

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 43/12 (2006.01)  
C09K 5/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680033122.4

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101263103A

[22] 申请日 2006.8.23

[21] 申请号 200680033122.4

[30] 优先权

[32] 2005.9.8 [33] US [31] 11/222,383

[86] 国际申请 PCT/US2006/032704 2006.8.23

[87] 国际公布 WO2007/030314 英 2007.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.10

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 理查德·M·弗林

迈克尔·G·科斯特洛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 8 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

氢氟醚化合物以及它们的制备和使用方法

[57] 摘要

氢氟醚化合物包含取代或未取代的居间氧亚甲基和两个末端氟烷基，每个所述氟烷基仅包含一个氢原子和可选的至少一个链接(也就是处于链中的)杂原子；但所述氢原子须是单氟亚甲基部分的组成部分。

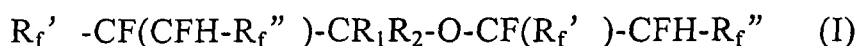
1. 一种包含取代或未取代的居间氧亚甲基和两个末端氟烷基的氢氟醚化合物，每个所述氟烷基仅包含一个氢原子和可选的至少一个链接杂原子；但所述氢原子须是单氟亚甲基部分的组成部分。

2. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物，其中所述氧亚甲基是取代的。

3. 根据权利要求 2 所述的氢氟醚化合物，其中所述氧亚甲基的至少一个键合碳的氢原子被可选地包含至少一个链接杂原子的烷基所置换。

4. 根据权利要求 2 所述的氢氟醚化合物，其中所述氧亚甲基的至少一个键合碳的氢原子被可选地包含至少一个链接杂原子的氟烷基所置换。

5. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物，其中所述化合物为可由以下通式(I)表示的类别：



其中每个  $R_f'$  独立地为氟原子或全氟烷基，所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子；每个  $R_f''$  独立地为全氟烷基，所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子；并且  $R_1$  和  $R_2$  独立地为氢原子、烷基或氟烷基，所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子，所述氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子。

6. 根据权利要求 5 所述的氢氟醚化合物，其中所述  $R_1$  为氢或

烷基，所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合；并且所述  $R_2$  为氢或烷基，所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合，或者为  $-(CR_1R_3)_n-O-CF(R_f')-CFH-R_f''$ ，其中  $R_3$  为氢或烷基，所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合，或者为  $-CF(R_f')-CFH-R_f''$ ，并且  $n$  为 1 至约 8 的整数。

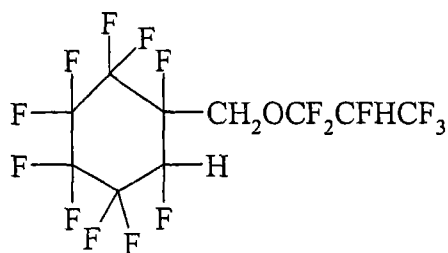
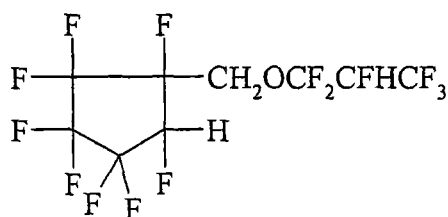
7. 根据权利要求 6 所述的氢氟醚化合物，其中所述  $R_2$  为烷基，所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合。

8. 根据权利要求 7 所述的氢氟醚化合物，其中所述  $R_1$  为氢或甲基，并且所述  $R_2$  为甲基。

9. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物，其中所述化合物选自  
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$ 、  
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_3$ 、  
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$   
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHOC_4F_9$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$   
 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF(CF_3)_2$   
 $CF_3CFHCF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)_2$   
 $CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$   
 $CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$   
 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF(CF_3)CFHC_2F_5$ 、  
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_7$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_3F_6OCF_3$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_3$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHOC_4F_9$   
 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$   
 $CF_3CF[CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3]CFHCF(CF_3)_2$ 、

$\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CFHC}_2\text{F}_5$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$

$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $[\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)]_2\text{CH}_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、

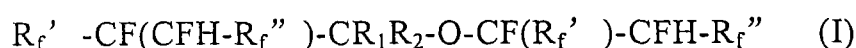


以及它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 其中所述化合物选自  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、以及它们的混合  
 物。

11. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物, 其中所述化合物选自  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$  , 以及它们的混合  
 物。

12. 一种氢氟醚化合物, 所述化合物为可由以下通式(I)表示的类  
 别:



其中每个  $R_f'$  独立地为氟原子或全氟烷基，所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的，或它们的组合；每个  $R_f''$  独立地为全氟烷基，所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的，或它们的组合并且可选地包含至少一个链接杂原子； $R_1$  为氢或具有多达约三个碳原子的烷基；并且  $R_2$  为具有多达约三个碳原子的烷基。

13. 根据权利要求 12 所述的化合物，其中每个所述  $R_f'$  独立地为氟或  $C_3F_7-$ ；每个所述  $R_f''$  独立地选自  $C_3F_7O-$ 、 $C_4F_9O-$ 、 $C_3F_7OC_3F_6O-$ 、 $CF_3OC_3F_6O-$ ，和  $CF_3-$ ；所述  $R_1$  为氢或甲基；并且所述  $R_2$  为甲基。

14. 一种用于制备权利要求 1 的氢氟醚化合物的方法，所述方法包括

(a) 提供(1)至少一种可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物，和(2)至少一种单官能或多官能且可选地包含至少一个链接杂原子的烯醇或可加成的氟碳醇；

(b) 对所述起始化合物与所述醇进行自由基型加成反应或阴离子型加成反应，以形成至少一种第一氟代醇中间体；

(c) 提供至少一种与所述起始化合物相同或不同的全氟烯烃或全氟乙烯基醚修饰化合物；和

(d) 对所述修饰化合物与所述第一氟代醇中间体进行阴离子型加成反应或自由基型加成反应，以形成至少一种第二氟代醇中间体或至少一种氢氟醚化合物；

但步骤(b)和(d)的所述加成反应类型须不同；并且当所述醇为单官能醇时，步骤(b)的所述加成反应还须为自由基型加成反应。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述醇是多官能的，并且步骤(b)的所述加成反应为自由基型加成反应。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述醇是单官能的。

17. 一种用于将杂质从制品中除去的方法，所述方法包括使所述制品与包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的组合物接触。

18. 一种用于灭火的方法，所述方法包括向火施用包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的组合物。

19. 一种用于制备泡沫塑料的方法，所述方法包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物，所述发泡剂混合物包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物。

20. 一种用于蒸汽相焊接的方法，所述方法包括通过将至少一个包含所述焊料的部件浸没到包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的氟化液蒸汽体中来熔融焊料。

21. 一种用于传递热的方法，所述方法包括通过使用包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的热传递剂在热源与散热器之间传递热。

22. 一种用于将涂层沉积在基底上的方法，所述方法包括将组合物施用到所述基底的至少一个表面的至少一部分上，所述组合物包含(a) 含有至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的溶剂组合物；和 (b)至少一种可溶解或可分散于所述溶剂组合物中的涂层材料。

23. 一种用于切割或研磨加工的方法，所述方法包括将工作流体施用到金属、金属陶瓷或复合材料工件和工具上，所述工作流体包含至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。



24. 一种聚合方法，所述方法包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种如权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的存在下，使至少一种单体发生聚合。

## 氢氟醚化合物以及它们的制备和使用方法

### 技术领域

本发明涉及部分氟化的醚化合物。在其它方面，本发明还涉及用于制备部分氟化的醚化合物的方法以及它们的使用方法。

### 背景技术

氢氟醚化合物(HFE)包括一类可商购获得的化合物。在众多应用中，已发现氢氟醚可用作氯氟烃(CFC)的替代物。由于据信 CFC 对环境具有不利影响，因此目前 CFC 不受欢迎且受管制。已发现，氢氟醚化合物对地球臭氧层的损害低于 CFC，这是因为例如它们通常更易于在地球大气中降解。因此，据称氢氟醚化合物表现出低“臭氧损耗潜势”。

可由多种不同的方法来制备氢氟醚化合物，这些方法包括例如全氟化酰基氟的烷化反应（通过电化学氟化作用或通过直接氟化作用制备）、全氟化酮的烷化反应（通过全氟化酰基氟与全氟化烯烃的反应制备）、以及四氟乙烯(TFE)的光致氧化反应。上述方法具有各种优点和缺点。例如，后一种方法需要处理较危险的试剂 TFE，并且还会形成通常需要进一步纯化的多种产物混合物。

### 发明内容

由于对环境友好的化合物的需求持续增长，我们认识到存在对能够达到多种不同应用性能要求的 HFE，以及它们有效且高性价比的制备方法的持续需要。上述方法将优选能够灵活且可控地制备具有定制结构和物理特性的氢氟醚化合物，而不会产生多种产物混合物。

简单地讲，在一个方面，本发明提供了包含两个末端氟烷基和一

个取代或未取代居间氧亚甲基的氢氟醚化合物，每个氟烷基仅包含一个氢原子和可选的至少一个链接（也就是处于链中的）杂原子；但所述氢原子须是单氟亚甲基部分的组成部分。所述氧亚甲基优选被取代（也就是说，至少一个键合碳的氢原子被可选地包含至少一个链接杂原子的烷基或氟烷基置换）。

已发现，通过典型包括全氟烯烃（或全氟乙烯醚）对一元醇连续自由基和阴离子加成反应的简便方法，可灵活地制备多功能的新型正常液体氢氟醚化合物。通过改变原料的性质和加入步骤的次序，能够可控地获得具有定制结构和物理特性的 HFE。

本发明的 HFE 可被用于多种不同的应用中，这些应用包括例如用作涂层沉积中的溶剂、用作清洁液或干燥液、用作干洗液、用作聚合反应介质、用作灭火介质、用作文献保存介质、用作热传递剂、用作发泡中所用的泡孔尺寸调节剂、用作蒸汽相焊接中所用的热传递剂，以及用作金属切割或成形中的金属加工剂。至少一些 HFE 表现出出乎意料的高热稳定性，从而使得它们尤其可用于高温应用中。因此，本发明的至少一些实施例可满足上述对 HFE 的持续需求（以及对它们有效且高性价比制备方法的持续需求），所述 HFE 能够满足多种不同应用的性能要求。

在另一个方面，本发明还提供了一种制备所述氢氟醚化合物的方法，所述方法包括(a)提供(1)至少一种可选地包含至少一个链接杂原子的全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物，和(2)至少一种单官能或多官能（优选单官能）的且可选地包含至少一个链接杂原子的烯醇或可加成的氟碳醇；(b)对所述起始化合物与所述醇进行自由基型加成反应或阴离子型加成反应以形成至少一种第一氟代醇中间体；(c)提供至少一种与所述起始化合物相同或不同的全氟烯烃或全氟乙烯基醚修饰化合物；和(d)对所述修饰化合物与所述第一氟代醇中间体进行阴离子型加成反应或自由基型加成反应以形成至少一种第二氟代醇中间体（如果

使用多官能醇，并且在步骤(b)中进行阴离子型加成反应)或至少一种氢氟醚化合物；但步骤(b)和(d)的加成反应类型须不同；并且，当所述醇为单官能醇时，步骤(b)的加成反应须进一步为自由基型加成反应。

即使在使用多官能醇时，仍优选地首先实施自由基型加成反应。另外，使用多官能醇一般涉及额外的步骤(e)，其中实施阴离子型加成反应以将第二氟代醇中间体转变为氢氟醚化合物。

在其它方面，本发明还提供了使用本发明的氢氟醚化合物的以下方法：

用于将杂质（例如油或油脂、颗粒或水）从制品中除去的方法，所述方法包括使制品与包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的组合物接触。

用于灭火的方法，所述方法包括将包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的组合物施用于火。

用于制备泡沫塑料的方法，所述方法包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物，所述发泡剂混合物包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

用于蒸汽相焊接的方法，所述方法包括通过将至少一个包含焊料的部件浸没到包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的氟化液蒸汽体中来熔融焊料。

用于传递热的方法，所述方法包括通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的热传递剂在热源和散热器之间传递热。

用于在基底上沉积涂层的方法，所述方法包括将组合物施用到所述基底至少一个表面的至少一部分上，所述组合物包含(a)包含至少一

种本发明的氢氟醚化合物的溶剂组合物；和(b)至少一种可溶解或可分散于所述溶剂组合物中的涂层材料(例如，氟化聚醚或文献保存材料)。

用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的方法，所述方法包括将工作流体施用到金属、金属陶瓷或复合材料工件和工具上，所述工作流体包含至少一种本发明的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。

聚合方法，所述方法包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种本发明的氢氟醚化合物的存在下，使至少一种单体(优选含氟单体)发生聚合。

## 具体实施方式

### 定义

本专利申请中使用的：

“可加成”(涉及氟碳醇)是指其中键合碳的氟距离羟基足够远以能够与起始化合物发生加成反应的醇。

“链接杂原子”是指在碳链中与碳原子键合以形成碳-杂原子-碳链的除碳之外的原子(例如氧、氮或硫)；

“氟代”(例如，涉及基团或部分，诸如“氟亚烷基”或“氟烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化，以使得存在至少一个键合碳的氢原子；

“单官能”或“多官能”(涉及醇)分别指所述醇仅包含一个羟基或至少两个羟基；

“正常液体”是指在环境温度和压力(例如在约 20°C和约 1 个大气压)条件下的液体；

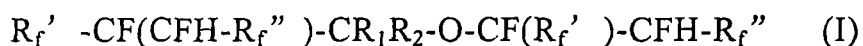
“全氟代”(例如，涉及基团或部分，诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”的情况)或“全氟化”是指完全氟化，以使得除非另外指明，不存在可被氟置换的键合碳的氢原子；和

“取代的”(涉及基团或部分)是指至少一个键合碳的氢原子被可选地包含一个或多个链接杂原子的烷基或氟烷基置换。

### 氢氟醚化合物

本发明的新型化合物包含两个末端氟烷基和一个取代或未取代的居间氧亚甲基 (-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-O-, 其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 独立地为氢或下文定义的取代基), 每个氟烷基仅包含一个氢原子, 并且可选地包含至少一个链接(也就是处于链中的)杂原子; 但所述氢原子须是单氟亚甲基部分的组成部分。所述氧亚甲基优选被取代(也就是说, 至少一个键合碳的氢原子被可选地包含一个或多个链接杂原子的烷基或氟烷基置换)。

本发明的一类化合物为可由以下通式(I)表示的那些:



其中每个 R<sub>f</sub>' 独立地为氟原子或全氟烷基, 所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 并且可选地包含至少一个链接杂原子; 每个 R<sub>f</sub>'' 独立地为全氟烷基, 所述全氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 并且可选地包含至少一个链接杂原子; 并且 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 独立地为氢原子、烷基或氟烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 并且可选地包含至少一个链接杂原子, 所述氟烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 并且可选地包含至少一个链接杂原子。优选地, R<sub>1</sub> 为氢或烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合; 并且 R<sub>2</sub> 为氢或烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 或者为可由化学式 -(CR<sub>1</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-O- CF(R<sub>f</sub>') -CFH-R<sub>f</sub>'' 表示的部分, 其中 R<sub>3</sub> 为氢或烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合, 或者为可由化学式 -CF(R<sub>f</sub>') -CFH-R<sub>f</sub>'' 表示的部分, 并且 n 为 1 至约 8 的整数。更优选地, R<sub>1</sub> 为氢或烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合; 并且 R<sub>2</sub> 为烷基, 所述烷基可以是直链、支链、环状的、或它们的组合。最优选地, R<sub>1</sub> 为氢或具有多达约三个碳原子的烷基(所述烷基优选为甲基), 并且 R<sub>2</sub> 为具有多达约三个碳原子的烷基(优选甲基)。优选地, 每个 R<sub>f</sub>' 独立地为氟或 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>- (更优选氟); 并且每个 R<sub>f</sub>' 独立地选自 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>O-、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-、

$\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、和  $\text{CF}_3-$ （更优选  $\text{CF}_3-$ ）。

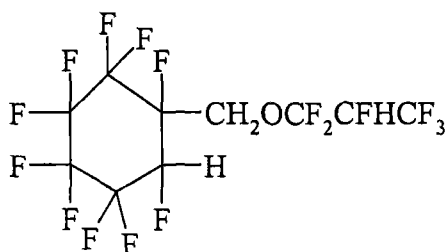
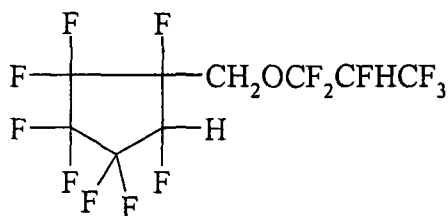
本发明的氢氟醚化合物的代表性实例包括以下这些：

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CFHC}_2\text{F}_5$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CFHC}_2\text{F}_5$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$



$\text{CF}_3\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7)\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $[\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)]_2\text{CH}_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、



等等、以及它们的混合物。

优选的氢氟醚化合物包括

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$   
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_3$   
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CFHCF}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ ，以及它们的混合物；

更优选

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3]\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ ，以及它们的混合物。

本发明的氢氟醚化合物是疏水的，并且疏油性低于它们的全氟醚类似物，是较为化学惰性的，是热稳定的，是水不溶性的，并且是正常液体（例如在 20℃ 下），并且可根据本发明以高收率、高纯度来制备它们，并且具有较宽的分子量范围。它们的共价碳-氢键通常可经由大气光氧化而降解，从而使得氢氟醚化合物是环境可接受的或环境可相容的。

### 氢氟醚化合物的制备

通过首先对至少一种全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与至少一种醇或可加成氟碳醇进行自由基加成反应，来制备本发明的氢氟醚化合物。这致使形成至少一种氟代醇中间体。然后使所述氟代醇中间体与至少一种全氟烯烃或全氟乙烯基醚修饰化合物（其可与第一加成反应中所用的全氟烯烃或全氟乙烯基醚相同或不同）阴离子加成，以形成至少一种氢氟醚化合物。作为另外一种选择，当所述醇是多官

能时，可颠倒加成反应的类型，其中第一加成反应为阴离子加成，而第二加成反应为自由基加成。因此，步骤的次序是非限制性的，并且可被修改，以获得所需的化学组成。

本发明的制备方法的实施中所用的全氟烯烃包括含有至少一个与烯属双键的一个碳原子键合的碳原子的那些。可用的全氟乙烯基醚包括具有末端二氟亚甲基作为烯属双键的部分的那些。可选地还可包含一个或多个链接杂原子（除了全氟乙烯基醚中的醚氧以外）的上述全氟烯烃和全氟乙烯基醚会形成产物氢氟醚化合物，通常通过无氢原子与伯（末端）碳原子键合来表征它们。此外，所得的氢氟醚化合物特征性地包含至少两个单氟亚甲基(-CFH-)部分形式的氢。

所述全氟烯烃起始化合物可通过本领域中熟知的多种标准合成方法来制备。所述全氟乙烯基醚起始化合物可通过全氟化酰基氟或全氟化酮与六氟环氧丙烷(HFPO)的反应来制备，以形成支链酰基氟加合物中间体。然后使该加合物与碱反应以形成羧酸盐中间体，其接着可在高温下脱羧（可选地，在惰性溶剂的存在下）。一些全氟烯烃和全氟乙烯基醚（例如  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、全氟环丁烯、全氟环戊烯和全氟环己烯）也可商购获得（例如，得自 Synquest 或得自 Apollo Scientific, Ltd.）。

可用于制备氢氟醚化合物的全氟烯烃的代表性实例包括  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_3\text{F}_6\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 、全氟环戊烯、全氟环丁烯、全氟环己烯等、以及它们的混合物。（如果需要，可使用起始化合物的混合物和/或修饰化合物的混合物，但是一般来讲，混合物是次优选的，这是由于所制得的产物混合物可能需要纯化）。优选的全氟烯烃包括  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 、以及它们的混合物。更优选  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、以及它

们的混合物。

可用于制备氢氟醚化合物的全氟乙烯基醚的代表性实例包括  $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$  等等，以及它们的混合物。优选的全氟乙烯基醚包括  $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$ ，以及它们的混合物。更优选  $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ ，以及它们的混合物。

可用于本发明的制备方法的实施中的醇包括具有至少一个氢原子的那些，所述氢原子位于羟基  $\alpha$  位（也就是说，与键合羟基的碳原子相键合），可被自由基式夺取。上述醇包括烃醇和氟碳醇（例如可由通式  $R_fC_2H_4OH$  表示的那些，其中  $R_f$  是可选地包含至少一个链接杂原子且优选包含一至约十二个碳原子的全氟烷基或氟烷基）。所述醇可以是单官能的或多官能的，并且可以可选地包含一个或多个链接杂原子。

上述醇一般可商购获得，并且会形成包含取代或未取代氧亚甲基的产物氢氟醚化合物。烃醇是优选的，这是因为它们成本相对较低（与氟碳醇相比），然而优选的醇一般是会形成不易燃产物 HFE 化合物的那些。因此，更优选的是具有不超过约六个碳原子（最优选不超过约三个碳原子）的烃醇。

适宜醇的代表性实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、 $(CH_3)_2NC_2H_4OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9OCH_2CH_2OH$  等等，以及它们的混合物。优选的醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、乙二醇、以及它们的混合物。更优选的是甲醇、乙醇、异丙醇，以及它们的混合物。

通过在至少一种自由基引发剂的存在下，混合所述全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与所述醇（或所述氟代醇中间体），可进行自由基加成反应。适宜的自由基引发剂包括过氧化物、过氧化酯、过碳酸盐等等，以及它们的混合物。上述引发剂的实例包括 2-乙基过氧己酸叔戊酯（以商品名 LUPEROX 575 得自 Arkema, Crosby, Texas）、月桂基过氧化物、叔丁基过氧化物、2-乙基己基过氧碳酸叔戊酯，以及它们的混合物；其中 2-乙基过氧己酸叔戊酯是优选的引发剂。

例如，可在反应器（例如压力式反应器）中，以任何次序来混合液体起始化合物、过量的醇和引发剂，然后在自生压力下（且通常伴有搅拌或搅动），将其加热至所需的反应温度（例如约 50°C 至约 120°C）。如果需要，可使用在反应条件下不十分活泼的溶剂（例如，甲基异丁酮或氢氟醚化合物，如可得自 3M Company (St. Paul, MN) 的 NOVEC 牌流体），但是一般不需要，这是由于醇反应物的存在。

当使用气态起始化合物（例如六氟丙烯或  $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ ）时，可在加入醇和引发剂之后并在加热之前，将反应器密封。然后可在所需的反应温度下，连续或分批加入气态起始化合物，直到已加入化学计量（或更多）量的起始化合物，或直到反应速率已显著减慢。

起始化合物加完以后，或反应达到完全以后，使反应器冷却，并出料，通过例如蒸馏来纯化内容物。一般来讲，反应进行的时间周期等于自由基引发剂的十个半衰期。作为另外一种选择，可加入自由基淬灭剂（例如抗坏血酸），以在纯化之前分解任何残余的引发剂。本领域内的技术人员将认识到，具体反应的最佳工艺条件和工序将由所选起始化合物、醇和引发剂的性质来决定。此类自由基加成反应已由例如 Costa 等人描述于 *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A18(2), 299(1982)中。

通过在至少一种阴离子加成催化剂（例如路易斯碱）的存在下，混合所述全氟烯烃或全氟乙烯基醚起始化合物与所述氟代醇中间体

(或起始醇), 来进行阴离子加成反应。可用的催化剂包括碳酸钾、碳酸铯、氟化钾、氢氧化钾、甲醇钾、三乙胺、三甲胺、氰酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠、氟化铯、二氟氢钾、乙酸钾等, 以及它们的混合物; 其中优选的是碳酸钾、碳酸氢钾, 以及它们的混合物。

可在反应器(例如压力式反应器)中, 以任何次序来混合反应物和催化剂, 并且在上述压力和搅拌条件下, 在所需的温度(例如约 30 °C 至约 50 °C)下进行反应。然而一般来讲, 使用非活性的极性溶剂(例如乙腈、四氢呋喃、甘醇二甲醚, 或其中两种或多种的混合物)可有利于所述反应。所得产物可通过例如蒸馏来纯化。可通过与优先和烯烃双键反应的试剂反应来除去烯烃反应副产物。上述试剂包括例如无水氟化氢; 具有或不具有相转移催化剂的极性疏质子溶剂中的二氟氢钾; 丙酮中的高锰酸钾; 和经照射或不经照射的元素溴。此类阴离子加成反应已描述于例如美国专利 3,962,348 (Benninger 等人)、国际专利公布 WO 02/102858 (Honeywell International, Inc.) 以及 K. Chi 和 G. Furin 的 Bull. Korean Chem. Soc., 20(2), 220(1999)中。

优选地, 首先实施所述自由基加成反应, 接着实施所述阴离子加成反应。然而, 当使用多官能醇时, 可以任何次序实施这两类加成反应, 前提条件是, 当首先实施所述阴离子加成反应时, 控制反应物的比率, 以使得主要反应产物为所期望的第一氟代醇中间体。(当首先实施多官能醇的阴离子加成反应时, 所述方法通常还涉及第三加成反应(阴离子型), 以将第二氟代醇中间体(得自自由基型第二加成反应)转变为所期望的氢氟醚化合物。)因此, 通过改变加成步骤的次序和反应物的性质, 本发明的方法能够制得多种不同的氢氟醚化合物。

### 氢氟醚化合物的使用

本发明的氢氟醚化合物(或包含、由或基本上由其组成的正常液体组合物)可用于多种使用上述 CFC 的应用中。例如, 所述化合物可被用作电子制品如磁盘或电路板中清洁精密件或金属的溶剂; 用作热

传递剂；在泡沫绝缘体（例如聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和热塑性泡沫）制备中用作泡孔尺寸调节剂；在流注应用中用作化学灭火剂；用作文献保存材料和润滑剂的载液或溶剂；用作动力循环工作流体，诸如用于热力泵；用作聚合反应的惰性介质；用作抛光研磨剂以从抛光表面诸如金属上除去抛光研磨化合物；用作置换干燥剂以从诸如珠宝或金属部件中除去水；在传统电路生产方法中用作光阻显影剂，包括氯类显影剂；以及当与例如氯烃（诸如 1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯）一起使用时用作光致抗蚀剂的剥离剂。

所述氢氟醚化合物通常表现出高电介质强度（例如大于约  $10^8 \text{ohm-cm}$ ），这可使它们极其适合用于半导体工业中。表现出出乎意料的高热稳定性的氢氟醚化合物（例如  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ ）尤其可用于高温应用中，诸如在半导体工业以及平面荧光屏板生产中用于热传递应用。

所述氢氟醚化合物可单独使用，或彼此混合使用，或与其它常用溶剂（例如醇、醚、烷烃、烯烃、全氟烃、全氟化叔胺、全氟醚、环烷烃、酯、酮、芳香物族化合物、硅氧烷、氢氯烃、氢氯氟烃、氢氟烃等，以及它们的混合物）混合使用。选择上述助溶剂以针对具体的用途改善或增强组合物特性，并且可按（助溶剂与氢氟醚的）比率使用，以使得所得组合物优选不具有闪点。如果需要，所述氢氟醚化合物可以和其它具有非常类似的与具体用途相关的特性的化合物联合使用（例如其它氢氟醚化合物），以形成“基本上由”本发明的氢氟醚化合物组成的组合物。

可向所述化合物中加入微量可选组分，以针对具体的用途赋予具体所需的特性。可用的组合物包括传统的添加剂，例如表面活性剂、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等，以及它们的混合物。

所述氢氟醚化合物可用作清洁和干燥应用的溶剂，例如美国专利

5,125,089 (Flynn 等人)、3,903,012(Brandreth)、4,169,807(Zuber)和 5,925,611 (Flynn 等人)中描述的那些。通过使用有机和无机基底与包含至少一种本发明的 HFE 的组合物相接触可对它们进行清洁。大多数污染物可被除去,包括烃污染物、氟烃污染物、颗粒和水。

在使用所述化合物来干燥或置换制品(诸如电路板)表面上的水的情况下,可使用例如美国专利 5,125,978 (Flynn 等人)中所描述的干燥或水置换方法。一般而言,上述方法包括使制品表面与包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的液体组合物相接触,所述氢氟醚化合物优选与非离子氟代脂肪族表面活性试剂混合。将润湿的制品浸入到液体组合物中,并在其中搅动,被置换的水与液体组合物分离,并且将所得的无水制品从液体组合物中取出。所述方法以及可被处理的制品的进一步描述可见于所述美国专利 5,125,978 中。

在蒸汽相焊接应用中使用本发明的化合物的情况下,可使用例如美国专利 5,104,034(Hansen)中所描述的方法。简而言之,上述方法包括将待焊接的部件浸入到包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的蒸气体中,以熔融所述焊料。在上述方法的实施中,在槽罐中将氢氟醚组合物的液池加热至沸,以在沸腾液体与冷凝装置间的空间中,形成饱和蒸汽,将待焊接的工件浸入到蒸汽中,由此蒸汽在工件表面上液化,以将焊料熔融和回流,然后将焊接的工件从包含蒸汽的空间中取出。

在泡沫塑料(诸如聚氨酯泡沫)制备中使用本发明的化合物作为泡孔尺寸调节剂的情况下,可使用例如美国专利 5,210,106 (Dams 等人)和 5,539,008 (Dams 等人)中所描述的操作反应物和反应条件。上述一种方法包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物前体的存在下蒸发发泡剂混合物,所述发泡剂混合物包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

在使用本发明的化合物作为热传递剂的情况下,可使用例如美国



再颁发专利 37,119 E(Sherwood)和美国专利 6,374,907 B1 (Tousignant 等人) 中所描述的方法。在上述方法的实施中, 通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的热传递剂, 在热源(例如硅片或平板显示器部件)与散热器之间传递热。与用作热传递剂的一些 HFE 不同, 本发明的 HFE 不是具有大范围全异分子量的组分混合物。相反, 所述 HFE 一般是单分散的(也就是说, 具有单一分子量)。这意味着, 它们的物理特性随时间保持相对恒定, 从而避免了显著的热传递性能退化。此外, 本发明的 HFE 一般表现出较宽的流动范围, 该范围内的可用粘度, 以及在最终使用温度下的较高热稳定性, 这使得它们极其适合用作热传递流体。

在涂层应用或文献保存应用中使用本发明的氢氟醚化合物作为沉积溶剂的情况下, 可使用例如美国专利 5,925,611 (Flynn 等人) 和 6,080,448 (Leiner 等人) 中描述的方法。用于将涂层沉积在基底(例如磁记录介质或基于纤维素的材料)上的上述方法包括, 向所述基底的至少一个表面的至少一部分施用组合物, 所述组合物包含(a)含有至少一种本发明的氢氟醚化合物的溶剂组合物; 和(b)至少一种可溶解或可分散于所述溶剂组合物中的涂层材料。可由所述方法沉积的涂层材料包括颜料、润滑剂、稳定剂、粘合剂、抗氧化剂、染料、聚合物、医药品、隔离剂、无机氧化物、文献保存材料(例如用于降低纸质酸度的碱性材料)等, 以及它们的组合。优选的材料包括全氟聚醚、烃和硅氧烷润滑剂; 四氟乙烯的无定形共聚物; 聚四氟乙烯; 文献保存材料; 以及它们的组合。最优选地, 所述材料为全氟聚醚或文献保存材料。

在使用本发明的氢氟醚化合物作为灭火和防火剂的情况下, 可使用例如美国专利 5,718,293 (Flynn 等人) 中所描述的方法。用于灭火的上述方法包括向火施用或加入包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的组合物。本发明的 HFE 可单独使用, 或与其它常用的灭火或防火剂组合使用。

在切割或研磨工序中使用本发明的氢氟醚化合物的情况下，可使用例如美国专利 6,759,374 (Milbrath 等人) 中所描述的方法。用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的上述方法包括将工作流体施用到金属、金属陶瓷或复合材料工件和工具上，所述工作流体包含至少一种本发明的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。所述工作流体还包含一种或多种传统添加剂（例如抗蚀剂、抗氧化剂、消泡剂、染料、杀菌剂、防冻剂、金属减活化剂、助溶剂等，以及它们的混合物）。

在使用本发明的氢氟醚化合物作为聚合反应介质或作为链转移剂的情况下，可使用例如“Research Disclosures”40576 号第 81 页（1998 年 1 月）以及美国专利 5,182,342 (Feiring 等人) 和 6,399,729 (Farnham 等人) 中所描述的方法。上述方法包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种本发明的氢氟醚化合物的存在下，使至少一种单体（优选至少一种含氟单体）发生聚合。

### 实例

下面的实例进一步说明了本发明的目的和优点，但这些实例中列举的特定物质和用量以及其它条件和细节不应当解释为是对本发明的不适当的限定。这些实例仅仅是说明性的，并且不旨在限制所附的权利要求的范畴。

除非另外指明，实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明，所用溶剂和其它试剂得自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。

在以下实例中，由于分子中存在两个（或更多个）光学中心，因此获得非对映体混合物。这些非对映体具有彼此非常相近的沸点，因此无法通过蒸馏来分离非对映体。然而在许多情况下，上述非对映体易于通过气相色谱法来分离。

## 测试方法

### 核磁共振(NMR)

在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换核磁共振光度计（可得自 Varian NMR Instruments, Palo Alto, CA）上，运行  $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$  NMR 光谱。

### 气相色谱/质谱(GCMS)

在例如 Finnigan TSQ7000 质谱仪（可得自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA）上，运行 GCMS 样本。

### 粘度测量

使用 Ubbelohde 玻璃毛细管粘度计（可得自 Cannon Instrument Co., State College, PA）和 SCHOTT AVS350 粘度计定时器（可得自 Schott North America, Elmsford, NY）测定动粘度。使用充满 NOVEC-7500（氢氟醚；可得自 3M Company, St. Paul, MN）的 Lawler 控温浴（可得自 Lawler Manufacturing Company, Inc., Indianapolis, IN）来控制温度。使用 JULABO F-83 冷冻循环器（可得自 Julabo USA, Allentown, PA），使 Lawler 浴冷却。

### 闪点测定

使用 ASTM(美国材料试验协会) 测试方法 D-3278-96 e-1 “Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus”来测定闭杯闪点。

缩写表

缩写或商业名称	描述
HFP	六氟丙烯
LUPEROX 575	2-乙基过氧己酸叔戊酯自由基引发剂, 可从 Arkema (Crosby, TX) 商购获得
ADOGEN 464	相转移催化剂, 甲基三烷基(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )氯化铵, 49% 的无水二甘醇二甲醚溶液
HFP 二聚物	CF <sub>3</sub> CF=CFCF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
b.p.	沸点, 在环境压力下测定, 除非另外指明
b.r.	沸腾范围, 在环境压力下测定, 除非另外指明

## 实例 1

制备 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>

使用过氧化苯甲酸叔戊酯(1.0g)作为自由基引发剂, 在 106°C 下, 经由 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF=CF<sub>2</sub>(53g, 0.2mol)与甲醇(63.7g, 2.0mol)的反应, 制备 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH。用水洗涤反应产物混合物, 并蒸馏, b.r. = 115-117°C 的馏分用于下一步中。

在配备磁力搅拌棒、进气管和固体二氧化碳/丙酮冷凝器的 500mL 圆底烧瓶中, 放入 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(18.5g, 0.062mol)、碳酸钾(1.67g, 0.012mol)和无水乙腈(73.1g)。在搅拌的同时, 将所得反应混合物加热至 45°C, 并且开始通过进气管加入 HFP(10g)。10 分钟后, 反应混合物的内部温度达到 54°C, 并停止加入 HFP。在冷却回至 45°C 后, 再加入 10g HFP。在室温下搅拌 16 小时后, 将混合物倒入到分液漏斗中。分离所得含氟化合物下相, 并用盐水洗涤一次, 并且分离所得下相, 以得到 25.1g。此物质的 GCMS 分析示出, 它包含约 61% 的产物氢氟醚 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub> 和 21% 的若干烯烃, 所述烯烃是由于母体化合物失去一或两摩尔氟化氢(HF)而形成的。用无水 HF 处理此混合物不会导致 HF 对烯烃的加成; 无反应发生。

在 110°C 下, 用 4.5g 二氟氢钾(KHF<sub>2</sub>)、3.0g 按重量计 50% 的 ADOGEN 464 无水二甘醇二甲醚溶液和溶剂二甘醇二甲醚(55.4g)将 19.2g 醚/烯烃混合物处理 16 小时。将所得反应混合物倒入水中, 并且分离所得含氟化合物下相, 然后在同心管分馏装置(Ace Glass Catalog Number 9331, Ace Glass Inc., Vineland, NJ)中蒸馏。用水洗涤所得馏出液以除去共馏出的二甘醇二甲醚, 以提供含有约 94% 氢氟醚产物和 6% 残余烯烃的产物。

### 实施例 2

#### 制备 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>

在 600mL Parr 反应器中, 混合甲醇(150.0g, 4.68mol)和 LUPEROX 575(6g, 0.024mol)。在 75°C 温度下, 以连续的速率将 HFP 加入到反应器中, 直至共加入 190.0g(1.26mol)。然后将所得反应混合物在 75°C 下搅拌 16 小时, 以分解任何残余的自由基引发剂。然后倒空反应器中的内容物, 并且经由旋转蒸发, 除去过量的甲醇。

然后在 600mL Parr 反应器中, 使所得产物醇 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(228g, 1.25mol)与碳酸钾(17.3g, 0.125mol)和乙腈(100mL)混合。将温度设为 40°C, 并以连续的速率加入 HFP, 直至总量为 206g(1.37mol)。倒空反应器中的内容物, 并且经由旋转蒸发, 除去乙腈溶剂。在回收的 145.6g 产物中, 大约 50% 是所期望产物的烯化物(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>3</sub>)。通过在 600mL Parr 反应器中, 使用二甘醇二甲醚作为溶剂(100mL), 少量 ADOGEN 464(5g)作为相转移催化剂, 在 110°C 下与二氟氢钾(20g, 0.25mol)反应 24 小时, 除去此烯化物。然后倒空反应器中的内容物, 并且通过用水洗涤, 除去二甘醇二甲醚。使用同心管柱, 分馏所得粗料(b.p. = 118°C, 97%)。获得 GCMS 数据, 并且与上述氢氟醚结构相符。

### 实施例 3

#### 制备 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>

在 600mL Parr 反应器中, 混合乙醇(100g, 2.17mol)和 LUPEROX 575(6g, 0.024mol)。将反应器温度设置为 75°C, 以连续的速率加入 HFP, 直至总量为 202.5g(1.35mol)。使所得反应混合物在 75°C 下搅拌 16 小时, 以分解残余的自由基引发剂。使用 10 塔板的 Oldershaw 多孔板塔(b.p. = 120°C, 97%), 来纯化所得的醇。

在 600mL Parr 反应器中, 使 200g 该醇与碳酸钾(14.7g, 0.102mol)和 100mL 乙腈混合。将反应器温度设为 35°C, 并以连续的速率加入 HFP, 共 170g(1.13mol)。倒空反应器中的内容物, 并且经由旋转蒸发, 除去乙腈。所得产物包含所期望氢氟醚的烯化物, 通过在室温下用无水 HF 处理将其除去(基本如美国专利公布 2005/0127322 (Costello 等人)中所述)。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔, 分馏所得物质(纯度 = 99%, b.p. = 130°C)。得到粘度量度、GCMS 数据和 NMR 光谱。所述物质的粘度在 -50°C 下为  $1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (14 厘沲), 并且 GCMS 和 NMR ( $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$ ) 结果证实了上述氢氟醚产物结构。

#### 实施例 4

##### 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$

在 600mL Parr 反应器中, 混合异丙醇(200.0g, 3.32mol)和 LUPEROX 575(6g, 0.024mol)。反应器温度设为 75°C。以连续的速率将 HFP 加入到反应器中, 共加入 327.2g(2.2mol)。使所得反应混合物在 75°C 下搅拌 16 小时以分解残余的自由基引发剂。然后倒空反应器中的内容物, 并且经由旋转蒸发, 除去过量的异丙醇。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔, 分馏所得产物醇。

将 100g(0.47mol)纯化过的醇(99%, b.p. = 127°C)与碳酸钾(6.5g, 0.047mol)和乙腈(200mL)一起, 加入到 600mL Parr 反应器中。将反应器温度设为 35°C, 并且以连续的速率将 HFP 加入到反应器中, 直至共 77.5g (0.51mol, 过量 10%)。倒空反应器中的内容物, 并且经由

旋转蒸发，除去乙腈。然后使用同心管柱，蒸馏所得产物。通过基本如上所述的粘度测定、GCMS、NMR 和闪点测定，测定所得纯化产物(99%，b.p. = 140°C)的样本。纯化产物的粘度在 -50°C 下为  $1.8 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (18 厘沓)，并且其闪点测定为 54°C(130°F)。GCMS 和 NMR (<sup>1</sup>H 和 <sup>19</sup>F) 证实了上述氢氟醚产物结构。

### 实例 5

#### 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCF}_2\text{CFHO CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

在 600mL Parr 反应器中，混合异丙醇(200.0g, 3.32mol)和 LUPEROX 575(6g, 0.024mol)。反应器温度设为 75°C。以连续的速率将 HFP 加入到反应器中，直至压力开始增加，共加入 327.2g(2.2mol)。使所得反应混合物在 75°C 下搅拌 16 小时，以分解残余的自由基引发剂。然后倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去过量的异丙醇。然后使用 10 塔板的 Oldershaw 塔，分馏所得产物醇。

将 100g(0.47mol)纯化过的所得醇(99%，b.p. = 127°C)与碳酸钾(6.5g, 0.047mol)、乙腈(200mL)和全氟丙基乙烯基醚( $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ , 109g, 0.52mol)一起，加入到 600mL Parr 反应器中。反应器温度设为 40°C，并且使所得反应混合物搅拌 16 小时，期间反应器上的压力降至零。倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去乙腈。然后使用同心管柱，纯化所得产物。通过基本如上所述的粘度测定、GCMS、NMR 和闪点测定，测定纯化产物(99%，b.p. = 171°C)的样本。纯化产物的粘度在 -50°C 下为  $5.7 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (57 厘沓)，并且未观测到闪点。GCMS 和 NMR (<sup>1</sup>H 和 <sup>19</sup>F) 证实了上述氢氟醚产物结构。

### 实例 6

#### 制备 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH}(\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$

在 600mL Parr 反应器中，混合 HFP 二聚物(106.5g, 0.35mol)、LUPEROX 575(6g, 0.024mol)和甲醇(200g, 6.25mol)。将反应器温度设

为 75°C，并且将所得反应混合物搅拌 16 小时。倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去过量的甲醇。

在 600mL Parr 反应器中，使所得产物醇(100g, 0.03mol)与碳酸钾(4.1g, 0.03mol)和乙腈(150mL)混合。将反应器温度设为 40°C，并且以连续的速率将 HFP 加入到反应器中，最多加至共 50g(0.33mol)。倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去乙腈。存在所期望氢氟醚产物的烯化物，并且可通过室温下与无水 HF 的反应除去。使用同心管柱蒸馏所得产物 (b.p.= 155°C; 93% 的所期望产物，为大约 50/50 的上文所示两种异构体的混合物)。GCMS 和 NMR(<sup>1</sup>H 和 <sup>19</sup>F)证实了上述氢氟醚产物结构。

#### 实例 7

##### 制备 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH(OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>

在 600mL Parr 反应器中，混合乙二醇(1.0mol)和 LUPEROX 575(5g, 0.02mol)。将反应器温度设为 75°C，并且以连续的速率将 HFP(1.1mol)加入到反应器中。将所得反应混合物在此温度下搅拌 16 小时。在真空下蒸馏所得反应粗料，以获得 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH，为非对映体混合物。

在反应器中，使所得二醇(1.0mol)与碳酸钾(0.1mol)和乙腈(100mL)混合，并加热至 40°C。以连续的速率将 HFP(2.19mol)加入到反应器中，并且将所得反应混合物在 40°C 下搅拌 18 小时。倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去乙腈。所得产物包含所期望氢氟醚产物的脱氟化氢烯化物，其可通过室温下与无水 HF 的反应转变为二醚产物。使用同心管柱分馏产物。

#### 实例 8

##### 制备 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CFHOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

在 600mL Parr 反应器中，使六氟丁醇 CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (75g,



基本按照实施例 2 中所述制备)与碳酸钾(11.4g, 0.082mol)、 $C_3F_7OCF=CF_2$ (120.5g, 0.45mol)和 100mL 乙腈混合。使反应器温度升至 45°C, 并且将所得反应混合物搅拌约 96 小时。冷却反应器, 并且将反应器中的内容物倒入水中。分离所得下相, 并且用等体积的水洗涤两次以上。使用同心管柱蒸馏所得产物(经气/液色谱法(GLC)分析, 纯度 98.5%, 150g), 取沸点在 144°C 至 146°C 的产物。经由 GCMS, 证实所述产物结构。基本如上所述, 通过在二甘醇二甲醚中与二氟氢钾反应, 除去反应中形成的大约 1% 的烯化物。

### 实例 9

#### 制备 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHO CF_3$

在 600mL Parr 反应器中, 使六氟丁醇  $CF_3CFHCF_2CH_2OH$ (65.3g, 0.34mol, 基本上按照实施例 2 中所述制备)与碳酸钾(9.9g, 0.072mol)和 133g 乙腈混合。使反应器温度升至 45°C, 并且在约两小时内, 加入气态  $CF_3OCF=CF_2$ (65.6g, 0.39mol)。将所得反应混合物在 45°C 下搅拌约 18 小时。冷却反应器, 并且过滤反应器中的内容物以除去碳酸钾。使用同心管柱蒸馏包含所得产物的滤液, 取沸点在 115°C 至 119°C 的产物。经由 GCMS, 证实所述产物结构。

### 实例 10

#### 制备 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHC F_2C(CH_3)_2OCF_2CFHCF_3$

通过使用 LUPEROX 575(11.4g)作为自由基引发剂, 在 75°C 下使  $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ (52.9g, 0.16mol)与异丙醇(202g, 3.37mol)反应, 来制备  $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHC F_2C(CH_3)_2OH$ 。蒸馏所得反应产物混合物, 并且 b.r. = 161-166°C 的馏分用于下一步中。

在 600mL Parr 反应器中, 放入  $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCFHC F_2C(CH_3)_2OH$  (37.6g, 0.096mol)、碳酸钾(4.4g, 0.032mol)和无水乙腈(144 g), 将所述反应器密封并加热至 45°C。在约一个小时内, 将气态 HFP(34.7g, 0.23mol)加入到所述容器中, 并且在

搅拌下，使所得反应混合物在 45℃ 保持 18 小时。在将反应容器冷却至室温并排去过量的 HFP 后，打开所述反应容器，过滤反应混合物以除去碳酸钾，并且经由旋转蒸发，除去大部分乙腈溶剂。然后在同心管柱中蒸馏所得残余物，186℃ 下沸腾的主要馏分具有大于 90% 的纯度。经由 GCMS，证实上文所示产物结构。

### 实例 11

#### 制备 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$

在 600mL 反应器中，混合乙醇(100.0g, 2.17mol)和 LUPEROX 575(10.6g, 0.434mol)。将反应器温度设为 75℃。以连续的速率将 HFP 加入到反应器中，直至压力开始增加，共加入 181.0g(1.2mol)。使所得反应混合物在 75℃ 下搅拌 16 小时，以分解残余的自由基引发剂。将混合物倒入到分液漏斗中，并且分离所得含氟化合物下相，并且用水洗涤五次。分离所得下相，并且一塔板蒸馏，收得 90.0g，沸点介于 120℃ 至 129℃ 之间。经由气相色谱法分析显示，此物质包含 92.0% 的所期望产物醇  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 。

在 600mL Parr 反应器中，使所得产物醇(90.0g, 0.46mol)与碳酸钾(0.62g, 0.004mol)和乙腈(300mL)混合。将反应器加热至约 82℃，并且从反应器中蒸出 100mL 物质，以除去初始时存在于乙腈或碳酸钾中的水。使反应器冷却至室温，并且加入全氟丙基乙烯基醚 ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ , 122.9g, 0.46mol)。将反应器密封，加热至 40℃，并且将其内容物搅拌 16 小时。经由气相色谱法分析显示，无反应发生。将额外的碳酸钾(6.2g, 0.045mol)物料加入到反应器中，并将内容物在 40℃ 下再搅拌 16 小时。然后倒空反应器中的内容物，并且经由旋转蒸发，除去乙腈。用水洗涤所得反应混合物，并且分离所得含氟化合物下相。存在所期望氢氟醚产物的烯化物，并且可通过室温下用无水 HF 处理除去。使用同心管柱蒸馏所得产物 (b.p. = 154℃, 86.6g, 99.4% 的所期望产物)。GCMS 证实上述氢氟醚结构。

实例 12制备  $C_3F_7OCFHCF_2CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3$ 

在 600mL Parr 反应器中，混合乙醇(50g, 1.08mol)、LUPEROX 575(7g, 0.028mol)和全氟丙基乙烯基醚(290g, 1.09mol)。将反应器温度设为 75°C，并且将所得反应混合物搅拌 16 小时。然后倒空反应器，并且通过用每份 250mL 的蒸馏水洗涤三次，除去过量乙醇。

然后在 600mL Parr 反应器中，使所得产物醇 ( $C_3F_7OCFHCF_2CH(OH)CH_3$ ; 216g, 0.7mol)与碳酸钾(9.6g, 0.07mol)和乙腈(100mL)混合。将反应器温度设为 35°C，并且以连续的速率加入六氟丙稀，最多加至共 115.5g(0.77mol)。将所得反应混合物在此温度下搅拌 2 小时。倒空反应器中的内容物，并且经由过滤，除去碳酸钾。经由旋转蒸发，除去乙腈溶剂。所得物质包含所期望醚的烯化物，通过在 600mL Parr 反应器中，使用二甘醇二甲醚作为溶剂(100mL)，少量 ADOGEN 464(5g)作为相转移催化剂，在 110°C 下使所述物质 (100g, 0.24mol)与二氟氢钾(15g, 0.19mol)反应 24 小时，来将其转变为最终产物。然后倒空反应器中的内容物，并且通过用水洗涤，除去二甘醇二甲醚。使用同心管柱，纯化所得醚(b.p. = 155°C)。GCMS 数据与上文所示结构相符。

实例 13制备  $CH_3CH(OCF_2CFHCF_3)CF(CF_3)CFHCF(CF_3)_2$  和  $(CF_3)_2CFCF[CH(OCF_2CFHCF_3)CH_3]CFHCF_3$ 

在 600mL Parr 反应器中，混合乙醇(60g, 1.3mol)、LUPEROX 575(7g, 0.028mol)和六氟丙烯二聚物(370g, 1.23mol)。将反应器温度设为 75°C，并且将所得混合物搅拌 16 小时。在反应开始后，向反应器中加入额外的 LUPEROX 575 物料，并且将混合物在 75°C 下再搅拌 16 小时。然后倒空反应器，并且经由旋转蒸发，除去过量的六氟丙烯二聚物和乙醇。

在 600mL Parr 反应器中，使所得产物醇  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}(\text{CF}_3)_2$  和  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CFHCF}_3$  (248g, 0.72mol) 与碳酸钾(9.9g, 0.072mol)和 100mL 乙腈混合。将反应器温度设为 35 °C，并且以连续的速率加入六氟丙稀，最多加至总量为 118g(0.78mol)。将所得混合物在此温度下搅拌 6 小时。倒空反应器中的内容物，并且经由过滤，除去碳酸钾。经由旋转蒸发，除去乙腈溶剂。使用同心管柱，纯化所得产物醚(b.p. = 165°C)。GCMS 数据与上文指明的结构相符(约 70/30 的比率)。

#### 实例 14

制 备  $\text{CF}_3\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3]\text{CF}_2\text{CF}_3$  和  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3)\text{CH}_3]\text{CF}_3$

在 600mL Parr 反应器中，混合乙醇(100g, 2.17mol)、LUPEROX 575(7g, 0.028mol)和全氟-2-戊烯(153g, 0.612mol)，并且在 75°C 下加热 16 小时。在反应开始后，向反应器中加入额外的 LUPEROX 575 物料，并且使所得混合物在 75°C 下再搅拌 16 小时。然后倒空反应器中的内容物，并且通过用 250mL 水洗涤两次，除去乙醇。

在 600mL Parr 反应器中，使所得产物醇  $\text{CF}_3\text{CFHCF}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CF}_2\text{CF}_3$  和  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]\text{CF}_3$  (约 50/50 比例)(165g, 0.55mol)与碳酸钾(9g, 0.065mol)和 150mL 乙腈混合。在 35°C 温度下，连续加入六氟丙稀，最多加至总量为 105g(0.7mol)。将所得反应混合物搅拌 30 分钟，然后倒空，并且通过过滤除去碳酸钾。经由旋转蒸发，除去乙腈溶剂。所得产物包含所期望醚的烯化物，通过室温下用无水 HF 处理，可将其转变为最终产物。然后使用同心管柱纯化产物(纯度 = 99%，b.p. = 155°C，粘度(-50°C)为  $8.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (85 厘拖))。GCMS 数据与上文指明的结构相符。

对于本领域的技术人员显而易见的是，在不脱离本发明的范围和精神的前提下，可对本发明进行各种不可预料的修改和更改。应该理

---

解，本发明不旨在不当地受限于本文所述的示例性实施例和实例，并且上述实例和实施例仅以举例的方式提出，同时本发明的范围仅旨在受限于本文所述的权利要求。