransfermittel durchgeführt wird, wobei das Alkali wässrig ist und eine Konzentration im Bereich von 20 bis 60% Gew./Gew. aufweist und die Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 7, worin der 2-Hal-2,2-difluorethylalkohol, worin Hal die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung aufweist, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C mit einer der ungesättigten Verbindungen (II), (III), (IV) von A) unter Verwendung von tert.-Butylalkohol als Lösungsmittel in Anwesenheit eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxids in einem Molverhältnis mit dem 2-Hal-2,2-difluorethylalkohol zwischen 2 und 5 umgesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen