



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 310 T2** 2005.12.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 009 729 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 310.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/17437**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 909 884.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/056749**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.09.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **19.01.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 69/653**

**C07D 213/64, C07D 213/66, C07D 213/68,  
C07D 213/70, C08F 20/22, C08F 20/24,  
C07C 41/22, C07C 49/167, C07C 49/175**

(30) Unionspriorität:

**872235      10.06.1997      US**

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Company,  
St. Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**MOORE, G., George, Saint Paul, US; McCORMICK,  
B., Fred, Saint Paul, US; CHATTORAJ, Mita, Saint  
Paul, US; CROSS, M., Elisa, Saint Paul, US; LIU,  
Jacob, Junkang, Saint Paul, US; ROBERTS, R.,  
Ralph, Saint Paul, US; SCHULZ, F., Jay, Saint Paul,  
US**

(54) Bezeichnung: **HALOGENIERTE ACRYLATE UND DAVON ABGELEITETE POLYMERE**

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Acrylate, worin ein großer prozentualer Anteil an Wasserstoffatomen durch Halogene ersetzt worden ist, und Polymere, die Monomereinheiten umfassen, die sich von solchen halogenierten Acrylaten ableiten.

**[0002]** Optisch transparente Polymere, insbesondere die, die für Telekommunikationsanwendungen verwendet werden, müssen einen geringen Absorptionsverlust bei den Infrarotwellenlängen, typischerweise 1.260–1.360 nm und 1.480–1.580 nm, aufweisen. Da diese Wellenlängen jedoch in der Nähe von Oberschwingungen der Schwingungsfrequenzen von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen liegen, ist Minimierung der Anzahl an Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen wünschenswert. Obwohl einige organische Verbindungen mit wenigen C-H-Bindungen bekannt sind, hindern zusätzliche Betrachtungen der optischen Transparenz, Leichtigkeit der Polymerisation, Brechungsindex, der chemischen und mechanischen Stabilität und des Erfordernisses, auf einer Kostenbasis mit Glas zu konkurrieren, viele solche Verbindungen an einer weit verbreiteten Verwendung in polymeren optischen Vorrichtungen.

**[0003]** Die US-Patentschriften Nr. 3,668,233, 3,981,928 und 4,010,212 beschreiben Acrylsäureester (d. h. Acrylate), die durch Veresterung von Acrylsäure mit tertiären Perfluoralkylalkoholen, wie Perfluor-t-butylalkohol, hergestellt werden und die als inerte Wärmeübertragungsflüssigkeiten und als homopolymere wasser- und/oder ölabweisende Oberflächenbeschichtungen verwendet werden können.

**[0004]** Die europäische Patentanmeldung Nr. 282,019 beschreibt hochfluorierte, transparente Acrylate, die speziell für optische Gegenstände maßgeschneidert sind. Dieses Materialien werden aus cyclischen oder bicyclischen Alkoholen, die wenige oder keine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen enthalten, hergestellt.

**[0005]** US-Patentschrift Nr. 3,544,535 beschreibt die Herstellung und Polymerisation von 2-(Pentafluorphenyl)hexafluorisopropylacrylat. Die optischen Eigenschaften des Polymers sind nicht beschrieben.

**[0006]** Die US-Patentschriften Nr. 3,520,863 und 3,723,507 beschreiben eine Reihe von Perfluorcycloalkylacrylaten und Polymere davon. Die Verwendung von tertiären Alkoholen wird nicht berichtet und optische Eigenschaften der Polymere werden nicht besprochen.

**[0007]** US-Patentschrift Nr. 5,045,397 beschreibt die Herstellung und Verwendung von bestimmten Klebstoffen, die in optischen Systemen verwendet werden sollen. Ein Polymerklebstoff mit einem bestimmten Brechungsindex wird durch Copolymerisation von bestimmten Monomeren mit bekannten Brechungsindizes hergestellt. Obwohl einige leichtfluorierte Monomere beschrieben sind, werden hochfluorierte Monomere nicht offenbart.

**[0008]** US-Patentschrift Nr. 5,223,593 beschreibt Acrylatmonomere und deren (Co-)Polymere, die so ausgelegt sind, dass sie eine geringe C-H-Bindungsdichte relativ zu Poly(methylmethacrylat) aufweisen, um die Intensitäten der Schwingungsbanden in optischen Kunststofffaserkernen zu reduzieren. Die Absorbanz bei 600–1.200 nm wurde reduziert, die Absorbanz bei höheren Frequenzen ist jedoch nicht angegeben. Die beschriebenen Acrylate wurden aus hochfluorierten primären Alkoholen hergestellt.

**[0009]** US-Patentschrift Nr. 5,093,888 beschreibt eine polymere optische Vorrichtung (speziell einen durch Spritzgießen hergestellten Y-förmigen Wellenleiterteiler), die einen amorphen Polymerklebstoff, der 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat umfasst und einen Brechungsindex von 1,418 aufweist, verwendet, um optische Fasern in einem Polytetrafluorethylen-Abstandshalter, der einen fluorierten Polyetheretherketon-Kern enthält, zu halten.

**[0010]** US-Patentschrift Nr. 5,311,604 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer polymeren optischen Verbindung. Nützliche Polymere sollen die sein, die für die Wellenlänge des zu verwendenden Lichts transparent sind. Aufgelistete Beispiele umfassen Poly(methylmethacrylat) ("PMMA"), Polycarbonate, Polyurethane, Polystyrene und Polyolefine. In einem Beispiel wird ein „Copolymer aus deuteriertem PMMA-d8(sic) und Tetrafluorpropylmethacrylat“ verwendet, um optische Fasern an eine geformte PMMA-Vorrichtung zu kleben.

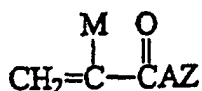
**[0011]** US-Patentschrift Nr. 5,343,544 beschreibt eine polymere optische Verbindung. Die Vorrichtung umfasst ein polymeres Substrat und Umhüllungsbestandteile, die zum Beispiel aus einer Kombination fluorierter und nichtfluorierter photopolymerisierbarer (Meth)acrylat- und Di(meth)acrylat-Monomere produziert werden können.

**[0012]** Die gleiche Kombination von Monomeren soll zum Versiegeln von optischen Fasern in der Vorrichtung nützlich sein. Substitution von Wasserstoffatomen mit Fluoratomen in dem Polymer soll im Stande sein, den Brechungsindex des Polymers und Verluste bei Wellenlängen im nahen Infrarotbereich zu reduzieren, es wird jedoch kein Beispiel eines Systems mit nur Halogenacrylat und kein Hinweis auf den Grad, zu dem der Verlust oder Brechungsindex gesteuert werden kann, gegeben. Copolymerisation von zwei oder mehr Monomeren soll ein Copolymer mit einem maßgeschneiderten Brechungsindex bereitstellen können.

**[0013]** Vorrichtungen, die in Telekommunikationsanwendungen (wie denen, die oben in '604 und '544 beschrieben sind) verwendet werden, erfüllen vorzugsweise bestimmten Normen für Verhalten, Haltbarkeit und desgleichen. Die Normen, auf die gewöhnlich beim Besprechen solcher Vorrichtungen verwiesen wird, sind die so genannten „Bellcore-Spezifikationen“. Anforderungen an faseroptische Verzweigungskomponenten umfassen Parameter für optischen Verlust (d. h. Verlust, der über den hinaus geht, der durch die Vorrichtung bedingt ist), verwendbare Wellenlängenbereiche, Beständigkeit gegenüber Verhaltensvariabilität, die durch Temperatur und Feuchtigkeit verursacht wird, optisches Nebensprechen, Eintauchen in Wasser, Entflammbarkeit, usw. All solche Parameter können mindestens teilweise von den Materialien, die verwendet wurden, um die Vorrichtung herzustellen, abhängen. Zum Beispiel müssen die Materialien sehr geringe Absorptionsverluste in den Wellenlängenbereichen von 1.260 bis 1.360 nm (namentlich 1.310 nm) und von 1.480 bis 1.580 nm (namentlich 1.550 nm) aufweisen, wobei über diese Bereiche geringe Verluste unter extremen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen aufrechterhalten werden müssen. Für einen 1 × 2 Verteiler beträgt der berechnete Eigenverlust 3,01 Dezibel (dB), wobei ein Dezibel als  $-10 \log(I_o/I_i)$  definiert ist, worin  $I_o$  für die Intensität des Ausgangs und  $I_i$  für die Intensität des Eingangs steht. Der maximale erlaubbare überschüssige Verlust in einem 1 × 2 Verteiler wird z. B. als nicht mehr als 0,25 dB pro Faser plus nicht mehr als 0,5 dB pro Wellenleiteranschluss, der eine Eingangsfasern mit einer Ausgangsfaser verbindet, quantifiziert.

**[0014]** Gegenwärtig erhältliche Materialien, mit Ausnahme von Glas, haben nicht bewiesen, dass sie in der Lage sind, alle oder selbst die meisten dieser strengen Anforderungen zu erfüllen.

**[0015]** In Kürze stellt die vorliegende Erfindung halogenierte Acrylate mit der allgemeinen Formel



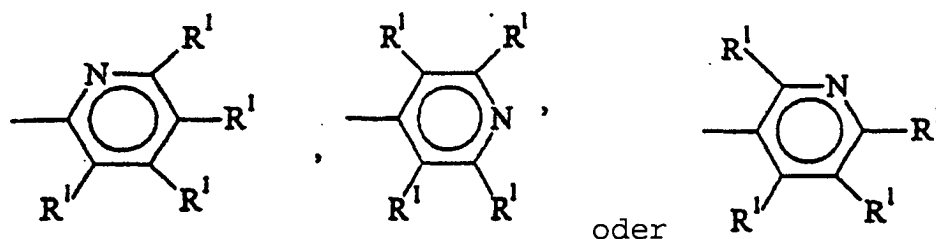
bereit, wobei:

M für H, CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I oder CF<sub>3</sub> steht, M vorzugsweise für H, F oder Cl steht, M aufgrund von Verfügbarkeit, Reaktivität und thermischer Stabilität insbesondere für H steht;

A für Sauerstoff oder Schwefel steht; und

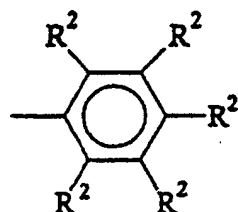
Z für eine Gruppe mit maximal 150 Kohlenstoffatomen stehen kann und für

(1)



worin R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander für F, Cl oder Br steht;

(2)

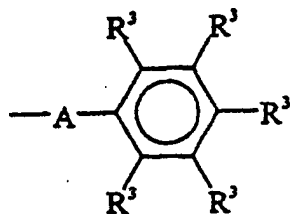


worin R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für

(a) eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-

(i) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische Gruppe,

- (ii) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Gruppe,  
 (iii) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe,  
 (iv) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe und  
 (v) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylgruppe,  
 (b) F, Cl, Br, I, Q (nachstehend definiert), R<sup>4</sup>COO-, R<sup>4</sup>O-, -COOR<sup>4</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> oder -SO<sub>2</sub>OR<sup>4</sup> steht, worin R<sup>4</sup> für eine beliebige Gruppe von (a)(i), (a)(ii), (a)(iii), (a)(iv) und (a)(v) steht, stehen kann, oder zwei beliebige benachbarte Gruppen R<sup>2</sup> zusammen eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatische oder aromatische Ringeinheit bilden können, worin n Fluor- oder Chlorguppen gegebenenfalls durch Gruppen R<sup>2</sup> ersetzt werden können, wobei n für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 25 steht und R<sup>2</sup> wie oben definiert ist, wobei Q für



steht, worin A wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass alle Gruppen R<sup>2</sup> in dem Molekül nur dann gleich sein können, wenn R<sup>2</sup> nicht für Cl, F, Br, oder I steht; und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander für

- (a) eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-  
 (i) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische Gruppe,  
 (ii) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Gruppe,  
 (iii) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe,  
 (iv) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe und  
 (v) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylgruppe,  
 (b) F, Cl, Br, I, Q (oben definiert), R<sup>4</sup>COO-, R<sup>4</sup>O-, -COOR<sup>4</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> oder -SO<sub>2</sub>OR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> für eine beliebige Gruppe von (a)(i), (a)(ii), (a)(iii), (a)(iv) und (a)(v) steht, stehen kann, oder zwei beliebige benachbarte Gruppen R<sup>3</sup> zusammen eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatische oder aromatische Ringeinheit bilden können, worin n Fluor- oder Chlorguppen gegebenenfalls durch n Gruppen R<sup>3</sup> ersetzt werden können, wobei n für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 25 steht und R<sup>3</sup> wie oben definiert ist; mit der Maßgabe, dass wenn M für F steht und A für O steht, Z nicht für eine Pentaphenylgruppe steht;

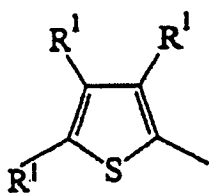
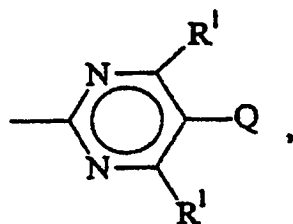
(3) -C(R<sub>i</sub>)<sub>2</sub>E, worin beide Gruppen R<sub>i</sub> zusammen Teil einer perfluorierten, perchlorierten oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatischen Ringgruppe sind oder jeweils unabhängig voneinander für perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-

- (a) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische Gruppen,  
 (b) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Gruppen,  
 (c) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppen,  
 (d) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppen oder  
 (e) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylgruppen,  
 (f) C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Heteroarylgruppen,  
 (g) C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Heteroaralkylgruppen,  
 (h) C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Heteroalkarylgruppen,

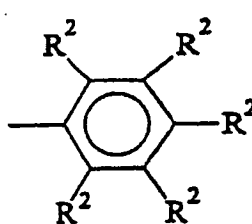
stehen können, wobei die Heteroatome eins oder mehrere der Atome O, N und S sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe R<sub>i</sub> eine oder mehrere der folgenden umfasst:

- (1) mindestens eine geradkettige C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische oder C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Gruppe,  
 (2) mindestens ein Ethersauerstoffatom und  
 (3) mindestens eine verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische Gruppe, und

E für R<sub>f</sub>,



oder



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sub>f</sub> und Q wie oben definiert sind, stehen kann oder

(4)  $-CR_f(E)_2$ ,

wobei E jeweils unabhängig voneinander wie oben definiert ist und  $R_f$  wie oben definiert ist.

**[0016]** In einem anderen Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung ein Polymer bereit, das mindestens eine Monomereinheit, die sich von den oben beschriebenen Halogenacrylaten ableitet, umfasst sowie optische Vorrichtungen und optische Materialien, die aus solch einem Polymer hergestellt werden.

**[0017]** In noch einem anderen Gesichtspunkt stellt diese Erfindung di- und trifunktionelle Acrylate als Vernetzungsmittel mit geringen Wasserstoffgehalt, gewöhnlich nicht mehr als die erforderlichen drei H-Atome um jede Acrylatgruppe, bereit.

**[0018]** In noch einem anderen Gesichtspunkt stellt diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes, ausgewählt aus  $ClCF_2CFCIOR_f^8$  and  $Cl_2CFCFCIOR_f^8$ , bereit, das den Schritt der direkten Fluorierung von  $Cl_2CHCH_2OR^8$  beziehungsweise  $Cl_3CCH_2OR^8$ , worin  $R^8$  für eine  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl- oder acylhaltige Gruppe steht, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, und  $R_f^8$  für die entsprechende perfluoralkyl- oder perfluoracylhaltige Gruppe steht, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, umfasst.

**[0019]** In dieser Anmeldung treffen die folgenden Definitionen zu, es sei denn, eine gegensätzliche Absicht ist ausdrücklich angegeben:

- (a) „Gruppe“ oder „Verbindung“ oder „Monomer“ oder „Polymer“ oder „Monomereinheit“ bedeutet eine chemische Spezies, die Substitution durch herkömmliche Substituenten, die keine Auswirkungen auf das gewünschte Produkt haben, ermöglicht, wie zum Beispiel lineare oder verzweigte Alkyl- oder Halogenalkylgruppen;
- (b) „optischer Koppler“ oder „Verbindung“ bedeutet eine Vorrichtung, die eine oder mehrere optische Eingangsfasern mit einer oder mehreren optischen Ausgangsfasern verbindet, und umfasst Vorrichtungen wie Verteiler und Kombinatoren;
- (c) „Acrylat“ umfasst entsprechendes „Methacrylat“ und andere 2-substituierte Acrylate innerhalb dieser Anmeldung; und
- (d) tiefgestelltes „ $f$ “ bezieht sich auf eine perhalogenierte Gruppe.

**[0020]** Die halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung weisen relativ wenige C-H-Bindungen auf, gewöhnlich nicht mehr als drei (d. h. die um die Acrylat-Ungesättigkeit) oder nicht mehr als fünf (um die Methacrylat-Ungesättigkeit). Dieser Mangel an Wasserstoffen bedeutet, dass diese Verbindungen sehr wenig Absorption bei den Infrarotwellenlängen, die von Interesse sind, d. h. 1.260–1.360 nm und 1.480–1.580 nm, aufweisen. Da diese Materialien in optischen Anwendungen, insbesondere Vorrichtungen, die Licht leiten, wie Wellenleiter und optische Verbindungen, verwendet werden können, ist das Minimieren von Signalverlust aufgrund von Absorption durch das Material, aus dem die Vorrichtung hergestellt ist, sehr wichtig und wünschenswert.

**[0021]** Trotz der Tatsache, dass die Acrylate der vorliegenden Erfindung hochhalogeniert sind, sind sie relativ leicht zu polymerisieren, optisch klar, weisen geringen optischen Verlust auf, sind Flüssigkeiten oder Feststoffe mit relativ niedrigen Schmelzpunkten oder lösen sich hinreichend in niedriger schmelzenden Comonomeren, stellen amorphe Polymere mit guter thermischer Stabilität und hohen Molekulargewichten und Polymere (typischerweise Copolymere) mit Brechungsindizes, die praktisch denen von optischen Glasfasern entsprechen, bereit. Diese Charakteristiken machen sie ausgezeichnete Kandidaten zur Verwendung als Materialien in polymeren optischen Vorrichtungen, insbesondere Wellenleiter und optische Koppler.

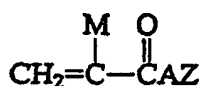
**[0022]** Gegenwärtig erhältliche, aus Glas hergestellte optische Vorrichtungen werden eine nach der anderen in Handarbeits-Arbeitsgängen, die sehr arbeitsintensiv sind und zu geringer Produktivität neigen, produziert. Die Polymere der Erfindung können automatisch durch bekannte Polymerverarbeitungsverfahren zu optischen Vorrichtungen, die mechanisch stabil und im Wesentlichen identisch sind, verarbeitet werden, was zu erheblichen Verbesserungen bei der Zuverlässigkeit der Produkte und der Wirtschaftlichkeit führt. Die polymeren optischen Vorrichtungen der vorliegenden Erfindung können in großen Stückzahlen produziert und unter harten praktischen Einsatzbedingungen ohne übermäßige Beschädigung und/oder übermäßigen Verlust der Eigenschaften gebraucht werden.

**[0023]** [Fig. 1](#) ist ein Vergleich der graphischen Darstellungen der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge eines Polymers, das sich von einer Ausführungsform der halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung ableitet, mit zwei halogenierten Vergleichspolyacrylaten.

**[0024]** Die halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung sind für verschiedene optische Anwendungen nützlich. Sie zeigen mehrere äußerst wünschenswerte Charakteristiken, die Leichtigkeit der Polymerisation, optische Klarheit und günstige Schmelzpunkte umfassen, und Polymere davon weisen sehr geringe Absorption in kritischen Infrarotbereichen (d. h. 1.260–1.360 nm und 1.480–1.580 nm) auf und minimieren daher optischen Verlust aufgrund von Absorption. Wenn halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung polymerisiert werden oder wenn zwei oder mehr copolymerisiert werden, ist das resultierende Polyacrylat amorph, weist gute thermische Stabilität und ein relativ hohes Molekulargewicht auf und kann einen Brechungsindex aufweisen, der praktisch dem einer optischen Glasfaser entspricht.

**[0025]** Weiterhin können halogenierte Acrylate der Erfindung copolymerisiert werden, um Copolymere mit besonders gewünschten physikalischen Eigenschaften, wie Brechungsindex ( $n_A$ ), Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), optische Absorption, usw., herzustellen. Trotz veröffentlichter Theorien über das Vorhersagen solcher Eigenschaften basierend auf Additivitätserwägungen (z. B. die Fox-Gleichung für  $T_g$ ), haben wir gefunden, dass bestimmte Kombinationen von Monomeren, insbesondere die mit hoher Molekularmasse, Copolymere mit nicht vorhergesagten Brechungsindizes ergeben und dass physikalische Eigenschaften und chemische Reaktivitäten dieser hochhalogenierten Monomere nicht von vornherein vorhergesagt werden können. Weiterhin haben wir gefunden, dass Synthese und Messung erforderlich sind, um den exakten Brechungsindex und die Reaktivität dieser hochhalogenierten Monomere zu bestimmen, und dass Copolymere hergestellt werden müssen, um ihren genauen Brechungsindex und Schmelzpunkt zu bestimmen; Berechnungen und Vorhersagen sind nicht ausreichend. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt den Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Brechungsindizes für eine Reihe von Homopolymeren der Erfindung.

**[0026]** Halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung weisen die allgemeine Formel



auf, wobei M, A und Z wie oben definiert sind.

**[0027]** Der Teil des Moleküls mit Ausnahme der Einheit Z definiert ein typisches Acrylat, wenn A für Sauerstoff steht, und ein Thioacrylat, wenn A für Schwefel steht. Wie der Fachmann auf dem Gebiet der Polymerwissenschaften weiß, sind Acrylate eine breite Klasse von polymerisierbaren Materialien, deren Chemie wohldefiniert ist.

**[0028]** Obwohl M typischerweise für H steht, können andere Substituenten, wie  $\text{CH}_3$ , F, Cl, Br, I oder  $\text{CF}_3$ , anstelle von Wasserstoff verwendet werden. Eine jede solche Substitution sollte jedoch unter Beachtung der gewünschten Verhaltenscharakteristik(en) des Materials (z. B. Brechungsindex des Polymers, Leichtigkeit der Polymerisation, flüssiger Zustand bei Verwendungstemperatur(en), sehr geringe Absorption in den kritischen Infrarotbereichen, Monomererhältlichkeit und Kosten, usw.) ausgeführt werden.

**[0029]** Viele Acrylate erfüllen mehrere der oben erwähnten Kriterien bezüglich akzeptabler Materialien. Zum Beispiel weisen Acrylate relativ niedrige Schmelzpunkte auf und können zu amorphen Polymeren mit hohen Molekulargewichten polymerisiert werden. Vordem erhältliche Acrylate sind jedoch nicht in der Lage gewesen, die Kriterien zu erfüllen, die sich auf optisches Verhalten beziehen. Speziell wiesen solche Acrylate eine unakzeptable hohe Absorption in den oben erwähnten Infrarotwellenlängenbereichen auf. Im Gegensatz dazu weisen halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung eine akzeptable geringe Absorption in diesen Wellenlängenbereichen auf.

**[0030]** In der oben dargelegten allgemeinen Formel kann A entweder für Sauerstoff oder für Schwefel stehen. (Obwohl der Begriff "Acrylat" normalerweise nur die Verbindungen umfassen würde, worin A für Sauerstoff steht, umfasst der Begriff für vorliegende Zwecke die Verbindungen, worin A für Schwefel steht.) Aus Gründen der Erhältlichkeit der Ausgangsmaterialien, der hydrolytischen Stabilität und möglicher Gerüche sind die Verbindungen, worin A für Schwefel steht, nicht so bevorzugt wie die, worin A für Sauerstoff steht.

**[0031]** Die Einheit Z der obigen Formel hat mindestens zwei wichtige Funktionen. Erstens trägt sie zum Maßschneiden des Brechungsindex der polymerisierten halogenierten Acrylate bei. Da der Brechungsindex von optischen Faserkernen und Umhüllungsschichten im Allgemeinen in den Bereich von 1,44 bis 1,46 fällt, ist dies ein wünschenswerter Brechungsindexbereich für optische Materialien der Erfindung. Aus den halogenierten Acrylaten der vorliegenden Erfindung hergestellte Homopolymere weisen vorzugsweise einen Brechungsindex zwischen etwa 1,36 und etwa 1,56 auf. Weiterhin können Acrylatmonomere gemischt werden,

um Copolymere mit einem Brechungsindex in dem gewünschten Bereich bereitzustellen. Da der Brechungsindex von den meisten Gläsern, die in optischen Faserkernen verwendet werden, ungefähr 1,457 beträgt, kann ein bevorzugter Brechungsindex eines Copolymers der Erfindung ungefähr 1,450 betragen. Es sollte verstanden werden, dass in einer optischen Vorrichtung der Brechungsindex eines Kerns wünschenswerterweise leicht höher als der der Umhüllung ist, und der Brechungsindex des Kerns wünschenswerterweise dem Brechungsindex eines optischen Faserkerns der Faser, die mit der Vorrichtung verbunden ist, entspricht. Typischerweise kann der Brechungsindex der Umhüllung in einer Vorrichtung etwas geringer als der des Kerns sein (wobei der Unterschied vorzugsweise etwa 0,007 beträgt).

**[0032]** Zweitens trägt die Masse der Einheit Z dazu bei, den prozentualen Gewichtsanteil von Wasserstoff in den halogenierten Acrylaten der vorliegenden Erfindung niedrig zu halten. Um akzeptable geringe Absorption in den Infrarotwellenlängenbereichen, die von Interesse sind (d. h. die Wellenlängen, wobei Oberschwingungen von Schwingungsfrequenzen von C-H-Bindungen absorbieren), zu erreichen, ist es wünschenswert, den prozentualen Gewichtsanteil von Wasserstoff in der Verbindung so niedrig wie möglich zu halten. Eine empirische Regel bezüglich der Beziehung zwischen molarem Volumen und Absorptionsverlust bei 1,480 nm ist durch Erfahrungswerte entwickelt worden: um den Absorptionsverlust unter 0,1 dB/cm (bei 1.480 nm) zu halten, weist ein Halogenacrylat der Erfindung, worin A für O und M für H steht, wünschenswerterweise ein molares Volumen von mindestens 150 ml/mol, noch bevorzugter mindestens 200 ml/mol und insbesondere mindestens 250 ml/mol auf. Die entsprechenden Halogenmethacrylate, worin A für O und M für CH<sub>3</sub> steht, erfordern höhere molare Volumen, um das 0,1 dB/cm (bei 1.480 nm) Absorptionsverlustkriterium zu erfüllen. Um zum Erreichen dieses molaren Zielvolumens beizutragen, hat Z die wichtige Funktion, das molekulare Volumen zu erhöhen, ohne Wasserstoffatome zu dem halogenierten Acrylat der vorliegenden Erfindung zu addieren, so dass die Wirkung der Wasserstoffatome, die die Doppelbindung umgeben, minimiert wird. Copolymere von halogenierten Acrylaten, wobei eins oder mehrere der Monomere eine relativ kleine Gruppe Z umfasst und eins oder mehrere Monomere eine relativ große Gruppe Z umfasst, so dass das gesamte molare Volumen des Copolymers mindestens 150 ml/mol beträgt, fallen auch in den Bereich der vorliegenden Erfindung.

**[0033]** Schließlich beeinflusst die Gruppe Z die chemische Stabilität und den Schmelzpunkt des Monomers und des resultierenden (Co-)Polymers (der resultieren (Co-)Polymere). Insbesondere haben wir gefunden, dass eine beliebige von drei Arten von Substituenten an dem Ester Teil des Acrylats bevorzugt sind: Einbeziehung eines Ethersauerstoffs in eine aliphatische oder aromatische Gruppe; Mischungen von Stellungsisomeren aromatischer Substituenten und verzweigte aliphatische Einheiten; sowie Kombinationen davon.

**[0034]** Wie vorher erwähnt, kann Z für eine von vier Arten von Gruppen stehen. Erstens kann Z die allgemeine Formel  $-C(R_f)_2E$  aufweisen, worin jede Gruppe R<sub>f</sub> und E wie oben definiert sind.

**[0035]** R<sub>f</sub> jeweils betreffend, umfassen Beispiele für potentiell nützliche C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> acyclische aliphatische Gruppen Methyl-, Methoxymethyl-, Ethoxymethyl-, Propoxymethyl-, Butoxymethyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Methoxyethoxymethyl- (d. h. CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>), Methoxypropoxymethyl-, Methoxyethoxyethoxymethyl-, Ethoxyethoxymethyl-, Ethoxyethyl- und Methoxyethylgruppen. Für jede genannte Alkylgruppe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen sind Isomere davon, insbesondere verzweigte Isomere, in dieser Definition enthalten. Weiterhin sind alle Alkylgruppen Fluoral kyl- oder Fluorchloralkylgruppen, dass heißt, alle Wasserstoffatome sind durch Fluoratome, Chloratome oder Kombinationen davon ersetzt worden.

**[0036]** Beispiele für potentiell nützliche Gruppen R<sub>f</sub>, die C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Gruppen umfassen, umfassen Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-, Bicyclo{2.2.1}hexyl-, Bicyclo{2.2.2}octyl-, Bicyclo{3.2.2}nonyl- und Bicyclo{4.4.0}decylgruppen. Jede beliebige der cycloaliphatischen Gruppen kann C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenstoffsubstituenten sowie oben genannte acyclische aliphatische Gruppen in einer beliebigen Position davon, die mit Erwägungen des sterischen Umfangs im Einklang steht, umfassen. Wie erwähnt, sind alle Wasserstoffatome der cycloaliphatischen Gruppen durch Fluoratome, Chloratome oder Kombinationen davon zu ersetzen.

**[0037]** Beispiele für Gruppen R<sub>f</sub> als potentiell nützliche C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppen umfassen Phenyl-, Naphthyl-, Indenyl-, Biphenyl-, Anthracyl-, Phenanthryl- und Fluorenylgruppen, wobei alle Wasserstoffatome durch Fluoratome, Chloratome, Bromatome oder Kombinationen davon ersetzt worden sind.

**[0038]** Beispiele für Gruppen R<sub>f</sub> als potentiell nützliche C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylgruppen umfassen Methylphenyl-, Ethylphenyl-, Methyl-naphthyl-, Dimethylphenyl-, Indanyl- und Butylphenylgruppen, wobei alle Wasserstoffatome durch Fluoratome, Chloratome, Bromatome oder Kombinationen davon ersetzt worden sind.

**[0039]** Beispiele für Gruppen  $R_f$  als potentiell nützliche  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkylgruppen umfassen Phenethyl- und Benzylgruppen, wobei alle Wasserstoffatome durch Fluoratome, Chloratome, Bromatome oder Kombinationen davon ersetzt worden sind.

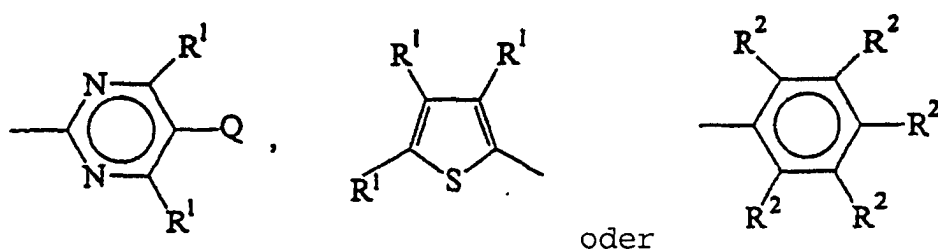
**[0040]** Beispiele für potentiell nützliche Gruppen  $R_f$ , die  $C_4$ - $C_{20}$ -Heteroaryl-, -Heteroaralkyl- und -Heteroalkarylgruppen umfassen, umfassen beliebige cyclische Aromaten mit mindestens einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom im Ring, die die mit  $C_1$ - $C_{10}$  geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenstoffsubstituenten sowie den oben genannten aliphatischen Gruppen in einer beliebigen Position davon, die mit Erwägungen des sterischen Umfangs im Einklang steht, umfassen. Nützliche Heteroaromaten umfassen Furan, Thiophen, Pyrrol, 1,2- und 1,4-Pyran, 1,2- und 1,4-Thiopyran, Pyridin, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Isothiazol, Imidazol, Pyrazol, 1,2,3- und 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,4-Dioxin, 1,4-Dithiin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Oxathiin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Oxazin und 1,2-, 1,3- und 1,4-Thiazin. Es sollte verstanden werden, dass alle Wasserstoffatome von jedem der oben genannten Heteroarylringsysteme und deren alkylsubstituierten Analogen durch Fluoratome, Chloratome, Bromatome oder Kombinationen davon zu ersetzen sind.

**[0041]** Zusätzlich zu den Einzelring-Heteroaryl-, -Heteroaralkyl- und -Heteroalkarylgruppen können Gruppen  $R_f$  analoge heteroaromatische Verbindungen mit kondensierten Ringen umfassen, die Benzofuran, Thionaphthen, Indol, Isothionaphthen, Isobenzofuran, Isoindol, 1,2- und 1,4-Benzopyran, 1,2- und 1,4-Benzothiopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzpyrazol, Benzotriazol und zahlreiche kondensierte Ringgruppen mit drei oder mehr Ringen mit mindestens einem N-, O- oder S-Atom, die beliebige mit  $C_1$ - $C_{10}$  geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenstoffsubstituenten sowie oben genannten acyclischen aliphatischen Gruppen in einer beliebigen Position davon, die mit Erwägungen des sterischen Umfangs im Einklang steht, umfassen. Es sollte verstanden werden, dass alle Wasserstoffatome von jedem der oben genannten Heteroarylringsysteme und deren alkylsubstituierten Analogen durch Fluoratome, Chloratome, Bromatome oder Kombinationen davon zu ersetzen sind.

**[0042]** Einige Gruppen  $R_f$ , die für bestimmte Anwendungen besonders nützlich sein können, umfassen Methyl-, Chlormethyl-, Ethoxymethyl-, (2-Chlorethoxy)methyl-, Trichlorethoxymethyl-, Hexyl-, Cyclohexyl- und Butoxymethylgruppen.

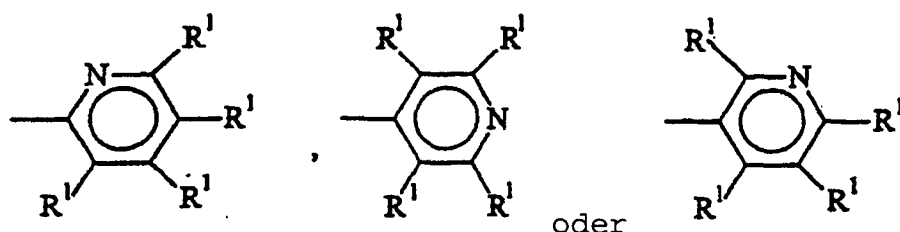
**[0043]** Gruppen  $R_f$ , die verzweigte aliphatische oder Alkylgruppen umfassen, können bevorzugt werden, wenn Mischungen verzweigter Isomere oder Stereoisomere erhalten werden können, die in der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Halogenacrylats resultieren, um leichte Handhabung der Monomere bereitzustellen.

**[0044]** E stellt einen von vier Substituenten dar. Speziell kann E für  $R_f$ ,



wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R_f$  und Q wie oben definiert sind, stehen. In einer bevorzugten Ausführungsform steht  $R^1$  oder  $R^2$  jeweils für F.

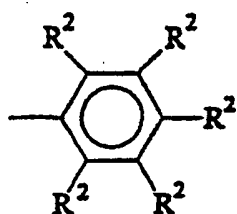
**[0045]** Z kann auch einer beliebigen der Formeln



worin  $R^1$  jeweils wie oben definiert ist, entsprechen. Wenn Z dieser Formel entspricht, umfassen bevorzugte Verbindungen die, wobei  $R^1$  jeweils entweder für F oder Cl steht.

**[0046]** Drittens kann Z auch der Formel



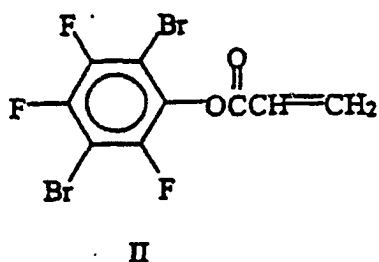
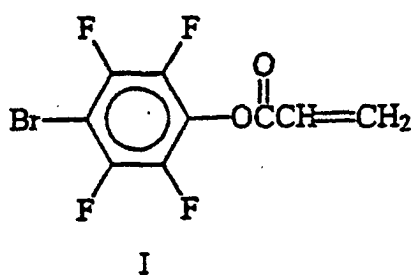


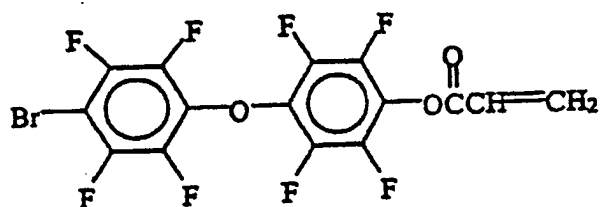
wobei  $R^2$  jeweils wie vorher definiert ist, entsprechen.

**[0047]** In einer bevorzugten Ausführungsform steht mindestens ein  $R^2$  für F,  $OC_6F_5$ ,  $SC_6F_4CF_3$ ,  $OC(O)C_6F_5$  oder  $OSO_2C_4F_9$ .

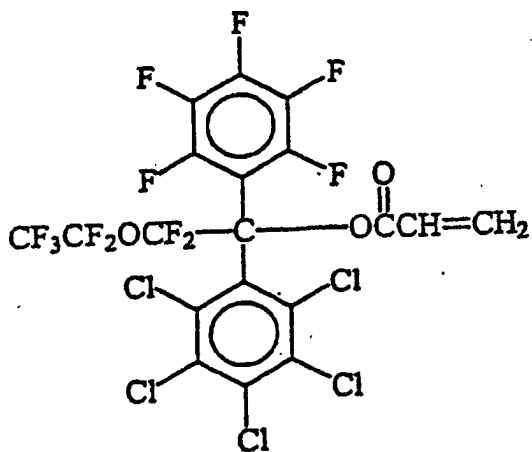
**[0048]** Viertens kann Z der Formel  $CR_f(E)_2$  entsprechen, wobei E und  $R_f$  jeweils wie vorher definiert sind.

**[0049]** Einige bevorzugte halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung mit Homopolymeren mit Brechungsindices, die größer als oder gleich 1,457 sind (d. h. „Materialien mit hohem Index“), werden durch die folgenden Formeln dargestellt:

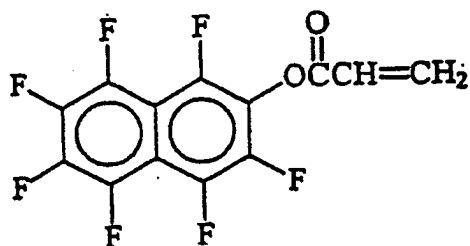




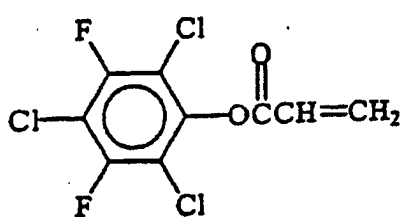
III



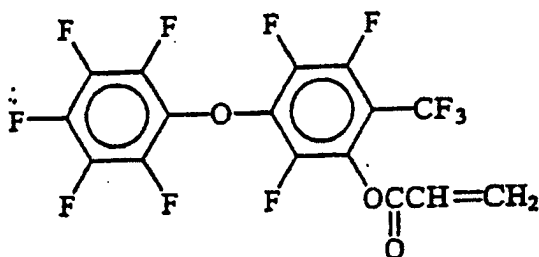
IV



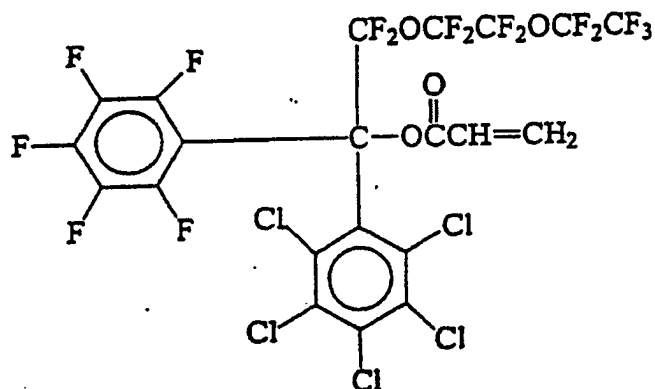
V



VI

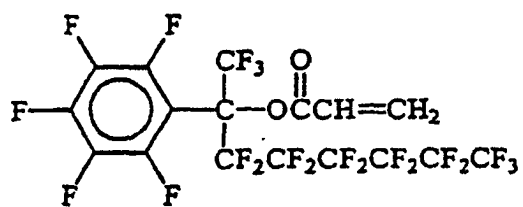


VII

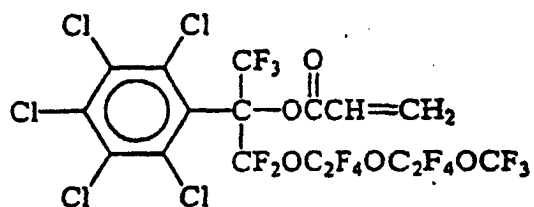


XVI

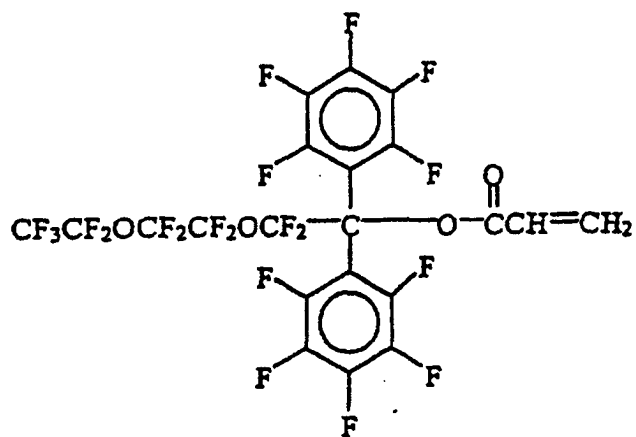
[0050] Einige bevorzugte halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung mit Homopolymeren mit Brechungsindizes unter 1,457 (d. h. „Materialien mit niedrigem Index“), werden durch die folgenden Formeln dargestellt:



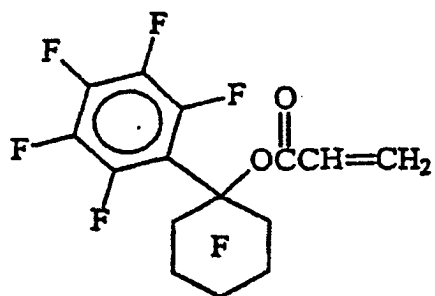
VIII



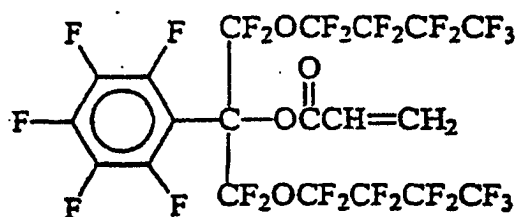
IX



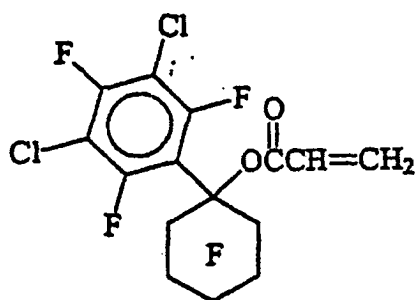
X



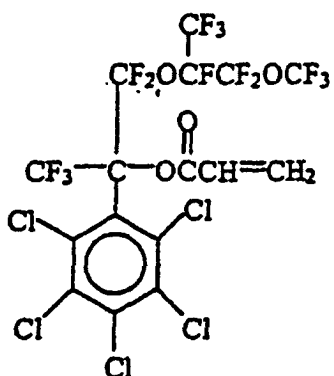
XI



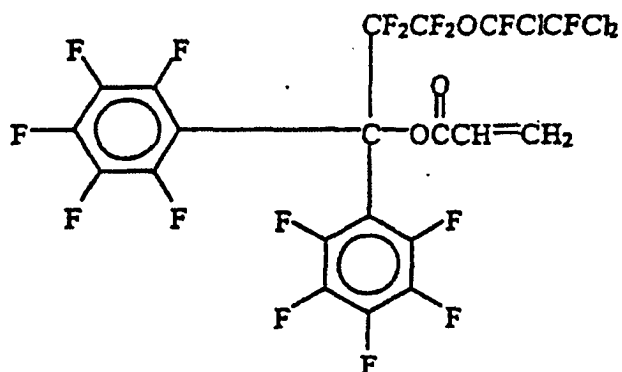
XII



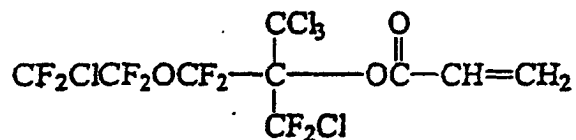
### XIII



XIV

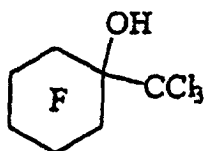


XV

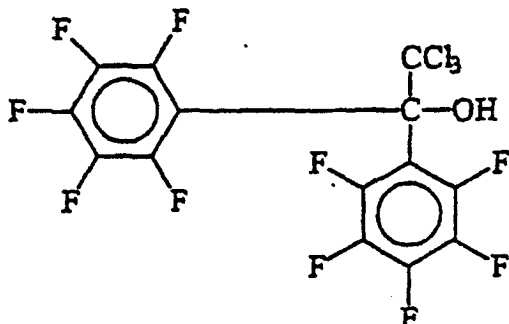


XVII

**[0051]** Zusätzlich zu den oben gezeigten Acrylatmonomeren können die folgenden tertiären Carbinole leicht in die entsprechenden Acrylate, von deren Homopolymeren erwartet wird, dass sie Materialien mit niedrigem Index sind, umgewandelt werden:



XVIII



XIX

[0052] In den obigen Formeln stellt



einen Cyclohexylring, worin alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt wurden (d. h. eine Perfluorcyclohexylgruppe), dar.

[0053] Viele bevorzugte halogenierte Acrylatmonomere der Erfindung umfassen mindestens eine Perfluorethereinheit. Eine Etherbindung ermöglicht eine leichte Variation der Struktur des zu fluorierenden Ausgangsmaterials und des fluorierten Produkts. Es ist gefunden worden, dass die Perfluorethergruppe günstige physikalische Eigenschaften, wie niedriger Schmelzpunkt oder flüssiger Zustand bei 23°C, bereitstellt, während sie die Steuerung des Brechungsindex des entsprechenden Homopolymers und verwandter Copolymere durch Steuerung von Struktur und Substituenten ermöglicht.

[0054] Aus diesen Acrylaten hergestellte Homopolymere weisen charakteristische Brechungsindexe auf. Dementsprechend kann jemand, der wünscht eine oder mehrere dieser Verbindungen (oder ein beliebiges der halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung) zu verwenden, als halogeniertes Acrylat, dessen Homopolymer einen Brechungsindex aufweist, der dem entspricht, der gewünscht wird, auswählen oder kann zwei oder mehr dieser Acrylatmonomere auswählen und sie copolymerisieren, um ein Polymer bereitzustellen, das den gewünschten Brechungsindex aufweist.

[0055] [Fig. 1](#) zeigt graphische Darstellungen der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge für drei halogenierte Polyacrylate: Poly(perfluorphenylacrylat) (PFPA) (Vergleichskurve C), Poly(perfluorphenylthioacrylat) (PFPTA) (Vergleichskurve B) und Verbindung VIII der obigen vorliegenden Erfindung (Kurve A). PFPA ist im Handel von Polysciences, Inc. (Warrington, PA) erhältlich, wohingegen PFPTA und Verbindung VIII zum Beispiel durch Reaktion von Acryloylchlorid mit Pentafluorothiophenol beziehungsweise 2-(Pentafluorphenyl)-2-perfluoroctanol hergestellt werden können. Die oben erwähnten Wellenlängenbereiche, die von Interesse sind, sowie die akzeptablen Absorptionsgrenzen in diesen Wellenlängenbereichen (die auf den oben erwähnten Bellcore-Spezifikationen beruhen) werden durch die Kästen D und E dargestellt. Wie ersichtlich ist, weisen alle drei der Polyacrylate akzeptable (d. h. sehr geringe) Absorption in dem 1.310-nm-Bereich auf, aber nur Verbindung VIII weist ein völlig akzeptables Absorptionsprofil in dem 1.550-nm-Bereich auf.

[0056] Die halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung können durch Reagieren eines Acrylsäurederivats, wie Acryloylchlorid oder Acrylsäureanhydrid, mit einem perhalogenierten Alkohol, Alkoxid oder alkoxy-substituierten Alkohol in Gegenwart einer organischen Base (z. B. ein tertiäres Amin) hergestellt werden. Bei Verwendung von 2-Acryloyloxyheptafluornaphthalen (Verbindung V) als ein Beispiel, kann man Heptaflu-

or-2-naphthol mit Acryloylchlorid und Triethylamin in einem geeigneten Lösemittel, wie Acetonitril, zur Reaktion bringen. (Siehe nachstehendes Beispiel 1 für mehr Einzelheiten.) Der Durchschnittsfachmann ist aufgrund des Qualifikationsniveaus, das er besitzt, wie nachstehend erörtert, zur Wahl des Lösemittels (der Lösemittel), der Temperatur, des Drucks und anderer Reaktionsvariablen fähig.

**[0057]** Perhalogenierte Alkoxide können aus den entsprechenden perhalogenierten Alkoholen durch Behandlung mit einer Base oder durch Behandlung einer perhalogenierten Carbonylverbindung mit einem Alkalimetallfluorid (z. B. KF) oder perhalogenierten Carbanionquellen, wie organometallische Reagenzien (z. B. Organolithium- oder Grignard-Reagenzien), hergestellt werden. Perhalogenierte Alkohole oder Carbonylverbindungen können durch die folgenden Verfahren hergestellt werden:

- 1) Addition einer perhalogenierten organometallischen Verbindung an ein perhalogeniertes Keton (z. B.  $C_6F_5MgCl + R_f^6COR_f^6 \rightarrow R_f^6R_f^6C_6F_5COH$ , wobei die Gruppe  $R_f^6$  jeweils unabhängig voneinander für eine perhalogenierte geradkettige, verzweigte oder cyclische aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen kann und bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthalten kann). Das perhalogenierte Keton kann durch ähnliche Addition einer perhalogenierten organometallischen Verbindung an ein perhalogeniertes Säurefluorid hergestellt werden, oder kann durch direkte Fluorierung eines Esters eines sekundären Alkohols, gefolgt von Spaltung des resultierenden perhalogenierten sekundären Esters hergestellt werden.
- 2) Verdrängung eines Fluoratoms durch einen Hydroxyrest (oder latenten Hydroxyrest) an einer perhalogenierten Arenverbindung.

**[0058]** Eine bevorzugte Klasse perhalogenierter Alkohole oder Ketone ist etherhaltige perhalogenierte Alkohole oder Ketone. Diese können durch direkte Fluorierung einer etherhaltigen Estervorstufe eines primären oder sekundären Alkohols hergestellt werden. Zum Beispiel können sie durch Reaktion eines Alkohols und entweder Propylenglycol (Schema 1) oder Epichlorhydrin (Schema 2), um einen sekundären Alkohol zu produzieren, der dann acyliert und durch direkte Fluorierung fluoriert und der resultierende perhalogenierte Ester durch ein beliebiges der in US-Pat. Nr. 5,466,877 beschriebenen Verfahren, die hierin durch eine Literaturangabe inkorporiert sind, gespalten werden kann, hergestellt werden. Perfluorierte Ketone der Struktur  $R_f^7OCF_2COCF_3$ ,  $R_f^7OCF_2COCF_2Cl$  und  $R_f^7OCF_2COCF_2OR_f^7$ , worin  $R_f^7$  für eine lineare Perfluoralkyl- oder Perfluoroxyalkylgruppe mit zwei bis zwanzig Kohlenstoffatomen steht, sind bei der Herstellung der Acrylate dieser Erfindung besonders nützlich, um eine niedrige Tg und hohe molare Volumen zu verleihen.

Reaktionsschema 1

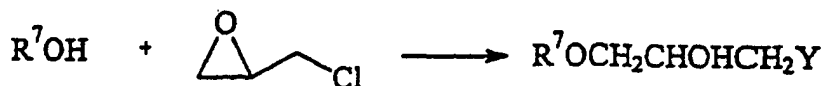


1) Acylierung

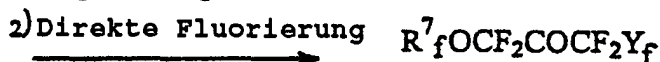


3) Spaltung

Reaktionsschema 2



1) Acylierung

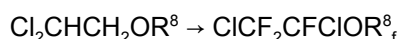


3) Spaltung

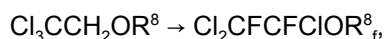
wobei  $R^7$  für eine lineare Alkyl- oder Oxyalkylgruppe, die durch eine beliebige der Gruppen  $-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,

$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{OCH}_3-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  oder  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  terminiert sein kann, steht, wobei  $\text{R}_f^7$  jeweils für das perhalogenierte Analog von  $\text{R}^7$  steht und  $\text{R}^7$  und  $\text{R}_f^7$  1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen und  $\text{Y}$  für  $\text{Cl}$ ,  $\text{OR}^7$  und  $\text{Y}_f$  für  $\text{Cl}$  oder  $\text{OR}_f^7$  stehen kann. Bevorzugte Klassen von perfluorierten Etherketon-Zwischenprodukten sind die Mono- oder Diether, worin  $\text{R}_f^7$  für eine Perfluor- oder Per(chlorfluor)alkylgruppe mit 2–12 Kohlenstoffen, die bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, steht. Auf ähnliche Weise kann direkte Fluorierung der Di- oder Triester zu Di- oder Triketonen führen.

**[0059]** Halogenierte Acrylate, die zusätzlich zu Fluor Brom oder Chlor enthalten, sind beim Erhöhen des Brechungsindex der entsprechenden Homo- und Copolymere nützlich. Chlorfluoralkylacrylate können durch die vorher beschriebenen Verfahren aus entweder Chlorfluorketonen oder Chlorfluoracylhalogeniden hergestellt werden. Siehe Beispiel 24. Höhere Mengen an Chlor in dem Acrylat sind beim Erhöhen des Brechungsindex besonders nützlich. Überraschenderweise ist gefunden worden, dass 1,1-Dichlorethoxyether und 1,1,1-Trichlorethoxyether, wenn sie direkter Fluorierung unterzogen werden, eine Umlagerung eingehen, um 1,2-Dichlor-perfluorethoxyether beziehungsweise 1,1,2-Trichlor-perfluorethoxyether zu produzieren. Siehe Beispiele 11 und 21 und Tabelle 4, Verbindungen 4–2, 4–3 und 4–22. Diese Umlagerung ist in einer Ausführungsform wie folgt dargestellt:



und



wobei  $\text{R}^8$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ alkyl- oder acylhaltige Gruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, und  $\text{R}_f^8$  für die entsprechende perhalogenalkyl- oder perhalogenacylhaltige Gruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, steht. Perhalogenalkyl- oder perhalogenacylhaltige Ester können gespalten werden, um wie vorher beschrieben Perhalogenketone und Perhalogensäurefluoride zu produzieren.

**[0060]** Bevorzugte Verbindungen entsprechen den Formeln  $\text{ClCF}_2\text{CFClOR}_f^8$  and  $\text{Cl}_2\text{CFCFCIOR}_f^8$  und werden durch direkte Fluorierung von Verbindungen der Formeln  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{OR}^8$  beziehungsweise  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OR}^8$ , worin  $\text{R}^8$  für eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder Acylgruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, und  $\text{R}_f^8$  für die entsprechende perfluoralkyl- oder perfluoracylhaltige Gruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, stehen kann, hergestellt.

**[0061]** Die Umlagerung ist angesichts der bekannten Instabilität von  $\alpha$ -Chlorethern (siehe Adcock, u. a., U.S. Govt. Report Nr. AD139958 (1984)) überraschend. Diese 1,2-Dichlorperfluorethylether und 1,1,2-Trichlorperfluorethylether sind als Lösemittel und bei der Herstellung von Perfluor- und Chlorperfluorvinylethern (siehe US-Pat. Nr. 5,350,497) nützlich. Eine bevorzugte Untergruppe dieser 1,2-Dichlorperfluor-/Per(chlorfluor)ether ist die, worin die Gruppe  $\text{R}_f^8$  1 bis 12 Kohlenstoffatome und bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält. Eine andere bevorzugte Untergruppe ist die, worin die bevorzugte Gruppe  $\text{R}_f^8$  auch eine  $\text{COF}$ - oder  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppe enthält.

**[0062]** Brechungsindex- und optische Absorbanzdaten für mehrere der Verbindungen, deren Strukturen oben gezeigt sind, sind in der nachstehenden Tabelle 1 gegeben.

TABELLE 1

Verb.	Beispiel	Homopolymer $n_{1,31}$	Homopolymer $n_{1,31}$ berechn.	Homopolymer durchschnittl. abs/cm <sup>1</sup>		Homopolymer abs/cm >0,01 <sup>2</sup>	
				1.260-1.360 nm	1.480-1.580 nm	1.260-1.360 nm	1.480-1.580 nm
I	6	1,515	1,523	0,004	0,012	1.350-1.360	1.480-1.580
IV	2	1,488	1,465	-	-	-	-
V	1	1,523	1,487	0,006	0,012	1.343-1.360	1.480-1.580
VI	5	1,547	1,550	0,003	0,005	1.350-1.360	1.480-1.485
VII	4	1,465	1,452	0,002	0,008	1.352-1.360	1.480-1.500
VIII	22	1,380	1,348	0,003	0,006	1.357-1.360	keine
IX	9	1,444	1,405	-	-	-	-
X	3	1,424	1,386	0,006	0,06	1.350-1.360	1.480-1.580
XI	7	1,418	1,386	0,004	0,002	1.340-1.360	keine
XII	15	1,368	1,331	-	-	-	-
XIII	8	1,446	1,421	0,003	0,003	1.345-1.360	keine
	10	1,503	1,492	0,006	0,007	1.348-1.360	1.480-1.500
	11	1,441	1,425	0,003	0,003	1.355-1.360	keine

<sup>1</sup>Durchschnittliche Abs/cm ist die durchschnittliche Lichtabsorption pro Zentimeter über den vermerkten Wellenlängenbereich. Der Zielwert beträgt <0,01.

<sup>2</sup>Abs/cm >0,01 gibt die Teile des Wellenlängenbereichs an, worin die Absorption/cm größer ist als 0,01.

(-) in Tabelle 1 und nachfolgenden Tabellen bedeutet, dass keine Messung durchgeführt wurde.



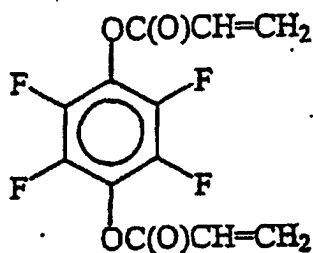
**[0063]** Die Daten von Tabelle 1 zeigen, dass eine Reihe von Halogenacrylatkandidaten akzeptable niedrige Absorbanzen in den Zielwellenlängenbereichen aufweisen. Außerdem zeigen diese Daten, dass Berechnungen des Brechungsindex der Homopolymere (W. Groh und A. Zimmermann, *Macromolecules*, 24, (Dezember, 1991), S. 6660) den beobachteten Brechungsindex nicht vorhersagen können, insbesondere angesichts des Erfordernisses, den Brechungsindex mit einer Genauigkeit in der dritten Dezimalstelle vorherzusagen.

**[0064]** Wie vorher erwähnt, sind die halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung relativ leicht zu polymerisieren. Wie die meisten Acrylate sind sie radikalisch polymerisierbar, häufig unter weniger drastischen Bedingungen. In anderen Worten, obwohl Sauerstoff normalerweise aus den Bereichen, wo eine Acrylatpolymerisation durchgeführt wird, ausgeschlossen werden muss, brauchen andere Materialien (z. B. Wasser) nicht so ausgeschlossen werden.

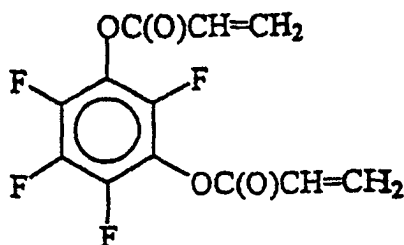
**[0065]** Wie bei den meisten Acrylaten kann die Radikalpolymerisation der halogenierten Acrylate der vorliegenden Erfindung durch Wärme oder Licht initiiert werden, gegebenenfalls jedoch vorzugsweise in Gegenwart eines thermischen beziehungsweise eines Photoinitiators. Von diesen zwei Initiierungsarten wird Photoinitiierung, insbesondere UV-Photoinitiierung, bevorzugt. Bei der Wahl eines Initiators sollten Erwägungen der oben erwähnten Zielstellungen für optischen Verlust in Betracht gezogen werden. Zum Beispiel sind bestimmte UV-Initiatoren bei Wellenlängen im nahen Infrarotbereich hochabsorbierend. Ein UV-Initiator, der sich bei den Wellenlängen, die von Interesse sind, als nicht besonders absorbierend erwiesen hat, ist 2,2-Diethoxyacetophen,  $\text{Ph-C(O)CH(OCH}_2\text{CH}_3)_2$ , wobei Ph für Phenyl steht, der nachstehend als DEAP bezeichnet wird.

**[0066]** Wie bei vorher besprochenen Syntheseeinheiten, befähigt das Qualifikationsniveau, das der Durchschnittsfachmann besitzt, ihn zur Wahl des Lösemittels (der Lösemittel), der Temperatur, des Drucks und anderer Polymerisationsbedingungen. Dennoch können weitere Einzelheiten für ähnliche Polymerisationen zum Beispiel bei S. R. Sandler und W. Karo in *Polymer Syntheses*, Band 1, 2. Ausgabe, Kap. 10 (S. 317–376) Academic Press, Inc., New York (1992) gefunden werden.

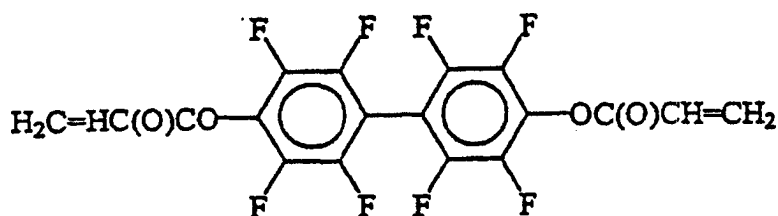
**[0067]** Gegebenenfalls können halogenierte Acrylatpolymere der Erfindung vernetzt werden. Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, die durch Vernetzen von Acrylatpolymeren erzielt werden, umfassen erhöhte Tg, gesteigerte Festigkeit, reduziertes Quellen bei Aussetzung zu Lösemittel oder anderen kleinen Molekülen und reduzierte Flexibilität. Alle diese Eigenschaften können äußerst wünschenswert beim Erreichen der Anforderungen der „Bellcore-Spezifikationen“ für optische Verzweigungskomponenten, die aus Acrylaten dieser Erfindung hergestellt werden, sein. Typische Acrylatvernetzer weisen C-H-Bindungen zusätzlich zu denen in der Acrylatfunktionalität auf und können optische Absorbanzen in den wichtigen Wellenlängenbereichen von 1.260 bis 1.360 nm und 1.480 bis 1.580 nm (supra) nachteilig beeinflussen. Es besteht daher ein Bedarf an polyfunktionellen Acrylatvernetzern mit weniger C-H-Bindungen in dem Molekül, vorzugsweise mit CH nur in der Acryloylgruppe und an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Polyoleinheit, wobei die C-H-Bindungen insbesondere auf nur die der Acrylatgruppen beschränkt werden (d. h. keine anderen C-H-Bindungen in dem Molekül). In einer optischen Vorrichtung kann der Vernetzer bei einem relativ kleinen Bestandteil vorliegen und somit kann ein höherer Wasserstoffgehalt toleriert werden. Acrylate, die aus perhalogenierten aromatischen Polyolen hergestellt werden, entsprechen diesem Kriterium. Veranschaulichende Beispiele dieser polyfunktionellen Acrylate umfassen Tetrafluorhydrochinondiacyrat (XX), Tetrafluorresorcindiacyrat (XXI) und Octafluor-4,4'-biphenoldiacyrat (XXII). Acrylate anderer halogenerter (chlorierter oder bromierter) aromatischer Polyole können auch als Vernetzer dieser Erfindung nützlich sein. Die entsprechenden polyfunktionellen homologen Methacrylatvernetzer können beliebige der hierin vermerkten Acrylatvernetzer ersetzen.



XX



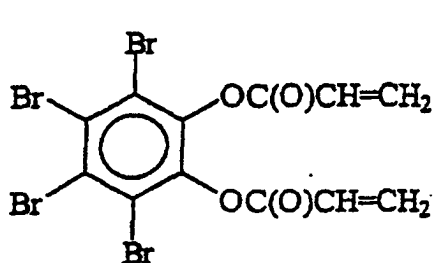
XXI



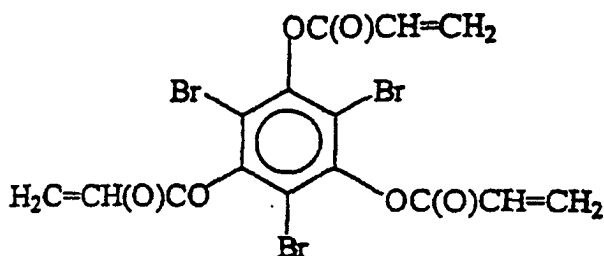
XXII

[0068] Eine Reihe bromierter aromatischer Polyole kann leicht käuflich erworben werden oder kann z. B. durch die Reaktion von Brom mit einem aromatischen Polyol, wie im Fachgebiet bekannt, synthetisiert werden. Die Reaktion des bromierten aromatischen Polyols mit zum Beispiel Acryloylchlorid in Gegenwart einer Base wie Triethylamin stellt die gewünschten Acrylate dieser bromierten aromatischen Polyole bereit. Veranschaulichende Beispiele für acylierte perhalogenierte aromatische Polyole umfassen Tetrachlorhydrochinondiacyrat, Tetrabromcatechindiacyrat (XXIII), Tetrachlorcatechindiacyrat, Tetrabromresorcindiacyrat, Tetrachlorresorcindiacyrat, Tribromphloroglucinoltriacyrat (XXIV), Tribrompyrrogalloltriacyrat (XXV) und Tribrom-1,2,4-benzentrioltriacyrat (XXVI).

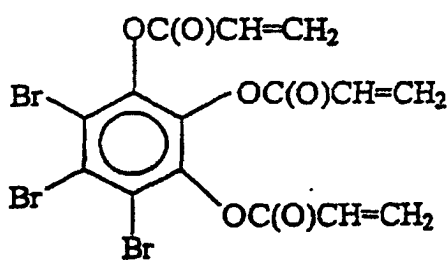
[0069] Tribromresorcindiacyrat und Trichlorresorcindiacyrat können auch als Vernetzer nützlich sein. Sie können in optischen Vorrichtungen nützlich sein, wo die Anzahl an Wasserstoffatomen weniger wichtig ist.



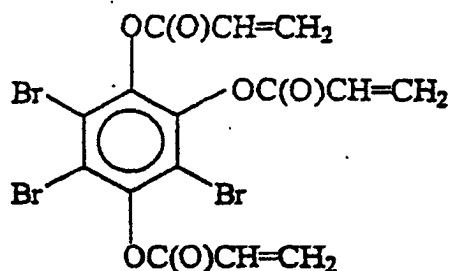
XXIII



XXIV



XXV



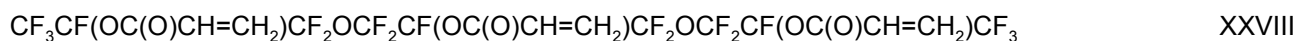
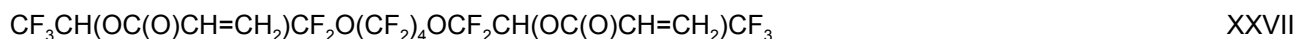
XXVI

[0070] Nichtaromatische acyclische aliphatische halogenierte Polyolpolyacrylate können auch als Vernetzungsmittel in der Erfindung nützlich sein. Polyacrylate können z. B. durch die Reaktion eines perhalogenierten Polyols mit einem Acryloylhalogenid, vorzugsweise Acryloylchlorid, hergestellt werden. Perhalogenierte Polyole können durch die Perfluorierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoff-Polyols oder eines halogenierten, vorzugsweise chlorierten, aliphatischen Polyols durch bekannte Fluorierungsverfahren, wie direkte Fluorierung, hergestellt werden.

[0071] Acyclische aliphatische halogenierte Polyolpolyacrylate können der allgemeinen Formel  $R^9_f(CR^{18}R_fOC(O)CH=CH_2)_q$  entsprechen, wobei  $R^{18}$  für H oder F stehen kann,  $R_f$  wie vorher definiert ist, q für eine ganze Zahl, die 2 oder größer ist, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, stehen kann, und  $R^9_f$  vorzugsweise für eine acyclische aliphatische halogenierte Gruppe, die frei von ethylenischer oder anderer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheit ist und die mindestens 1 Kohlenstoffatom aufweist und gegebenenfalls bis zu 50, vorzugsweise bis zu 10, Nichtkohlenstoffatome, wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in der aliphatischen Kette umfassen kann, steht.  $R^9_f$  kann einen oligomeren Polyether, ein oligomeres Polyamin, oligomeres

Polythiol oder Polyetheramin umfassen, so dass die Gesamtzahl der Atome in der  $R_f^9$ -Kette (d. h. die Kombination der Kohlenstoffatome und verbindenden Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome) bis zu 150, vorzugsweise bis zu 50, noch bevorzugter bis zu 25 und insbesondere nicht mehr als 20 betragen kann. Bei den in der Gruppe  $R_f^9$  enthaltenen Halogenatomen kann es sich um Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor, noch bevorzugter einer Kombination aus Fluor und Chlor und insbesondere ausschließlich Fluor handeln.

**[0072]** Repräsentative acyclische aliphatische halogenierte Polyolpolyacrylate sind durch die folgenden Formeln fluorierter Acrylate dargestellt:



**[0073]** Halogenierte Acrylate der vorliegenden Erfindung sind bei der Herstellung von Polymeren, wobei der Brechungsindex und der optische Verlust des Polymers sorgfältig gesteuert werden müssen, nützlich. Polymere und Copolymere, die aus den Monomeren hergestellt werden, finden Verwendung bei der Produktion von optischen Vorrichtungen wie Verteiler, Koppler, Lichtleiter und Wellenleiter. Außerdem finden (Co-)Polymere der vorliegenden Erfindung Verwendung als Klebstoffe und indexabgestimmte Verbindungen zum Verbinden optischer Elemente, wie Linsen, Spiegel, optische Fasern, Lichtleiter und Wellenleiter. (Co-)Polymere der Erfindung finden ferner Verwendung als Umhüllungs- und/oder Schutzmaterialien für optische Vorrichtungen, wie die oben genannten, sowie optische Fasern.

**[0074]** Zusätzlich zu den oben erwähnten Verwendungen sind die erfindungsgemäßen Monomere und Polymere in einer Vielfalt von Anwendungen, wie Flammenschutzmittel, Schutzbeschichtungen und Klebstoffe, nützlich. Acrylate aus bromierten aromatischen Polyolen können beim Erhöhen des Brechungsindex eines beliebigen Acrylsystems, das Vernetzen und/oder Flammfestigkeit erfordert, von Nutzen sein.

**[0075]** Die Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung sind weiterführend durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die speziellen Materialien und Mengen davon sowie andere Bedingungen und Einzelheiten, die in diesen Beispielen vorgetragen werden, sollten nicht verwendet werden, um diese Erfindung unzulässigerweise zu beschränken.

## BEISPIELE

**[0076]** Sofern nicht anderweitig vermerkt, sind alle Materialien im Handel von Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) erhältlich. „Raumtemperatur“ oder „Umgebungstemperatur“ bedeutet etwa 21°C. Alle synthetisierten chemischen Strukturen wurden durch spektroskopische Analyse bestätigt.

## PRÜFVERFAHREN

### Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>)

**[0077]** Polymerfolien wurden aus verflüssigten Monomeren (oder Monomermischungen), die mit 0,2–0,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des (der) polymerisierbaren Polymers (Polymere), eines Photoinitiators, vorzugsweise  $PhC(O)CH(OCH_2CH_3)_2$  (DEAP), gedopt wurden, hergestellt, mit Hilfe eines Spritzenfilters filtriert, Sauerstoff entzogen, zwischen zwei siliconbehandelte Polyethylenterephthalat-(PET)Trennlagen platziert und Ultraviolettstrahlung einer 50-Watt-Quecksilberbogenlampe von Oriol (Oriol Corp., Stratford, CT) oder einer Sylvania Schwarzlicht-Leuchtstoffröhre (Sylvania 350 BL Röhre, Siemens Corp./Osram Sylvania Inc., Danvers, CT) für 30–60 Minuten bei ungefähr 23°C ausgesetzt. Die polymeren Folien wurden ferner bei 60–70°C für ungefähr 30 Minuten erwärmt, dann bei 120°C in einem Ofen für mehrere Stunden gehärtet, um vollständige Aushärtung zu gewährleisten. Die Trennlagen wurden entfernt und die Folien wurden in einem Umluftofen bei 105°C für mindestens 4 Stunden, jedoch nicht länger als 10 Stunden, getrocknet. Die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) jeder Probe wurde durch Differential Scanning Kalorimetrie unter Verwendung eines Thermoanalysesystems 7-Serie von Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT) mit einem generellen Temperaturbereich von –50 bis 200°C bestimmt. Die T<sub>g</sub>-Werte wurden nach ASTM Protokoll E1356-91 bestimmt, mit der Ausnahme, dass ein linearer Anstieg von 20°C/Minute verwendet wurde. Wenn ein Übergang in dem generellen Bereich nicht gefunden werden konnte, wurde der Temperaturbereich wie erforderlich erweitert. Die Messungen wurden nach zwei Erwärmungs- und Abkühlzyklen durchgeführt. Die T<sub>g</sub> wurde als eine Mittelpunktbestimmung des Punktes, bei dem die Ableitung der interpolierten Steigung des Übergangs gleich

Null war, aufgezeichnet.

#### Brechungsindex ( $n_\lambda$ )

**[0078]** Der Brechungsindex wurde durch Einbringen einer optischen Faser, die in der Lage ist, Licht der erforderlichen Wellenlänge  $n_\lambda$  zu transportieren (typischerweise eine 8 mW Dauerstrichlaserdiode bei 1.300 nm) in ein flüssiges Monomer oder Monomergemisch, Polymerisieren des Monomers (der Monomere) wie oben beschrieben, um ein Polymer zu erhalten, und Messen der Intensität der Rückstrahlung von der Grenzfläche von Faser und Probe, bestimmt. Dies wurde mit der Intensität der Rückstrahlung, wenn die gleiche Faser in ein Material mit bekanntem Index (Wasser) bei der Prüfwellenlänge eingetaucht wurde, verglichen. Unter Verwendung des Wertes des Brechungsindex der Faser selbst wurde der Index des geprüften Materials berechnet. Feste Materialien wurden erst geschmolzen und die Faser eingebracht. Um die Empfindlichkeit der Messungen zu erhöhen, wurde die Intensität des einfallenden Lichtes mit einem Rechteckwellengenerator von einem Funktionsgenerator (HP 8013A Pulsgenerator, Hewlett Packard Instruments, Palo Alto, CA) moduliert und das gefundene Signal unter Verwendung eines Lock-in-Detektors (Stanford Research Systems Modell SR510 Lock-In-Verstärker, Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, CA), dem das gleiche Rechteckwellenreferenzsignal gegeben wurde, analysiert. Die Brechungsindexmessungen waren zu  $\pm 0,0015$  reproduzierbar.

#### Optische Absorbanz

**[0079]** Absorbanzmessungen wurden an polymerisierten zylindrischen Stopfen der Probe durchgeführt. Der Stopfen wies typischerweise einen Durchmesser von 0,5 cm und eine Höhe von 1 cm auf. Verflüssigtes Monomer wurde mit 0,2 Gewichts-% DEAP gedopt, filtriert, Sauerstoff entzogen und vor der Polymerisation in eine Kunststoffform eingetragen. Die Polymerisation wurde durch Bestrahlen mit einer UV-Lampe, typischerweise Oriel Modell 6281, für 30 Minuten bewirkt, gefolgt von Wärmehärten bei 60–80°C unter UV-Licht für eine weitere Zeitspanne von 30 Minuten bis mehrere Stunden, um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen. Die Absorbanz der Stopfen wurde unter Verwendung eines UV-Spektrometers (Modell UV-3101PC, Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD), ausgestattet mit einer integrierenden Kugel, gemessen. Um den Verlust an Prüflichtintensität aufgrund von Reflektion und Streuung von der Oberfläche des Stopfens, der als ein Absorptionsverlust gemessen werden würde, zu beseitigen, wurde eine Grundlinienabsorption (der Verlust, aufgezeichnet bei 1.050–1.070 nm) von dem gesamten Spektrum abgezogen.

#### Beispiel 1

##### Heptafluornaphthylacrylat (Verbindung V)

**[0080]** Eine Mischung aus 25 g Octafluornaphthalen (PCR Inc.; Gainesville, FL), 12 g KOH und 100 ml tertiärem Butylalkohol wurde für etwa 3,5 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Wasser wurde zugegeben und der tertiäre Butylalkohol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der in dem Kolben verbliebene Rückstand wurde mit HCl angesäuert und die wässrige Mischung dreimal mit 75 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit 150 ml destilliertem Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft, um einen halbkristallinen Feststoff zu ergeben. Umkristallisation aus heißem Hexan ergab 18 g Heptafluor-2-naphthol (72% Ausbeute) als leicht braun gefärbte Kristalle.

**[0081]** 15 g Heptafluor-2-naphthol wurden in 150 ml Acetonitril gelöst und auf 0°C abgekühlt, bevor 12 ml Triethylamin und 7 ml Acryloylchlorid, sequentiell mit einer Spritze langsam zugegeben wurden. Dies resultierte in der Bildung eines hellen Niederschlags. Die Reaktion wurde für etwa zwei Stunden bei 0°C und etwa zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen und auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und dreimal mit 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft, um ein rötlich-orange gefärbtes Öl zu ergeben. Vakuumdestillation (75–78°C, 67 Pa) ergab 16,3 g (90% Ausbeute) 2-Acryloyloxyheptafluornaphthalen (Verbindung v) als eine farblose Flüssigkeit. Ein Homopolymer, hergestellt aus dem Acrylat wie in Beispiel 13 nachstehend beschrieben, wies einen Brechungsindex  $n_{1,31}$  von 1,523 und durchschnittliche abs/cm von 0,006 (1.260–1.360 nm) und durchschnittliche abs/cm von 0,12 (1.480–1.580 nm) auf.

## Beispiel 2

## 1-Pentafluorphenyl-1-pentachlorphenyl-1-acryloyloxyheptafluorethylether (Verbindung IV)

**[0082]** Hexachlorbenzen (35 g) wurde in 160 ml wasserfreiem Ethylether bei  $-40^{\circ}\text{C}$  aufgeschlämmt. Eine 2,5 M Hexanlösung von n-Butyllithium (54,1 ml) wurde zugegeben und die Reaktion für 30 Minuten bei  $-40^{\circ}\text{C}$  gerührt. Perfluor-2-ethoxyacetylfluorid (40 g, Reinheit 72%, hergestellt aus 2-Ethoxyethylacetat durch das in Beispiel 1 der US-Patentschrift Nr. 5,326,919, inkorporiert hierin durch eine Literaturangabe, beschriebene Verfahren) wurde zu dem Reaktionsgemisch mit einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  zugegeben, das dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml kalter 5%-iger wässriger HCl gequencht. Die wässrige Mischung wurde mit Ethylether extrahiert und die Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft, um Pentachlorphenylperfluorethoxymethylketon (49% Rohausbeute) zu ergeben. Vakuumdestillation ( $105\text{--}109^{\circ}\text{C}$ , 240 Pa) unter Verwendung einer 15 cm Vigreux-Kolonne ergab 19,7 g einer farblosen Flüssigkeit, die beim Stehen langsam kristallisierte.

**[0083]** Etwa 2,1 g Magnesiummetallspäne (J. T. Baker Inc.; Phillipsburg, NJ) wurden durch Erwärmen unter einer Stickstoffspülung getrocknet, gekühlt und in 50 ml wasserfreiem Ethylether in einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Eine Mischung aus 8,4 g Chlorpentafluorbenzen und 8,1 g Dibromethan wurde tropfenweise zu der Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur unter  $30^{\circ}\text{C}$  für 95 Minuten in einem Eisbad gerührt. Pentachlorphenylperfluorethoxymethylketon (19,4 g), gelöst in 20 ml Ethylether, wurde zugegeben und ungefähr eine Hälfte des Ethylethers aus dem Reaktionskolben abdestilliert. Wasserfreier 2-Methoxyethylether (50 ml) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf  $75^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion wurde mit 150 ml 10%-iger wässriger HCl gequencht, mit Dichlormethan extrahiert und die Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer zu einem Öl eingedampft. Chromatographie an einer  $5 \times 35$  cm Silicagel-Säule (230–400 Maschen, 60 Å) unter Verwendung von 4 : 1 Hexan : Toluol als das Elutionslösemittel ergab 15,1 g (61% Ausbeute) 99,9% reines 1-Pentafluorphenyl(1-pentachlorphenyl)(2-pentafluorethoxy)difluorethanol als ein farbloses hartes Wachs.

**[0084]** Eine 14,8 g Probe von 1-Pentafluorphenyl(1-pentachlorphenyl)(2-pentafluorethoxy)difluorethanol in 150 ml Dichlormethan wurde unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf  $5^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Acryloylchlorid (2,1 ml) wurde zugegeben, gefolgt von tropfenweiser Zugabe von trockenem, destilliertem Triethylamin (3,6 ml, J. T. Baker). Das Reaktionsgemisch wurde für 90 Minuten unter Rückfluss erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt, für 14 Stunden gerührt und mit 250 ml Wasser gequencht. Die organische Schicht wurde gewonnen und im Rotationsverdampfer eingedampft, um ein gelbes Öl zu ergeben. Chromatographie an einer  $5 \times 40$  cm Silicagel-Säule (230–400 Maschen, 60 Å) unter Verwendung von 8 : 1 Hexan-Ethylacetat als das Elutionslösemittel ergab 12,9 g (80% Ausbeute) 1-Pentafluorphenyl-1-pentachlorphenyl-1-acryloyloxyheptafluor-ethylether (Verbindung IV) als eine farblose Flüssigkeit.

## Beispiel 3

## 1-Acryloyloxy-1,1-bis(pentafluorphenyl)-2-(2-pentafluorethoxytetrafluorethoxy)difluorethan (Verbindung X)

**[0085]** Etwa 9,7 g Magnesiummetallspäne wurden durch Erwärmen unter einer Stickstoffspülung getrocknet, abgekühlt und in 250 ml wasserfreiem Ethylether in einer trockenen Stickstoffatmosphäre suspendiert. Eine Mischung aus 40,5 g Chlorpentafluorbenzen und 37,6 g Dibromethan wurde tropfenweise zu der Suspension zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei weniger als  $30^{\circ}\text{C}$  in einem Eisbad gerührt. Etwa 34,8 g Perfluor-2-(2-ethoxyethoxy)acetylfluorid, hergestellt durch direkte Fluorierung von Di(ethylenglycol)ethyletheracetat, wie in dem vorher inkorporierten Beispiel 1 der US-Patentschrift Nr. 5,326,919 beschrieben, wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde mit verdünnter wässriger HCl gequencht und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösemittel durch Rotationsverdampfen entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert ( $136\text{--}138^{\circ}\text{C}$ , 1330 Pa), um 44,2 g (36% Ausbeute) 1,1-bis(pentafluorphenyl)-2-(2-pentafluorethoxytetrafluorethoxy)difluorethanol als eine blassgelbe Flüssigkeit zu ergeben.

**[0086]** Eine 15,4 g Probe von 1,1-Bis(pentafluorphenyl)-2-(2-pentafluorethoxy-tetrafluorethoxy)difluorethanol in 50 ml Dichlormethan wurde unter einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff auf  $5^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Acryloylchlorid (2,05 ml) wurde zugegeben, gefolgt von der tropfenweisen Zugabe von 3,5 ml an trockenem, destilliertem Triethylamin. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde unter Rückfluss erwärmt und zusätzliche 0,35 ml Acryloylchlorid und 0,35 ml Triethylamin wurden zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Erwärmen unter Rückfluss wurde die Reaktion mit Wasser gequencht und die organische Schicht gewonnen und im Rotations-

verdampfer eingedampft, um ein blassgelbes Öl zu ergeben. Chromatographie an einer 5 × 40 cm Silica-gel-Säule (230–400 Maschen, 60 Å) unter Verwendung von 12 : 1 Hexan-Ethylacetat als das Elutionslösemittel ergab 14,4 g 1-Acryloyloxy-1,1-bis(pentafluorphenyl)-2-(2-pentafluorethoxytetrafluorethoxy)difluorethan (88% Ausbeute) (Verbindung X) als eine farblose Flüssigkeit.

#### Beispiel 4

##### 5-Pentafluorphenoxy-3,4,6-trifluor-2-trifluormethylphenylacrylat (Verbindung VII)

**[0087]** Eine Mischung aus 98,4 g Pentafluorphenol, 0,1 g Saccharin-Natrium und 120 ml Hexamethyldisilazan wurde bei 73°C für 17 Stunden nach der anfänglichen heftigen Reaktion gerührt. Destillation bei 160–61°C unter Verwendung einer 15 cm Vigreux-Kolonne ergab 119,3 g, 87% an Pentafluorphenoxytrimethylsilan,  $C_6F_5OSi(CH_3)_3$ .

**[0088]** Eine 56,2 g Probe von Pentafluorphenoxytrimethylsilan wurde mit 50,0 g Octafluortoluen, 3,0 g wasserfreiem CsF (Acros Organics: Pittsburgh, PA) und 100 ml wasserfreiem Acetonitril unter Stickstoff gemischt und bei Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde für 4 Tage durch GLC verfolgt, wobei 3,4 g an zusätzlichem Hexamethyldisilazan zugegeben wurden, um Spuren von Pentafluorphenol wieder in das Silylderivat umzuwandeln. Die Mischung wurde in Wasser gequench, mit Diethylether extrahiert, über  $MgSO_4$  getrocknet und in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Der ölige Rückstand wurde destilliert (80–100°C, 107 Pa), um 74,7 g (88% Ausbeute) 4-Trifluormethylnonafluordiphenylether,  $C_6F_5OC_6F_4-4-CF_3$ , und kleine Mengen an Stellungs-isomeren davon zu ergeben.

**[0089]** Das gesamte Produkt des vorherigen Paragraphs wurde mit 14,7 g 85%-iger KOH in 250 ml t-Butanol gemischt und die Mischung für 17 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter wässriger HCl gequench, mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert, über  $MgSO_4$  getrocknet und die Extrakte in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert (97–120°C, 40 Pa), um 47,8 g (64%) einer Mischung der Isomere von 2-Hydroxy-4-pentafluorphenoxyhexafluortoluen zu ergeben.

**[0090]** Das Isomerengemisch (47,8 g) wurde mit 12,5 ml Acryloylchlorid in 200 ml kaltem Methylenchlorid gemischt und mit 20 ml Triethylamin tropfenweise behandelt. Die Mischung wurde für 17 Stunden gerührt, filtriert und das Filtrat in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Der Rückstand wurde mit Ethylether extrahiert, die Extrakte filtriert und konzentriert und der Rückstand Flash-Chromatographie an etwa 450 cm<sup>3</sup> Silicagel unterzogen. Elution mit 2.000 ml Hexan ergab 40,7 g isomere Acryloyloxy-4-pentafluorphenoxyhexafluortoluene (75% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit. Basierend auf <sup>19</sup>F-NMR-Analyse handelte es sich bei dem Hauptisomer um 2-Acryloyloxy-4-pentafluorphenoxyhexafluortoluen (Verbindung VII).

#### Beispiel 5

##### 2,4,6-Trichlordifluorphenylacrylat (Verbindung VI)

**[0091]** In einen 2 l Dreihalsrundkolben, der mit einem Rührwerk ausgestattet war, wurden 120 g (85% reines) KOH, 200 g 1,3,5-Trichlortrifluorbenzen (Oakwood Products, Inc.; West Columbia, SC) und 600 ml t-Butanol gegeben. Die Mischung wurde für 4 Stunden gerührt und unter Rückfluss erwärmt. Ungefähr 500 ml t-Butanol wurden aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der Kolben wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 600 ml Acetonitril wurden zugegeben. Der Kolben wurde weiter in einem Eisbad gekühlt und 138 ml Acryloylchlorid wurden tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zugegeben. Die Reaktion wurde für eine Stunde bei 0°C, gefolgt von 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde dann mit Eiswasser gequench, mit verdünnter HCl angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden mit gesättigtem wässrigen Natriumbicarbonat und destilliertem Wasser gewaschen, dann über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert (96–105°C, 13–130 Pa), um 219 g 2,4,6-Trichlordifluorphenylacrylat (89.7% Ausbeute) (Verbindung VI) als eine farblose Flüssigkeit, die beim Stehen kristallisierte, zu ergeben.

#### Beispiel 6

##### Bromtetrafluorphenylacrylat (Verbindung I)

**[0092]** Wie in Beispiel 5 wurden 120 g KOH, 110 ml Brompentafluorbenzen (Oakwood Products, Inc.) und 500 ml t-Butanol vereinigt. Die Mischung wurde für 4 Stunden gerührt und unter Rückfluss erwärmt und dann wur-

den ungefähr 400 ml t-Butanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der Kolben wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 500 ml Acetonitril wurden zugegeben. Der Kolben wurde weiter in einem Eisbad gekühlt und 100 ml Acryloylchlorid wurden tropfenweise über einen Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Die Reaktion wurde für eine Stunde bei 0°C, gefolgt von 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Eiswasser gequench, mit verdünnter HCl angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden mit gesättigtem wässrigen Natriumbicarbonat und destilliertem Wasser gewaschen, dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert (98–102°C, 1.600 Pa), um 177 g (67% Ausbeute) einer Mischung von Brompentafluorphenylacrylat-Isomeren als eine farblose Flüssigkeit zu ergeben. Analyse durch <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie wies darauf hin, dass es sich bei dem Hauptisomer um para-Brompentafluorphenylacrylat (Verbindung I) handelte.

#### Beispiel 7

##### 1-Acryloyloxy-1-pentafluorphenylperfluorcyclohexan (Verbindung XI)

**[0093]** Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 60 g Brompentafluorbenzen in 200 ml trockenem Ether zu 6,32 g Magnesium in einer Geschwindigkeit, die einen gleichmäßigen Rückfluss aufrechterhielt, zugegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde gerührt. Perfluorcyclohexanon (hergestellt zum Beispiel wie in US-Patentschrift Nr. 3,321,515, Beispiele 65–68) (67,5 g) wurde auf einmal zugegeben und die Reaktion für etwa 16 Stunden rühren gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml 10%-iger HCl gequench und zweimal mit 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Trocknen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Schicht (über MgSO<sub>4</sub>) und Rotationsverdampfung ergab ein Öl. Vakuumdestillation (82°C, 80 Pa) ergab 74,5 g 1-Pentafluorphenylperfluorcyclohexanol (70% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit.

**[0094]** Unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden 4,63 ml Acryloylchlorid mit Hilfe einer Spritze zu einer eiskalten Lösung aus 21,69 g 1-Pentafluorphenylperfluorcyclohexanol in 100 ml trockenem Ether zugegeben. Triethylamin wurde über CaH<sub>2</sub> destilliert und 7,9 ml (56,3 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Die Reaktion wurde für 30 Minuten in einem Eisbad und für etwa 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und im Rotationsverdampfer eingedampft, um einen öligen Feststoff zu ergeben. Dieser wurde durch eine Silicagel-Säule mit kurzem Weg mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elutionsmittel hindurchgeleitet, um nach Eindampfen ein Öl zu ergeben. Vakuumdestillation (77–80°C, 67 Pa) ergab 15,2 g (63% Ausbeute) 1-Acryloyloxy-1-pentafluorphenylperfluorcyclohexan (Verbindung XI) als eine farblose Flüssigkeit.

#### Beispiel 8

##### 1-Acryloyloxy-1-(3,5-dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)perfluorcyclohexan (Verbindung XIII)

**[0095]** Unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden 29,5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorbenzen (Oakwood Products, Inc.) in 150 ml trockenem Ethylether gelöst. Die Lösung wurde auf –78°C in einem Aceton/Trockeneis-Bad gekühlt, dann mit 62,7 ml n-Butyllithium (2 M Lösung in Hexan) über einen Zeitraum von zwei Stunden behandelt. Das Rühren wurde für 3 Stunden bei –78°C fortgesetzt. Mit Hilfe einer Spritze wurden 34,8 g Perfluorcyclohexanon zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde mit verdünnter HCl gequench, mit Ethylether extrahiert und die Extrakte getrocknet (unter Verwendung von MgSO<sub>4</sub>) und im Rotationsverdampfer eingedampft. Vakuumdestillation (118–120°C, 80–110 Pa) ergab 37,3 g 1-(3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)perfluorcyclohexanol (62% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit.

**[0096]** Unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden 4,43 ml Acryloylchlorid mit Hilfe einer Spritze zu einer eiskalten Lösung aus 20 g 1-(3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)perfluorcyclohexanol in 150 ml trockenem Ethylether zugegeben. Mit Hilfe einer Spritze wurden 7,6 ml Triethylamin (frisch über CaH<sub>2</sub> destilliert) zugegeben und das Rühren für 10 Minuten in dem Eisbad fortgesetzt, wonach das Reaktionsgemisch für etwa 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Petroleumether gewaschen. Das Filtrat und die Wäschen wurden vereinigt und im Rotationsverdampfer eingedampft, um ein Öl zu ergeben, das im Vakuum destilliert wurde (112–119°C, 80 Pa), um 12 g (54% Ausbeute) 1-Acryloyl-1-(3,5-dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)perfluorcyclohexan (Verbindung XIII) als ein Öl, das beim Stehen kristallisierte, zu ergeben.

## Beispiel 9

2-Acryloyloxy-1-((2-trifluormethoxytetrafluoroethoxy)tetrafluoroethoxy)-2-pentachlorphenylpentafluorpropan  
(Verbindung IX)

**[0097]** Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 21,4 g Hexachlorbenzen in 200 ml trockenem Ethylether suspendiert und der Reaktionskolben in einem Acetonitril/Trockeneis-Bad auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Eine 1,6 M Hexanlösung (47,1 ml) von n-Butyllithium wurde mit einer Spritze zugegeben und die Reaktion bei  $-40^{\circ}\text{C}$  für zwei Stunden gerührt. Eine 35 g Probe von 1-((2-Trifluormethoxytetrafluoroethoxy)tetrafluoroethoxy)pentafluoraceton, hergestellt nach dem in dem nachstehenden Beispiel 23 beschriebenen Verfahren, wurde auf einmal zugegeben und die Reaktion unter Rühren für etwa 16 Stunden auf Raumtemperatur kommen gelassen. Die Reaktion wurde mit verdünnter wässriger HCl gequencht und die Mischung mit Ethylether extrahiert. Das Extrakt wurde getrocknet (mit  $\text{MgSO}_4$ ) und im Rotationsverdampfer eingedampft, um ein Öl zu ergeben. Vakuumdestillation ( $133\text{--}135^{\circ}\text{C}$ , 160 Pa) ergab 10 g 1-((2-Trifluormethoxytetrafluoroethoxy)tetrafluoroethoxy)-2-pentachlorphenylpentafluor-2-propanol (18% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit.

**[0098]** Unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde eine eiskalte Lösung von 8,12 g des obigen Perfluoralkohols in 100 ml trockenem Ethylether mit 1,03 ml Acryloylchlorid mit Hilfe einer Spritze behandelt. Triethylamin (1,8 ml, destilliert über  $\text{CaH}_2$ ) wurde mit Hilfe einer Spritze zugegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur für etwa 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und im Rotationsverdampfer zu einem öligen Feststoff eingedampft. Der ölige Feststoff wurde mit Petroleumether extrahiert und die Extrakte zu einem viskosen Öl konzentriert. Dieses Öl wurde im Vakuum destilliert ( $140\text{--}143^{\circ}\text{C}$ , 120 Pa), um 5,5 g (63% Ausbeute) 2-Acryloyloxy-1-((2-trifluormethoxytetrafluoroethoxy)tetrafluoroethoxy)-2-pentachlorphenylpentafluorpropan (Verbindung IX) als ein farbloses Öl zu ergeben.

## Beispiel 10

## Acryloyloxychlorooctafluordiphenylether (Isomerengemisch)

**[0099]** Eine Mischung aus 4,00 g Pentafluorphenol, 4,00 g Chlorpentafluorbenzen, 0,12 g 18-Krone-6-Ether, 1,4 g pulverförmigem 85%-igen KOH und 15 ml Diethylenglycoldimethylether wurde bei  $130^{\circ}\text{C}$  für 18 Stunden gerührt. Die gekühlte Mischung wurde mit Wasser gewaschen, mit Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte im Rotationsverdampfer eingedampft, um 4,6 g eines klebrigen Feststoffs zu ergeben. Vakuumdestillation ( $85\text{--}95^{\circ}\text{C}$ , 33 Pa) der vereinigten Rückstände mehrerer Kondensationen ergab 23,6 g festes Produkt, das bei  $58\text{--}63^{\circ}\text{C}$  schmolz. Analyse durch GC/MS zeigte, dass es sich bei dem Feststoff um eine Mischung zweier Chlornonafluordiphenylether-Isomere handelte.

**[0100]** Die Chlornonafluordiphenylether (23,4 g) wurden mit 8,4 g 85%-igem KOH in 150 ml t-Butanol gemischt und die Mischung wurde für 17 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter HCl gequencht, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und in einem Rotationsverdampfer konzentriert. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert ( $35^{\circ}\text{C}$ , 66 Pa), um 19,6 g (84%) einer Mischung aus sieben Chlorhydroxyoctafluordiphenylether-Isomeren, die durch spektroskopische Analyse bestätigt wurden, zu ergeben.

**[0101]** Die isomere Chlorhydroxyoctafluordiphenylether-Mischung wurde mit 6,0 ml Acryloylchlorid in 250 ml kaltem Methylenchlorid gemischt und 10 ml Triethylamin wurden tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde für 17 Stunden gerührt, filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand (27,1 g) wurde mit Ethylether extrahiert und die Extrakte wurden filtriert und in einem Rotationsverdampfer eingedampft.

**[0102]** Dieser Rückstand wurde Flash-Chromatographie an etwa  $450\text{ cm}^3$  Silicagel unterzogen und mit Hexan eluiert, um 14,8 g (65% Ausbeute) einer Mischung aus sieben Isomeren von Chlor(acryloyloxy)octafluordiphenylether als eine farblose Flüssigkeit, bestätigt durch spektroskopische Analyse, zu ergeben.

## Beispiel 11

## 2-Acryloyloxy-2-pentafluorphenyl-3-(1,2,2-trichlor-1,2-difluoroethoxy)pentafluorpropan

**[0103]** Eine Etherlösung von Pentafluorphenylmagnesiumbromid wurde unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durch die Zugabe von 1 ml einer Lösung von 12,9 g Bromopentafluorbenzen in 20 ml Ethylether zu 1,3 g Magnesium



hergestellt. Eine exotherme Reaktion erfolgte und die verbleibende Brompentafluorbenzen-Lösung wurde mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, dass gleichmäßiger Rückfluss aufrechterhalten wurde. Die Lösung wurde für weitere 45 Minuten gerührt, dann mit 16,7 g 1-(1,2,2-Trichlor-1,2-difluorethoxy)perfluoraceton (Reinheit 84%), hergestellt wie im nachstehenden Beispiel 21 beschrieben, behandelt und die Mischung bei Raumtemperatur für 72 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde mit 200 ml 10%-iger wässriger HCl gequencht und mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und durch Rotationsverdampfung zu einem Öl konzentriert. Vakuumdestillation (75–80°C, 67 Pa) des Öls ergab 14 g 2-Pentafluorphenyl-3-(1,2,2-trichlor-1,2-difluorethoxy)pentafluor-2-propanol (55% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit.

**[0104]** Eine 12,2 g Probe des oben hergestellten Propanols wurde in 50 ml trockenem Ethylether unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und die Lösung in einem Eisbad gekühlt. Acryloylchlorid (2,4 ml) wurde mit einer Spritze zugegeben. Triethylamin (3,0 g), destilliert über  $\text{CaH}_2$ , wurde dann mit einer Spritze zugegeben und die Reaktion für 30 Minuten bei 0°C gerührt. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktion für weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde filtriert und das Filtrat wurde zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen, dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer zu einem öligen Feststoff eingedampft. Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und durch Silicagel filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer zu einem Öl eingedampft. Das Öl wurde im Vakuum destilliert (100–105°C, 67 Pa), um 2-Acryloyloxy-2-pentafluorphenyl-3-(1,2,2-trichlor-1,2-difluorethoxy)pentafluorpropan (5,85 g, 43% Ausbeute) als eine farblose Flüssigkeit zu ergeben.

### Beispiel 12

#### 1,2-Bis(acryloyloxy)tetrabrombenzen (Verbindung XXIII)

**[0105]** Tetrabromcatechin (25 g) wurde in 250 ml Acetonitril gelöst und die Lösung in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Triethylamin (17 ml) wurde zugegeben und die Mischung für zwei Stunden bei 0°C gerührt. Acryloylchlorid (10 ml) wurde tropfenweise mit einer Spritze zugegeben, das Eisbad entfernt und die Reaktion für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde mit Eiswasser gequencht und mit verdünnter wässriger HCl angesäuert, um einen cremefarbenen Niederschlag zu ergeben. Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und mit Wasser gewaschen. Kristallisation aus heißem Methanol ergab 20,6 g 1,2-Bis(acryloyloxy)tetrabrombenzen (66% Ausbeute) als feine, farblose Nadeln. Das Produkt wies einen Schmelzpunkt von 135–37°C auf.

### Beispiel 13

#### Herstellung von Polymeren

**[0106]** Um Polymere, die in der Erfindung nützlich sind, herzustellen, wurden verflüssigte Monomere (oder Monomermischungen) mit 0,2–0,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des (der) polymerisierbaren Monomers (Monomere), eines Photoinitiators, vorzugsweise  $\text{PhC(O)CH(OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (DEAP), gedopt, mit einem Spritzenfilter filtriert, Sauerstoff entzogen und UV-Strahlung von einer Oriel™ 50-Watt-Quecksilberbogenlampe oder einer Sylvania Schwarzlicht-Leuchtstoffröhre (Sylvania 350BL Röhren, Siemens Corp./Osram Sylvania Inc., Danvers, CT) für 30–60 Minuten ausgesetzt. Die Proben wurden typischerweise während und nach der Lichtaussetzung auf Temperaturen über ihrer Glasübergangstemperatur erwärmt, um einen akzeptablen Aushärtungsgrad zu garantieren. Das Erwärmen wurde entweder mit einer IR-Heizlampe oder in einem Umluftofen bewirkt.

**[0107]** Repräsentative Homopolymere, die gemäß diesem Beispiel hergestellt wurden, sind in der obigen Tabelle 1 zusammen mit beobachteter Absorbanz/ $\text{cm}^{-1}$  für die Homopolymere gezeigt. Tabelle 2 zeigt Brechungsindex- und optische Absorbanzdaten für ausgewählte Copolymere der Erfindung (die Struktur dieser Monomere ist oben gezeigt worden), die wie in diesem Beispiel beschrieben hergestellt wurden.

TABELLE 2

Monomer 1		Monomer 2		Copoly- mer n(1,31)	Copolymer durchschnittl. abs/cm <sup>1</sup>		Copolymer abs/cm >0,01 <sup>2</sup>	
Verb. Nr.	Gew.- %	Verb. Nr.	Gew.- %		1.260- 1.360 nm	1.480- 1.580 nm	1.260- 1.360 nm	1.480- 1.580 nm
I	44,06	XI	55,74	1,474	0,0045	0,018	1.340- 1.360	1.480- 1.580
VII	83,22	X	16,59	1,447	0,002	0,005	1.345- 1.360	keine
Bsp.10	45,4	X	54,6	1,459	0,004	0,005	1.355- 1.360	keine
Bsp.10	48,46	XI	51,34	1,458	0,0025	0,01	1.350- 1.360	1.480- 1.500
VI	31,2	XI	68,8	1,459	0,006	0,013	1.345- 1.360	1.480- 1.580

<sup>1</sup>Durchschnittliche abs/cm war die durchschnittliche Lichtabsorption pro Zentimeter über den vermerkten Wellenlängenbereich. Der Zielwert betrug < 0,01.

<sup>2</sup>abs/cm > 0,01 gibt die Teile des Wellenlängenbereichs an, worin die Absorption/cm größer war als 0,01.

**[0108]** Die Daten von Tabelle 2 zeigen, dass im Wesentlichen identische Brechungsindices für eine Reihe von Copolymeren mit deutlich verschiedenem Aufbau erhalten werden können und geringe optische Absorbanzen in den gewünschten Wellenlängenbereichen erzielt werden können.

#### Beispiel 14

#### Vernetzte Copolymere

**[0109]** Monomerlösungen von Pentafluorphenylacrylat, die unterschiedliche prozentuale Gewichtsanteile von drei verschiedenen Vernetzern, Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA), 1,1,5,5-Tetrahydrohexafluorpentan-1,5-dioldiacrylat (HFPDDA) und Tetrafluorhydrochinondiacyrat (TFHQDA), und 0,2 Gewichtsprozent des Photoinitiators 2,2-Diethoxyacetophenon enthielten, wurden hergestellt. Ungefähr 0,05 mm dicke Polymerfolien wurden aus den Mischungen durch Platzieren der Monomerlösungen zwischen Polycarbonat-Trennlagen, die dann auf 80°C auf einer Heizplatte erwärmt und für 30 Minuten mit dem Licht von zwei 15-Watt-Fluoreszenzschwarzlichtlampen (F15T8-BLB, General Electric Co., Schenectady, NY), die 7,6 cm über der Heizplatte gehalten wurden, bestrahlt wurden, hergestellt. Ungefähr 25 mm im Quadrat große Teile wurden aus jeder Folienprobe ausgeschnitten und gewogen. Die quadratischen Teile wurden dann für 15 Minuten in Pentafluorphenylacrylat getaucht, mit Isopropanol abgespült, für 10 Sekunden mit einem Strom aus Stickstoffgas trocken geblasen und gewogen. Die Gewichtszunahme beim Eintauchen in Pentafluorphenylacrylat-Monomer wurde als ein Maß für den Quellungsgrad der Polymerfolie genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3A gezeigt, wobei jeder Eintrag den Durchschnitt von mindestens zwei separaten Messungen darstellt.

TABELLE 3A

Vernetzer	Vernetzermenge, Gew.-%	Durchschnittliche Gewichtszunahme, %
TMPTA	5	55
HFPDDA	5	44
TFHQDA	5	18
TMPTA	10	2
HFPDDA	10	10
TFHQDA	10	7

[0110] Die Daten von Tabelle 3 zeigen, dass fluorierte Vernetzer, insbesondere Tetrafluorhydrochinondi-acrylat, beim Reduzieren des Quellens polymerisierter fluorierter Acrylatzusammensetzungen nützlich sind, wenn sie in Kontakt mit fluorierten Acrylatmonomeren gebracht werden. Die Reduktion des Quellens war mit erhöhter Dimensionsstabilität des Polymers verbunden.

[0111] Auf ähnliche Weise wurden zwei Vernetzer, TMPTA und FPEGDA, separat unter Verwendung einer Mischung aus Pentafluorphenylacrylat und (Perfluorcyclohexyl)acrylat (86/14 Gew.-%) eingeschätzt. FPEGDA bezieht sich auf  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ,  $n = 6-12$ , hergestellt durch Acylierung von dem Diol, das wie in US 5,384,374 durch direkte Fluorierung des Diacetats von Poly(ethylen glycol) (Zahlenmittel des Molekulargew. von  $\sim 600$ ), Methanolyse und Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  hergestellt wurde. Aufgrund seines hohen molaren Volumens weist FPEGDA einen sehr geringen optischen Verlust in den Infrarotbereichen, die von Interesse sind, auf. Polymerfolien wurden wie oben auf Quellen durch Pentafluorphenylacrylat geprüft und die Daten sind in Tabelle 3B gezeigt.

TABELLE 3B

Vernetzer	Vernetzermenge, Gew.-%	Gew.-% an absorbiertem PFPA
TMPTA	4	45
FPEGDA	5	79

## Beispiel 15

## Herstellung von Halogenacrylaten und Homopolymeren davon

[0112] Halogenierte Acrylate der Erfindung umfassen die, die auf der Reaktion von Acryloylchlorid mit: 1) perhalogenierten tertiären Carbinolen, 2) perhalogenierten Phenolen und 3) perhalogenierten Naphtholen und 4) perhalogenierten Thiophenolen basieren.

[0113] Die Eigenschaften der Homopolymere der halogenierten Acrylate mit der allgemeinen Formel XXIX, die auf der Veresterung von Acrylsäure mit perhalogenierten tertiären Carbinolen basieren, sind in Tabelle 4 gezeigt:



XXIX

[0114] Die in Tabelle 4 beschriebenen Halogenacrylate wurden gemäß der in den Beispielen 2, 3, 7, 8, 9 und 11 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ihre Strukturen wurden durch spektroskopische Analyse bestätigt.

TABELLE 4

Verb.	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	Homopolymer			
				n <sub>1,31</sub>	durchschnittl. abs/cm <sup>1</sup>		durchschnittl. abs/cm <sup>0,01</sup> <sup>2</sup>
					nm	nm	
4-1	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,416	0,004	0,009	1.260-1.360 1.350-1.360 1.575-1.580
4-2	CF <sub>3</sub>	CFCl <sub>2</sub> CFC <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,441	0,003	0,003	keine
4-3	CF <sub>2</sub> Cl	ClCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,426	-	-	-
4-4	CF <sub>2</sub> Cl	CF <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,459	-	-	-
4-5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,368	-	-	-
4-6	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,380	0,003	-0,006	keine
4-7	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,418	0,004	0,002	keine
4-8	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,430	-	-	-
4-9	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	1,446	0,003	0,003	keine
4-10	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Cl	1,423	-	-	-
4-11	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,530	-	-	-
4-12	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,500	-	-	-
4-13	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,506	-	-	-
4-14	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> O-i-C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,450	0,002	0,004	keine
4-15	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,444	-	-	-
4-16	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,449	-	-	-

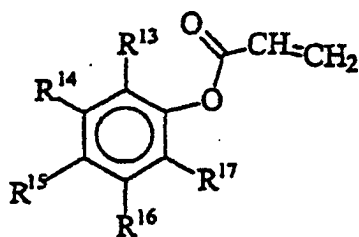
4-17	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,420	-	-	-	-	-
4-18	C <sub>4</sub> SCl <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Cl	CF <sub>2</sub> Cl	1,525	-	-	-	-	-
4-19	C <sub>4</sub> SCl <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	1,435	-	-	-	-	-
4-20	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,441	-	-	-	-	-
4-21	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,424	0,006	0,06	1.350-1.360	1.480-1.580	-
4-22	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	CFCl <sub>2</sub> CFClOC <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,450	-	-	-	-	-
4-23	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,470	-	-	-	-	-
4-24	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	1,488	-	-	-	-	-
4-25	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OCF <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1,390	-	-	-	-	-
4-26	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> - (OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> - (OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1,462	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>Durchschnittliche abs/cm war die durchschnittliche Lichtabsorption pro Zentimeter über den vermerkten Wellenlängenbereich. Der Zielwert betrug <0,01.

<sup>2</sup>abs/cm >0,01 gibt die Teile des Wellenlängenbereichs an, worin die Absorption/cm größer war als 0,01.4

**[0115]** Die Daten von Tabelle 4 und der nachstehenden Tabelle 5 zeigen, dass der Brechungsindex der Homopolymere der Erfindung in Abhängigkeit von der Wahl der halogenierten Gruppen in der Struktur maßgeschneidert werden kann.

**[0116]** Die Eigenschaften der halogenierten Acrylate mit der allgemeinen Formel XXX, die auf der Reaktion von Acryloylchlorid mit perhalogenierten Phenolen basieren, sind in Tabelle 5 gezeigt:



XXX

**[0117]** Die in Tabelle 5 beschriebenen Halogenacrylate wurden gemäß den in den Beispielen 4, 5, 6, und 10 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ihre Strukturen wurden durch spektroskopische Analyse bestätigt.

TABELLE 5

Verb.	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	Homopolymer			
						n <sub>1,31</sub>	Durchschnittl. Abs/cm <sup>1</sup>		Durchschnittl. Abs/cm>0,01 <sup>2</sup>
							1.260-1.360 nm	1.480-1.580 nm	
5-1	F	F	F	F	F	1,465	-	-	-
5-2	F	F	Cl	F	F	1,500	-	-	-
5-3	F	F	CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> S	F	F	1,499	-	-	-
5-4	F	F	ClC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O	F	F	1,503	0,006	0,007	1.480-1.500
5-5	F	F	BrC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O	F	F	1,512	-	-	-
5-6	F	F	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub>	F	F	1,474	-	-	-
5-7	CF <sub>3</sub>	F	F	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> O	F	1,465	0,002	0,008	1.480-1.500
5-8	CF <sub>3</sub>	F	F	ClC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O	F	1,505	-	-	-
5-9	F	F	CF <sub>3</sub>	F	F	1,444	-	-	-
5-10	F	F	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	F	F	1,477	-	-	-
5-11	Cl	F	Cl	F	Cl	1,547	0,003	0,005	1.480-1.485
5-12	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	1,550	-	-	-
5-13	F	F	CN	F	F	1,499	-	-	-
5-14	F	F	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S	F	F	1,508	-	-	-
5-15	F	F	I	F	F	1,548	-	-	-
5-16	Br	F	Br	F	F	1,558	-	-	-

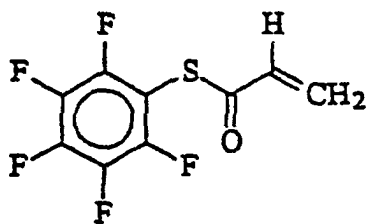
5-17	F	F	Br	F	F	1,515	0,004	0,012	1.350-1.360	1.480-1.580
5-18	Br	F	F	Cl	F	1,544	-	-	-	-
5-19	CF <sub>3</sub>	F	F	Br	F	1,487	-	-	-	-

<sup>1</sup>Durchschnittliche abs/cm war die durchschnittliche Lichtabsorption pro Zentimeter über den vermerkten Wellenlängenbereich. Der Zielwert betrug <0,01.

<sup>2</sup>abs/cm >0,01 gibt die Teile des Wellenlängenbereichs an, worin die Absorption/cm größer war als 0,01.4



[0118] Ein der Formel XXXI entsprechendes Perfluorthioacrylat wurde auf eine Weise, im Wesentlichen wie vorstehend beschrieben, durch Reaktion von Acryloylchlorid mit Pentafluorthiophenol (vgl. Beispiele 1, 5, 6, usw.) hergestellt.



XXXI

[0119] Verbindung XXXI wies einen Schmelzpunkt von weniger als 25°C auf und der Brechungsindex ( $n_{1,31}$ ) des entsprechenden Homopolymers betrug 1,516.

#### Beispiel 16

##### Herstellung von 1,3,5-Tribrom-2,4-bisacryloyloxybenzen

[0120] Zehn Gramm 2,4,6-Tribromresorcin wurden in 150 ml Acetonitril gelöst und die Mischung wurde auf 0°C gekühlt. Acryloylchlorid (4,7 ml) wurde zugegeben und die Mischung magnetisch gerührt. Triethylamin (8,0 ml) wurde dann auf eine tropfenweise Art und Weise zugegeben und die Reaktion bei 0°C gehalten. Ein Niederschlag bildete sich bei der Zugabe von Triethylamin. Nach der Zugabe von Triethylamin wurde die Reaktion für eine Stunde bei 0°C und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer zu einem bräunlichen öligen Feststoff eingedampft. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und aus heißem Hexan kristallisiert, um 12 g (91%) 1,3,5-Tribrom-2,4-bisacryloyloxybenzen als farblose Kristalle zu ergeben.

#### Beispiel 17

##### Herstellung von Tribrompyrogalloltriacyrat (Verbindung XXV)

[0121] Pyrogallol (10 g) wurde in 150 ml Diethylether gelöst und Brom (12 ml in 50 ml Dichlormethan) tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zu der gerührten Lösung zugegeben. Die resultierende rötliche homogene Lösung wurde für 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Rotationsverdampfer zu einem leicht rötlich-braunen halbkristallinen Feststoff eingedampft. Der Feststoff wurde in 200 ml Diethylether gelöst und die Lösung filtriert. Heptan (200 ml) wurde zu dem Filtrat zugegeben und die leicht trübe Lösung langsam verdunsten gelassen, um feine, schmutzig weiße Tribrompyrogallol-Nadeln (27,7 g, 96%) zu bilden.

[0122] Zehn Gramm Tribrompyrogallol wurden in 200 ml Acetonitril gelöst und die Mischung wurde auf 0°C gekühlt. Acryloylchlorid (8 ml) wurde zugegeben und die Mischung magnetisch gerührt. Triethylamin (13 ml) wurde dann auf eine tropfenweise Art und Weise zugegeben und die Reaktion bei 0°C gehalten. Ein Niederschlag bildete sich bei der Zugabe von Triethylamin. Nach der Zugabe von Triethylamin wurde die Reaktion für eine Stunde bei 0°C und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer zu einem gelblichen Öl eingedampft. Das Öl wurde mit Wasser gewaschen und aus heißem Hexan kristallisiert, um 6,2 g (43%) Tribrompyrogalloltriacyrat als farblose Nadeln zu ergeben.

#### Beispiel 18

##### Herstellung von Tribromphloroglucinoltriacyrat (Verbindung XXIV)

[0123] Phloroglucinoldihydrat (10 g) wurde in 150 ml Dichlormethan suspendiert und Brom (12 ml in 50 ml Dichlormethan) tropfenweise über einen Zeitraum von 2,5 Stunden zu der gerührten Suspension zugegeben. Das suspendierte Phloroglucinol löste sich im Verlaufe der Bromzugabe. Nach Rühren für weitere 2 Stunden wurde eine Lösung mit zwei Phasen erhalten. Die blassorange überstehende Dichlormethanlösung wurde von einer kleinen Menge einer dichteren, dunkelroten wässrigen Lösung abdekantiert. Die Dichlormethanlösung wurde im Rotationsverdampfer zu einem rosafarbenen halbkristallinen Feststoff eingedampft. Der Feststoff

wurde in 50 ml Aceton gelöst und 500 ml Heptan wurden langsam unter Rühren zugegeben, um beige Tribromphloroglucinol-Kristalle (18,8 g, 84%) zu ergeben.

**[0124]** Zehn Gramm Tribromphloroglucinol wurden in 150 ml Acetonitril gelöst und die Mischung wurde auf 0°C gekühlt. Acryloylchlorid (8 ml) wurde zugegeben und die Mischung magnetisch gerührt. Triethylamin (13 ml) wurde dann auf eine tropfenweise Art und Weise zugegeben und die Reaktion bei 0°C gehalten. Ein Niederschlag bildete sich bei der Zugabe von Triethylamin. Nach der Zugabe von Triethylamin wurde die Reaktion für eine Stunde bei 0°C und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und ein cremefarbener halbkristalliner Niederschlag bildete sich. Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Der Feststoff wurde aus heißem Heptan kristallisiert, um 6,1 g (42%) Tribromphloroglucinoltriacrylat als schmutzig weiße Nadeln zu ergeben.

#### Beispiel 19

Verwendung von bromierten Vernetzern, um den Brechungsindex von Kohlenwasserstoffacrylaten zu modifizieren

**[0125]** Tetrabromcatechindiacrylat (Beispiel 12) (1,0019 g) wurde in 3,9905 g Phenoxyethylacrylat (PEA) (CPS Chemical Co., Old Bridge, NJ) gelöst, um eine Lösung, die ungefähr 20 Gewichts-% des Diacrylat-Vernetzers enthielt, zu ergeben. Tribromphloroglucinoltriacrylat (Beispiel 18) (0,4995 g) wurde in 2,0120 g PEA gelöst, um eine Lösung, die ungefähr 20 Gewichts-% des Triacrylat-Vernetzers enthielt, zu ergeben. Der Photoinitiator DEAP (0,2 Gewichts-%) wurde zu den Lösungen und zu einer Probe aus reinem PEA zugegeben. Teile dieser drei Proben wurden polymerisiert und die Brechungsindices dieser Polymere wie oben beschrieben gemessen. Das polymerisierte PEA ergab einen Brechungsindex bei 1,31 nm von 1,545. Das polymerisierte PEA/20 Gew.-% Tetrabromcatechindiacrylat ergab einen Brechungsindex bei 1,31 nm von 1,561. Das polymerisierte PEA/20 Gew.-% Tribromphloroglucinoltriacrylat ergab einen Brechungsindex bei 1,31 nm von 1,555. Unter Verwendung des gemessenen Brechungsindex von PEA und berechneter Dichten für die bromierten Vernetzer (durch Verfahren, die im Fachgebiet bekannt sind) wurden Brechungsindices für die Homopolymere, die sich von den bromierten Vernetzern ableiten, berechnet. Durch dieses Verfahren wurde ein Brechungsindex bei 1,31 nm von 1,693 für polymerisiertes Tetrabromcatechindiacrylat und ein Brechungsindex bei 1,31 nm von 1,628 für polymerisiertes Tribromphloroglucinoltriacrylat berechnet. Dieses Beispiel zeigt, dass die bromierten Vernetzer verwendet werden können, um Acrylatmonomere zu vernetzen, und dass sie beim Erhöhen des Brechungsindex des resultierenden Polymers effektiv sind.

#### Beispiel 20

Verwendung von bromierten Vernetzern, um die Glasübergangstemperaturen (T<sub>g</sub>) von Kohlenwasserstoffacrylaten zu modifizieren

**[0126]** Tetrabromcatechindiacrylat (Beispiel 12) (0,5084 g) wurde in 4,5006 g Isobornylacrylat (IBA) (San Esters Corp., NY) gelöst, um eine Lösung, die ungefähr 10 Gewichts-% des Diacrylat-Vernetzers enthielt, zu ergeben. Tribromphloroglucinoltriacrylat (Beispiel 18) (0,5051 g) wurde in 4,4952 g IBA gelöst, um eine Lösung, die ungefähr 10 Gewichts-% des Triacrylat-Vernetzers enthielt, zu ergeben. Der Photoinitiator DEAP (0,2 Gewichts-%) wurde zu den Lösungen und zu einer Probe aus reinem IBA zugegeben. Teile dieser drei Proben wurden polymerisiert und die T<sub>g</sub>s der Polymere wie oben beschrieben gemessen. Es wurde gefunden, dass die T<sub>g</sub> von polymerisiertem IBA 62,5°C beträgt. Es wurde gefunden, dass die T<sub>g</sub> von IBA copolymerisiert mit 10 Gew.-% Tetrabromcatechindiacrylat 98,5°C beträgt. Es wurde gefunden, dass die T<sub>g</sub> von IBA copolymerisiert mit 10 Gew.-% Tribromphloroglucinoltriacrylat 96°C beträgt. Dieses Beispiel zeigt, dass die bromierten Vernetzer verwendet werden können, um Acrylatmonomere zu vernetzen, und dass sie beim Erhöhen der Glasübergangstemperatur des resultierenden Polymers effektiv sind.

#### Beispiel 21

1-(1,2,2-Trichlor-1,2-difluorethoxy)perfluoraceton

**[0127]** Eine Mischung aus 339 g Trichlorethanol, 291 g Propylenoxid und 17,7 g trockenem Triethylamin wurde in einem 1-Liter-Rundkolben bei 23°C für vier Tage gerührt, dann mit 2 × 400 ml 10%-iger wässr. HCl und 1 × 400 ml gesättigter wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die verbleibende organische Lösung wurde mit 200 ml Methylenchlorid verdünnt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde mit einem leichten Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid behandelt, wonach das Lösemittel entfernt und der Rückstand bei 66°C

und 20 Pa destilliert wurde, um das entsprechende Trifluormethylacetat zu ergeben. Das Acetat wurde in Perfluor-N-methylmorpholin (PNMM, 3M Company, St. Paul, MN) aufgenommen und direkter Fluorierung unterzogen, wie in dem vorher inkorporierten Beispiel 1 der US-Patentschrift Nr. 5,236,919 beschrieben. Der fluorierte Ester wurde durch Zugabe von  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  in das entsprechende Methyl-Halbketal umgewandelt und das Halbketal wurde durch Destillation aus konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das gewünschte Keton umgewandelt. Die Struktur des Ketons wurde durch IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren nachgewiesen.

## Beispiel 22

## 2-Acryloyloxy-2-pentafluorphenylperfluorooctan (Verbindung VIII)

**[0128]** Eine Etherlösung von Pentafluorphenylmagnesiumchlorid wurde aus 20,2 g  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ , 4,8 g Mg und 100 ml Diethylether (exotherm nach Initiierung mit  $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{Br}$ ) hergestellt. Ein Trockeneiskühler wurde angebracht und 41,6 g Perfluorooctanon (hergestellt nach dem Verfahren, das in US-Patentschrift Nr. 5,236,919, Beispiel 1, beschrieben und hierin durch eine Literaturangabe inkorporiert ist) direkt in die Lösung eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, dann mit verdünnter wässr. HCl behandelt und destilliert, um 45 g des gewünschten 2-Pentafluorphenylperfluorooctan-2-ol bei  $78^\circ\text{C}/67$  Pa zu ergeben. Eine Mischung aus 29 g des Alkohols und 4,5 ml Acryloylchlorid in 300 ml Diethylether wurde mit 5,05 g Triethylamin bei  $0^\circ\text{C}$  behandelt und über Nacht unter Rühren auf  $23^\circ\text{C}$  erwärmen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel entzogen. Reinigung an einer Silicagel-Säule ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}$ ; 1/3) und Destillation bei  $85^\circ\text{C}/1,0$  Pa ergab 21 g farbloses flüssiges Acrylat, was durch spektroskopische Analyse bestätigt wurde.

## Beispiel 23

1-[(2-Trifluormethoxytetrafluoroethoxy)tetrafluoroethoxy]pentafluoracetone  
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-CO-CF}_3$

**[0129]** Eine Mischung aus 300 g 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (Methyl Carbitol<sup>TM</sup>), 174 g Propylenoxid, 17 ml frisch destilliertem Triethylamin und 1 g des Phasentransfer-Katalysators Adogen<sup>TM</sup> 464 wurde in einen Glasreaktionsapparat gegeben, der verschlossen wurde, und die Mischung wurde für 4 Tage rühren gelassen, dann für 10 Stunden bei  $55^\circ\text{C}$  erwärmt. Gaschromatographie (GC) zeigte 77% Umwandlung in das gewünschte Produkt mit 7,5% an Ausgangsalkohol und 15% an höherem Homolog. Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt, wonach 250 ml Acetylchlorid tropfenweise zu der gerührten Mischung bei Eisbadkühlung zugegeben wurden. Die organische Phase wurde mit 700 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 750 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Rotationsverdampfung wurde der Rückstand unter Vakuum ( $115$  bis  $135^\circ\text{C}/120$  Pa) destilliert, um 247 g Destillat, bei dem es sich um 85% reines, gewünschtes Polyetheracetat handelte, zu ergeben. Direkte Fluorierung des Acetats ergab ein Rohprodukt, das mit einem Überschuss Methanol behandelt wurde, um das Methyl-Halbketal ( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-C(OH)(OCH}_3\text{)CF}_3$ ) zu bilden. Das Halbketal wurde durch Destillation isoliert (245,1 g), dann aus 250 ml konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destilliert. Die Fraktion von  $99$  bis  $106^\circ\text{C}$  ( $129,1$  g) enthielt laut GC 91,6% an gewünschtem Keton. Das Material wurde durch IR und Fluor-NMR charakterisiert.

## Beispiel 24

2,2,2-Trichlor-1-(chlor(difluor)methyl)-1-((2-chlor-1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)(difluor)methyl)acrylat (Verbindung XVII)

**[0130]** Auf eine Art und Weise, die der ähnelt, die als Verfahren B von Zeifman u. a., Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim, 2, 464–468 (1992) beschrieben wurde, wurden 31, 5 g des Fluorchlorketons  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-CO-CF}_2\text{Cl}$ , synthetisiert aus Chlorethanol und Epichlorhydrin auf die in Beispiel 23 beschriebene Art und Weise, zu einem vorgetrockneten Reaktionsgefäß, das 32,7 g Trichloressigsäure in 100 ml Hexamethylphosphoramid enthielt, bei  $23^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Lösung wurde auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt, bis keine weitere  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beobachtet wurde, dann 14 Stunden bei  $23^\circ\text{C}$  gerührt. Die Mischung wurde mit 200 ml 10%-iger HCl-Lösung gequench und die organische Schicht in 100 ml Ethylether extrahiert. Die Etherfraktion wurde mit  $3 \times 100$  ml verdünnter HCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und mittels Rotationsverdampfung eingedampft. Der Rückstand (42,6 g) wurde destilliert ( $58$ – $62^\circ\text{C}/173$  Pa), um 7,7 g Carbinol (18%) zu ergeben. Dieses Material wurde mit dem von einem zweiten Versuch (6,3 g) vereinigt und das vereinigte Carbinol (13,1 g) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, wozu 3,8 ml Acryloylchlorid bei Eisbadkühlung zugegeben wurden. 4,8 g getrocknetes Triethylamin wurden tropfenweise unter Rühren zugegeben und die gesamte Mischung wurde auf  $23^\circ\text{C}$  erwärmen gelassen. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert, Lösemittel ent-

zogen und dann durch Säulenchromatographie (Silicagel, 230–400 Maschen, 60 Å) unter Verwendung von Hexan : Ethylacetat (Volumenverhältnis 8 : 1) gereinigt. 13 g klares farbloses Acrylat wurden isoliert. Die Struktur wurde durch Proton- und Fluor-NMR und GC/MS bestätigt. Die klare farblose Flüssigkeit wurde polymerisiert, um ein klares festes Homopolymer mit  $n_{1,31} = 1,443$  zu ergeben.

## Beispiel 25

## 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Decafluor-1-(trichlormethyl)-1-cyclohexanol (Verbindung XVIII)

**[0131]** Eine Lösung aus 30 g Perfluorcyclohexanon und 31,7 g Trichloressigsäure wurde in einem vorgetrockneten Reaktionsgefäß, das 113 ml Hexamethylphosphoramid enthielt, gerührt. Diese Mischung wurde auf  $-10^{\circ}\text{C}$  in einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt. Leichte Gasentwicklung wurde vor und während der Ketonzugabe beobachtet. Das gerührte milchig-weiße Reaktionsgemisch wurde bei etwa  $0^{\circ}\text{C}$  für eine Stunde gehalten und dann auf  $23^{\circ}\text{C}$  erwärmen gelassen und das Rühren für 17 Stunden fortgesetzt. Die klare gelbe Lösung wurde mit 150 ml 10%-iger HCl gequenchet und dann in einen Scheidetrichter mit 400 ml Ethylether transferiert. Diese organische Phase wurde mit  $4 \times 500$  ml verdünnte HCl und dann mit 300 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wurde durch Verdampfen entfernt. Der Rückstand (33,7 g) enthielt laut GC 40,8% Produkt, was durch Fluor-NMR bestätigt wurde. Dieses Carbinol kann durch vorher beschriebene Verfahren (vgl. Beispiel 24) in das entsprechende Acrylat umgewandelt werden.

## Beispiel 26

## 2,2,2-Trichlor-1,1-di(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-1-ethanol und (Verbindung XIX)

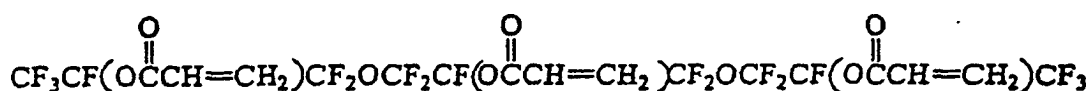
**[0132]** Eine Mischung aus 4,9 g Decafluorbenzophenon und 2,7 g Trichloressigsäure wurde zu 15 ml Hexamethylphosphoramid zugegeben. Das gerührte Reaktionsgemisch wurde bei etwa  $0^{\circ}\text{C}$  für etwa 2 Stunden gehalten und dann auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und das Rühren bei Umgebungstemperatur für die nächsten 15 Stunden fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch GC und Fluor-NMR charakterisiert, um eine Umwandlung von ungefähr 20% in das gewünschte Carbinol zu zeigen. Dieses Carbinol kann durch vorher beschriebene Verfahren (vgl. Beispiel 24) in das entsprechende Acrylat umgewandelt werden.

## Beispiel 27

 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CH}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CF}_3$  (Verbindung XXVII)

**[0133]** Eine Lösung aus 100 g Butandiol und 18 g frisch destilliertem Triethylamin wurde in einen 600 ml Parr-Reaktor transferiert, gefolgt von 135,3 g Propylenoxid. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und die Lösung gerührt und auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Innerhalb der ersten 35 Minuten begann eine exotherme Reaktion und das Reaktionsgemisch erwärmte sich selbst auf  $140^{\circ}\text{C}$ . Die Reaktion kühlte langsam auf  $50^{\circ}\text{C}$  ab und wurde bei dieser Temperatur für insgesamt 36 Stunden gehalten. Zusätzliche 40 ml Propylenoxid wurden zugegeben und die Reaktion wieder auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt und für 24 Stunden rühren und erwärmen gelassen. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde in einen 1.000 ml Dreihalsrundkolben mit 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  transferiert. 200 ml Acetylchlorid wurden zu der gerührten Mischung bei Eisbadkühlung zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die Mischung für 1 Stunde bei  $23^{\circ}\text{C}$  rühren gelassen. Die Mischung wurde mit 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 400 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. 147,7 g des gewünschten Acetats wurden durch Destillation ( $K_p = 124$  bis  $145^{\circ}\text{C}/160$  Pa) isoliert. Die Struktur wurde durch Proton-NMR nachgewiesen. Das Kohlenwasserstoffacetat wurde fluoriert, isoliert und, wie vorher in Beispiel 23 beschrieben, in das Diketon umgewandelt. Das Diketon kann, wie in US-Patentschrift Nr. 3,520,863, Beispiel 15, inkorporiert hierin durch eine Literaturangabe, beschrieben, in ein Diacrylat umgewandelt werden.

## Beispiel 28



## (Verbindung XXVIII)

**[0134]** 150 g Glycerin wurden in einen 600 ml Parr-Reaktor gewogen. 250 ml (208 g) Propylenoxid wurden in das Glycerin eingetragen, gefolgt von 22,7 ml (16,5 g) an frisch destilliertem Triethylamin. Die Lösung wurde gerührt und für eine Stunde auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wonach die Temperatur auf  $70^{\circ}\text{C}$  erhöht wurde. Eine exotherme

Reaktion mit einer Maximaltemperatur von 135°C folgte. Die Mischung wurde bei 70°C für die nächsten 18 Stunden gerührt. Der Reaktor wurde auf 23°C abgekühlt und der Überdruck in einen Abzug abgelassen. Durch GC wurde kein Glycerintriacetat beobachtet, daher wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in einen 1.000 ml Dreihalsrundkolben mit 350 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> transferiert und 360 ml Acetylchlorid zu der gerührten Mischung bei Eisbadkühlung zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die Mischung für 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Mischung wurde mit 800 ml H<sub>2</sub>O und 500 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Rotationsverdampfung des Lösemittels ergab einen gelben Rückstand (561,5 g). Destillation (166 bis 188°C/160 Pa) ergab 234 g Produkt, wobei gefunden wurde, dass es eine Mischung aus 7% an trifunktionellem Produkt mit 1 Propylenoxidgruppe auf 1 Glyceringruppe (1 : 1 PO : Gly), 57% an gewünschtem trifunktionellem Produkt (2 : 1 PO : Gly), 29% an trifunktionellem Produkt (3 : 1 PO : Gly) umfasste, wobei der Rest aus höheren Oligomeren bestand. Die Strukturen wurden durch Proton-NMR nachgewiesen. Das Kohlenwasserstoffacetat wurde fluoriert, isoliert und wie vorher in Beispiel 23 beschrieben in das entsprechende Polyketon umgewandelt. Das Polyketon kann, wie in US-Patentschrift Nr. 3,520,863, Beispiel 15, inkorporiert hierin durch eine Literaturangabe, beschrieben, in ein Polyacrylat umgewandelt werden.

## Beispiel 29

## 4-Pentafluorbenzoyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenylacrylat

**[0135]** Eine Mischung aus 56,0 g C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> in 300 ml 1 M KOtBu/tBuOH wurde für 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt und das organische Produkt durch Waschen mit Wasser und Extraktion mit Methylenchlorid gewonnen. Dem MgSO<sub>4</sub>-getrockneten Extrakt wurde in einem Rotationsverdampfer das Lösemittel entzogen, um 48,6 g braune Flüssigkeit zu ergeben, laut GC 92% C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OtBu und 4% Di-t-butoxytetrafluorbenzen-Isomere. Davon wurden 42,4 g bei 60°C für 22 Stunden mit 25,0 g pulverförmigem KOH in 65 ml t-BuOH gerührt. Ansäuerung eines aliquoten Teils des gekühlten Produkts zeigte 40% Rückgewinnung, 20% gewünschtes Phenol und 40% Di-t-butoxytetrafluorbenzen-Isomere als Nebenprodukte. Das Phenol wurde durch Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und anschließendes Ansäuern der gesammelten Wasserwäsche separiert, um 13,0 g Hydroxy-tetrafluorphenyl-t-butylether zu ergeben. Eine frühere Probe wurde durch GC/MS und <sup>19</sup>F-NMR analysiert und als das para-Isomer (77%) und meta-Isomer (23%) bestimmt. 11,6 g wurden in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, in Eis gekühlt, mit 8,0 ml Triethylamin behandelt und dann tropfenweise mit 12,0 g C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COCl behandelt. Dies wurde für 3 Tage stehen gelassen. Mit Wasser waschen, Trocknen und Lösemittel entziehen ergab 21,3 g des niedrig schmelzenden Feststoffs Pentafluorbenzoyloxytetrafluorphenyl-t-butylether. Dies wurde mit 23 ml Trifluoressigsäure und 2 ml Wasser gemischt, für 1,5 Stunden auf einem Dampfbad erwärmt, in Wasser gequench und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, getrocknet und das Lösemittel entzogen, um 18,6 g des braunen Öls Pentafluorbenzoyloxytetrafluorphenol, bestätigt durch <sup>19</sup>F-NMR, zu ergeben. Dies wurde in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 5,0 ml Acryloylchlorid wurden zugegeben und die eisgekühlte Mischung wurde mit 10,0 ml Triethylamin über einen Zeitraum von etwa 1 Minute behandelt. Chromatographie an 400 ml Silicagel mit Hexan ergab das Acrylat als eine leicht gelbe Flüssigkeit, 11,3 g. Die Struktur des gewünschten Acrylats wurde durch Spektroskopie bestätigt.

## Beispiel 30

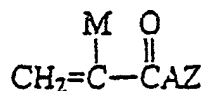
3,12-Diacryloxy-3,12-Dihydrido-perfluor-2,13-Dimethyltetradecan  
 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH(OCOCH=CH<sub>2</sub>)(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH(OCOCH=CH<sub>2</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Verbindung XXXII)

**[0136]** Basierend auf der von Smith, Fawcett, & Coffman, JACS, 84, S. 4285 (1962) berichteten Chemie wurde das Keton (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-CO-(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CO-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wie folgt synthetisiert. 50 g des Di-Säurefluorids (F-CO-(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CO-F) wurden in einen 600 ml Parr-Reaktor mit 0,6 g wasserfreiem KF und 54 g wasserfreiem Diethylenglycoldimethylether eingetragen. Der Reaktor wurde verschlossen und in Trockeneis gekühlt. 33 g Hexafluorpropen wurden in den Reaktor eingetragen. Der Reaktor wurde auf 100 Grad C über einen Zeitraum von 28 Stunden erwärmt. Der Reaktor wurde gekühlt und belüftet und die untere fluorhaltige Phase isoliert (75,6 g, 94% Ausbeute) und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und destilliert. Eine Probe der Hauptfraktion (farblose klare niedrigschmelzende Kristalle) wurde durch <sup>19</sup>F-NMR und IR charakterisiert. 32 g dieses Ketons wurden in 150 ml wasserfreiem Diethylenglycoldimethylether gelöst. 3,1 g NaBH<sub>4</sub>, suspendiert in 20 ml Diethylenglycoldimethylether wurden in aliquoten Teilen von 1 ml zugegeben. Die Mischung wurde für 4 Stunden unter Wasserbadkühlung, um die exotherme Reaktion zu kontrollieren, rühren gelassen. Die resultierende heterogene Mischung wurde mit 5%-iger HCl zersetzt. Die untere Phase wurde isoliert und der rückständige Diethylenglycoldimethylether destilliert, um 28,8 g (89% Ausbeute) eines gelben Feststoffs zu hinterlassen. Dieser Feststoff wurde durch Proton- und Fluor-NMR und IR charakterisiert, um die Struktur zu bestätigen. 24 g des Feststoffs wurden in 50 ml wasserfreiem

CH<sub>3</sub>CN unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und 6 g Acryloylchlorid bei 5 Grad C eingetragen. 6,7 g Triethylamin wurden tropfenweise zu der gerührten Lösung zugegeben. Das feste Aminhydrochlorid-Nebenprodukt wurde durch Filtration entfernt und 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und die organische Schicht mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Der organischen Phase wurde dann das Lösemittel durch Rotationsverdampfung entzogen, um das Rohdiacrylat zu hinterlassen. Die Struktur wurde durch Proton- und Fluor-NMR nachgewiesen.

### Patentansprüche

1. Halogeniertes Acrylat mit der allgemeinen Formel



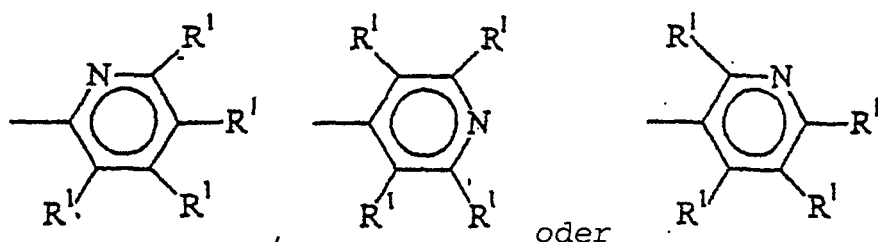
wobei

M für H, CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I oder CF<sub>3</sub> steht,

A für Sauerstoff oder Schwefel steht und

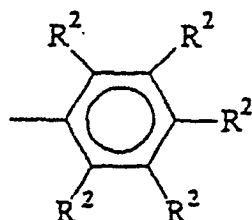
Z für eine Gruppe mit höchstens 150 Kohlenstoffatomen steht, ausgewählt aus

(1)



worin jedes R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander für F, Cl oder Br steht;

(2)



worin R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für

(a) eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-Gruppe (i), (ii), (iii), (iv) oder (v) steht, wobei

(i) für eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> aliphatische Gruppe steht,

(ii) für eine C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatische Alkylgruppe steht,

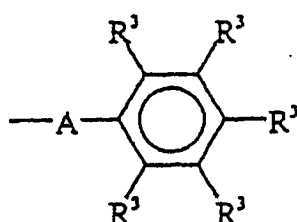
(iii) für eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe steht,

(iv) für eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppe steht und

(v) für eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkarylgruppe steht,

(b) F, Cl, Br, I, Q (nachstehend definiert), R<sup>4</sup>COO-, R<sup>4</sup>O-, -COOR<sup>4</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> oder -SO<sub>2</sub>OR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> für eine beliebige Gruppe von (a)(i), (a)(ii), (a)(iii), (a)(iv) und (a)(v) steht,

oder zwei beliebige benachbarte Gruppen R<sup>2</sup> zusammen eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatische oder aromatische Ringeinheit bilden können, die gegebenenfalls ferner n Gruppen R<sup>2</sup> umfassen kann, wobei n für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 25 steht, die die Anzahl an freien Stellen an der Ringeinheit beschreibt, wobei Q für



steht, worin A wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass alle Gruppen R<sup>2</sup> in dem Molekül nur dann gleich

sein können, wenn  $R^2$  nicht für Cl, F, Br oder I steht; und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für

(a) eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-

(i)  $C_1$ - $C_{20}$  aliphatische Gruppe,

(ii)  $C_3$ - $C_{20}$  cycloaliphatische Gruppe,

(iii)  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe,

(iv)  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkylgruppe und

(v)  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkarylgruppe,

(b) F, Cl, Br, I, Q (oben definiert),  $R^4COO-$ ,  $R^4O-$ ,  $-COOR^4$ ,  $-OSO_2R^4$  oder

$-SO_2OR^4$ , wobei  $R^4$  für eine beliebige Gruppe von (a)(i), (a)(ii), (a)(iii), (a)(iv) und (a)(v) steht, stehen kann oder zwei beliebige benachbarte Gruppen  $R^3$  zusammen eine perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatische oder aromatische Ringeinheit bilden können, die gegebenenfalls ferner n Gruppen  $R^3$  umfassen kann, wobei n für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 25 steht, die die Anzahl an freien Stellen an der Ringeinheit beschreibt; mit der Maßgabe, dass, wenn M für F und A für O steht, Z nicht für eine Pentahalogphenylgruppe steht;

(3)  $-C(R_f)_2E$ , worin

beide Gruppen  $R_f$  zusammen Teil einer perfluorierten, perchlorierten oder Per(chlorfluor)-cycloaliphatischen Ringgruppe sind oder unabhängig voneinander für perfluorierte, perchlorierte oder Per(chlorfluor)-

(a)  $C_1$ - $C_{20}$  aliphatische Gruppen,

(b)  $C_3$ - $C_{20}$  cycloaliphatische Gruppen,

(c)  $C_6$ - $C_{20}$  Arylgruppen,

(d)  $C_7$ - $C_{20}$ -Aralkylgruppen oder

(e)  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkarylgruppen,

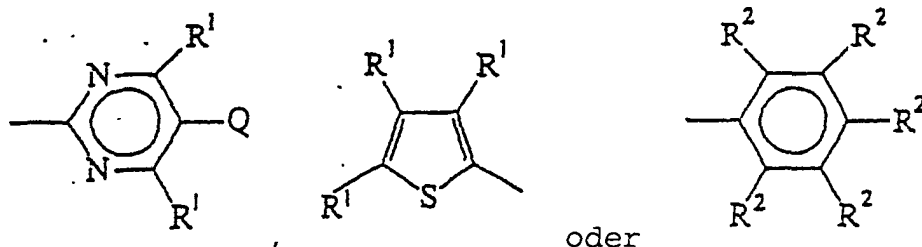
(f)  $C_4$ - $C_{20}$ -Heteroarylgruppen,

(g)  $C_4$ - $C_{20}$ -Heteroaralkylgruppen,

(h)  $C_4$ - $C_{20}$ -Heteroalkarylgruppen

stehen, wobei die Heteroatome eins oder mehrere der Atome O, N und S sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe  $R_f$  eine oder mehrere von (i) mindestens einer geradkettigen  $C_4$ - $C_{20}$  aliphatischen oder  $C_4$ - $C_{20}$  cycloaliphatischen Gruppe, (ii) mindestens einem Ethersauerstoffatom und (iii) mindestens einer verzweigten  $C_3$ - $C_{20}$  aliphatischen Gruppe umfasst, und

E für  $R_f$ ,



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R_f$  und Q wie oben definiert sind, steht und

(4)  $-CR_f(E)_2$ ,

wobei E jeweils unabhängig voneinander wie oben definiert ist und  $R_f$  wie oben definiert ist.

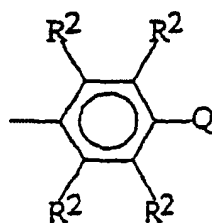
2. Halogeniertes Acrylat nach Anspruch 1, wobei A für Sauerstoff steht.

3. Halogeniertes Acrylat nach Anspruch 1, wobei M für Wasserstoff steht.

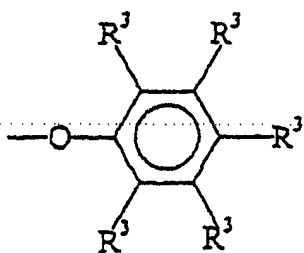
4. Halogeniertes Acrylat nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei Z ausgewählt ist aus:

(1)  $-C(R_f)_2E$ , wobei die Gruppe  $R_f$  jeweils unabhängig voneinander und E wie oben definiert sind;

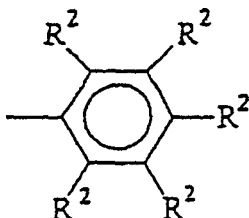
(2)



,wobei Q für



steht und  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für einen der Substituenten F, Cl und  $CF_3$  stehen;  
(3)



wobei  $R^2$  jeweils wie zuvor definiert ist und

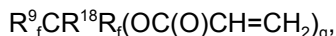
(4)  $-C(R_f)_2E$ ,

wobei eine Gruppe  $R_f$  eine  $C_4$ - $C_{20}$  aliphatische oder  $C_4$ - $C_{20}$  cycloaliphatische Gruppe umfasst und die zweite Gruppe  $R_f$  mindestens ein Ethersauerstoffatom oder eine  $C_3$ - $C_{20}$  verzweigte aliphatische Gruppe umfasst und E wie zuvor definiert ist.

5. Polymer, umfassend mindestens eine Monomereinheit, die sich aus der Polymerisation der olefinischen Bindung des halogenierten Acrylats nach Anspruch 3 ableitet.

6. Polymer nach Anspruch 5, das durch polyfunktionelle halogenierte Acrylate vernetzt worden ist.

7. Polymer nach Anspruch 6, wobei die polyfunktionellen halogenierten Acrylate aus bromierten aromatischen Polyacrylaten, acyclischen aliphatischen halogenierten Polyolpolyacrylaten und polyfunktionellen halogenierten Acrylaten mit der Formel



wobei  $R_f^9$  für eine acyclische aliphatische halogenierte Gruppe steht, die frei von Ungesättigtheit ist und mindestens 1 Kohlenstoffatom und gegebenenfalls O-, N- oder S-Atome in der aliphatischen Gruppe aufweist, ausgewählt sind.

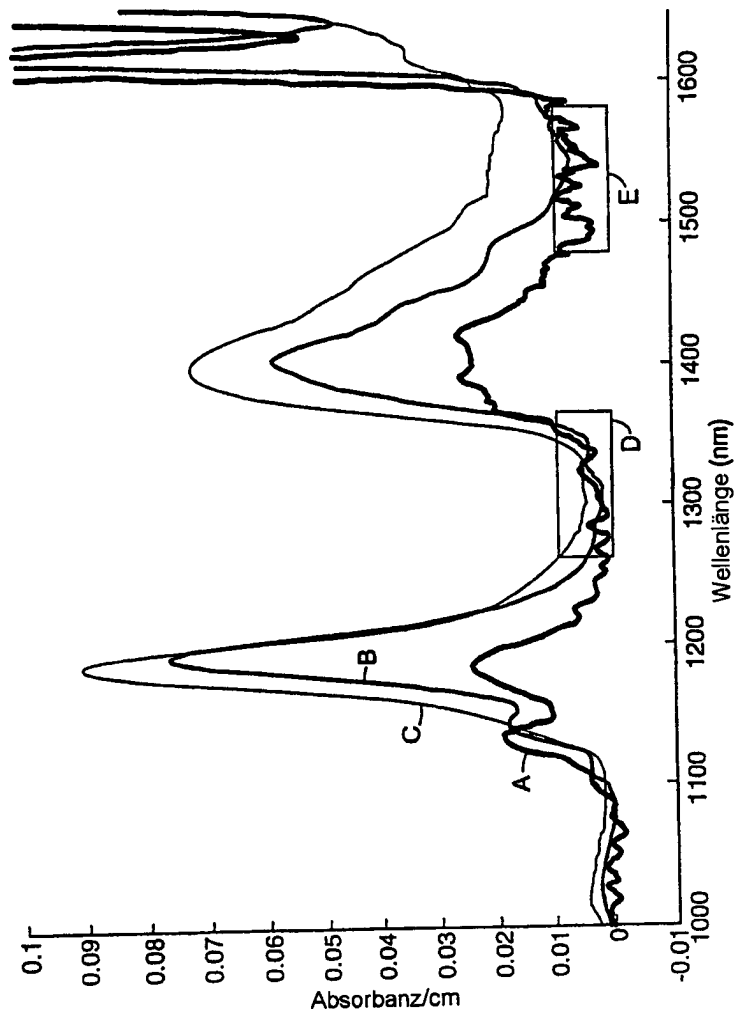
8. Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes bei der Produktion einer beliebigen der Verbindungen der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus  $ClCF_2CFClOR_f^8$  und  $Cl_2CFCFCIOR_f^8$ , umfassend den Schritt der direkten Fluorierung von  $Cl_2CHCH_2OR^8$  beziehungsweise  $Cl_3CCH_2OR^8$ , wobei  $R^8$  für eine  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl- oder acylhaltige Gruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, steht und  $R_f^8$  für die entsprechende perfluoralkyl- oder perfluoracylhaltige Gruppe, die gegebenenfalls bis zu 5 Ethersauerstoffatome enthält, steht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei  $R_f^8$  im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst und gegebenenfalls durch mindestens eine  $SO_2F$ - und  $COF$ -Gruppe substituiert ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen



**Fig. 1**