



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 26 022 T2** 2006.10.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 240 126 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 26 022.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/13116**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 928 975.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/046108**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.05.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 43/17** (2006.01)

C07C 43/313 (2006.01)

C07C 41/22 (2006.01)

C07C 41/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

470034 22.12.1999 US

(73) Patentinhaber:

Dyneon LLC, Oakdale, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**SCHULZ, F., Jay, Saint Paul, MN 55133-3427, US;
MOORE, G., George, Saint Paul, MN 55133-3427,
US; SCHWERTFEGGER, Werner, Saint Paul, MN
55133-3427, US; HINTZER, Klaus, Saint Paul, MN
55133-3427, US; QIU, Zai-Ming, Saint Paul, MN
55133-3427, US; GUERRA, A., Miguel, Saint Paul,
MN 55133-3427, US; HARE, D., Erik, Saint Paul, MN
55133-3427, US; WORM, T., Allan, Saint Paul, MN
55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **FLUOR ENTHALTENDE ALLYLETHER UND HÖHERE HOMOLOGE**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft perfluorierte Allylether und höhere Homologe und ihre Herstellung. Diese Monomere sind wertvolle Comonomere für Fluorelastomere mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften.

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

[0003] Perfluorallylether sind bekannt, z. B. Krespan Carl G.; DuPont de Nemours, US 4,273,728 oder Emel 'yanov et al., Zh. Org. Khim, (1994) 39(8) 1266–70 und Amimoto et al., Daikin US 4,379,901. Langkettige Allylether stellen in Fluorelastomeren hervorragende Tieftemperatureigenschaften bereit (siehe Worm et al., US-PS 5,891,965). In der US-PS 5,350,497 (Hung et al.) wird ein Verfahren zur Herstellung von Perfluor(alkylvinylethern) durch Fluorierung von ausgewählten neuen teilfluorierten (Di)chloroethylethern mit elementarem Fluor beschrieben.

[0004] Alternative Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien aus leichter verfügbaren Ausgangsmaterialien sind wünschenswert. Es besteht ein besonderer Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von linearen perfluorierten Allylethern.

[0005] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Ethers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{-O-R}_f$, wobei $m = 1-4$ und R_f eine lineare oder verzweigte perfluorierte aliphatische Gruppe, die Sauerstoffatome enthalten kann, wodurch zusätzliche Etherbindungen gebildet werden, ist. R_f -Gruppen, die derartige Sauerstoffatome enthalten, werden als Perfluoralkylenoxygruppen bezeichnet. R_f enthält vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome in der Hauptkette. R_f kann auch zusätzliche endständige Ungesättigtheitsstellen enthalten.

[0006] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß hergestellten perfluorierten Ether perfluorierte Allylether der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{-O-R}_f$. Die perfluorierten Allylether können entweder linear oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind die perfluorierten Allylether linear. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff perfluoriert, daß alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt worden sind und jegliche ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Fluor abgesättigt worden sind.

[0007] Eine Ausführungsform der Erfindung enthält ein Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Ethers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{-O-R}_f$, wobei m einen Wert von 1–4 hat und R_f eine lineare oder verzweigte perfluorierte aliphatische Gruppe, die Sauerstoffatome enthalten kann, ist, wobei das Verfahren die Schritte

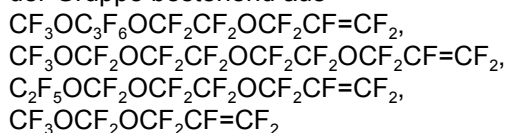
- (a) Bereitstellen einer Wasserstoff enthaltenden Vorstufe, die teilweise fluoriert sein kann und die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit umfaßt;
- (b) Fluorierung der Wasserstoff enthaltenden Vorstufe, die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit aufweist, um ein Fluor und Chlor enthaltendes Zwischenprodukt bereitzustellen; und
- (c) Umwandlung des Fluor und Chlor enthaltenden Zwischenprodukts in den perfluorierten Ether

umfaßt.

[0008] Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ergibt sich, wenn $m = 1$. Eine andere bevorzugte Ausführungsform ergibt sich, wenn R_f eine lineare perfluorierte aliphatische Gruppe, die Sauerstoffatome enthalten kann, ist.

[0009] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der bei der Reaktion zur Herstellung der Wasserstoff enthaltenden Vorstufe gemäß obiger Beschreibung verwendete Allylalkohol mindestens teilweise durch $\text{HOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ersetzt.

[0010] Noch eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellt Perfluorallyloxyverbindungen bereit, die aus der Gruppe bestehend aus



ausgewählt sind.

[0011] Die erfindungsgemäß hergestellten perfluorierten Allylether eignen sich zur Verwendung bei der Herstellung von Fluorelastomeren, insbesondere denjenigen, die bei tiefen Temperaturen verwendet werden. Derartige Elastomere sind bekannt. Siehe beispielsweise US-PS 5,891,965 (Worm und Guerra).

[0012] Das genaue Verfahren, das zur Herstellung des perfluorierten Ethers verwendet wird, hängt von der gewünschten Art von Ether ab. Es gibt jedoch bestimmte Verfahrensschritte, die jeder der Ausführungsformen der Erfindung gemein sind. Die Fluorierung der Vorstufen kann entweder durch elektrochemische Fluorierung (ECF) oder Direktfluorierung (DF) erfolgen. ECF wird in der US-PS 2,713,593 und der WO 98/50603 beschrieben. DF wird in der US-PS 5,488,142 beschrieben.

[0013] Wir haben gefunden, daß die Direktfluorierung von Ethern von 2,3-Dichlor-1-propanol unerwarteterweise hervorragende Ausbeuten der entsprechenden perfluorierten 1,2-Dichlorpropylderivate ergibt. Adcock (J. Org. Chem. 49, 2719 (1984)) hat gezeigt, daß sekundäre Alkylchloride wenig oder gar keine entsprechenden perfluorierten sekundären Alkylchloride ergeben, entweder durch offensichtliche Wanderung des Cl-Atoms in eine primäre Position oder durch Spaltung und Verlust des Cl. Demgemäß hat sich die Direktfluorierung von vicinalen Chloriden ($R'_hCHClCH_2Cl$) nicht als brauchbare Methode zur Herstellung von $R'_fCFCICF_2Cl$ erwiesen. Derartige perfluorierte vicinale Dichloride sind wertvoll, da sie bekanntlich mit Reduktionsmitteln, wie Metallen, reagieren, um $R'_fCF=CF_2$ zu ergeben, welches als Monomere und Reagentien brauchbar ist.

[0014] Es ist somit überraschend und nützlich, daß die Klasse $R_hOCH_2CHClCH_2Cl$ zu $R_fOCF_2CFCICF_2Cl$ fluoriert wird, welches wir in $R_fOCF_2CF=CF_2$ umgewandelt haben. Für R_h = Alkyl werden geringfügige Umlagerungen zum Perfluor-1,3-dichlorpropylether beobachtet. Dies ist kein so großes Problem, wenn R_h ein teilweise fluoriertes Alkyl ist. Es gibt keine bekannte theoretische Grundlage für die Stabilität dieser Klasse von Ether enthaltenden vicinalen Dichloriden bei der Direktfluorierung. In der obigen Formel kann R_h Alkyl oder Aryl sein und teilweise fluoriert sein. Das entsprechende R_f wird Perfluoralkyl- oder Perfluorcyclohexyl sein. Beide Arten von Dichloriden können in die entsprechenden Perfluorolefine umgewandelt werden. Der Vorteil dieser Route liegt in den moderaten Bedingungen und den hohen Gesamtausbeuten im Vergleich zur Pyrolyse von Perfluorcarbonsäuresalzen gemäß der US-PS 5,891,965.

[0015] Die Fluorierung der Vorstufen kann durch elektrochemische Fluorierung wie oben beschrieben erfolgen. Die Direktfluorierung ist jedoch aufgrund von weniger Nebenprodukten und verbesserten Ausbeuten bevorzugt. Die Lösungsmittel für die Fluorierung sind größtenteils perfluorierte Verbindungen und/oder Fluorchlorverbindungen, z. B. Perfluormethylmorpholin, Freon 113 usw.

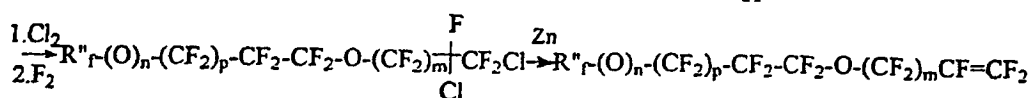
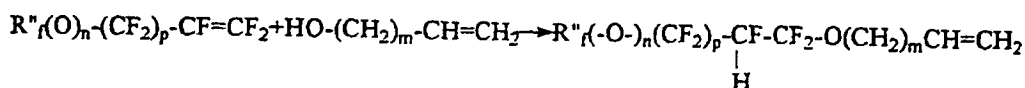
[0016] Ein perfluorierte Allylether kann nach einem Verfahren hergestellt werden, das die Schritte:

- (a) Bereitstellen einer Wasserstoff enthaltenden Vorstufe, die teilweise fluoriert sein kann und die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit umfaßt,
- (b) Fluorierung des chlorierten Zwischenprodukts und
- (c) Dechlorierung des fluorierten Produkts aus Schritt (c) entweder in Gegenwart eines metallischen Reduktionsmittels oder durch ein elektrochemisches Mittel, um den gewünschten Perfluorallylether bereitzustellen,

umfaßt.

[0017] Die 1,2-Dichloralkylethereinheit kann je nach den gewünschten Homologen eine 1,2-Dichlorpropylethereinheit, eine 1,2-Dichlorbutylethereinheit, eine 1,2-Dichlorpentylethereinheit usw. sein. Eine 1,2-Dichlorpropylethereinheit wird in diesem Zusammenhang einen Allylether ergeben und ist ein bevorzugtes Ausgangsmaterial. Die bei dieser Herstellung eingesetzte Wasserstoff enthaltende Vorstufe kann teilweise fluoriert sein. Die in Schritt (b) erfolgende Fluorierung wird alle Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluor ersetzen und auch jegliche ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Fluor absättigen.

[0018] Bevorzugte teilweise fluorierte Vorstufen umfassen das Reaktionsprodukt von (i) einem Perfluorolefin oder einem Perfluorvinyl- oder Allylether und (ii) einem Allylalkohol oder höheren Homologen. Genauer gesagt kann diese Ausführungsform der Erfindung durch die folgenden Synthesesequenzen exemplifiziert werden.



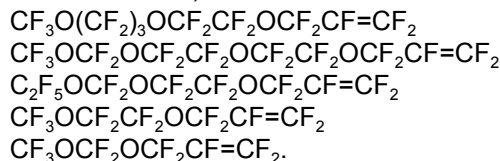
wobei $m = 1$ bis 4 , $p = 0$ bis 4 und $n = 0$ oder 1 . Wenn p und n gleich 0 sind, ist R'' F oder $-CF_3$. Wenn $n = 1$, ist R'' R_f gemäß obiger Beschreibung. Eine bevorzugte Ausführungsform ergibt sich, wenn $m = 1$. Diese Route eröffnet neue Möglichkeiten für die Synthese von Perfluorallylethern. Die basenkatalysierte Addition von Perfluorolefin an Allylalkohol ist bekannt und ergibt hohe Ausbeuten des teilweise fluorierten Allylethers. Siehe US-PS 4,433,180 (von Werner).

[0019] Wenn eine Wasserstoff enthaltende Vorstufe verwendet wird, die mehr als eine 1,2-Dichloralkylether-einheit umfaßt, kann der aus einer derartigen Vorstufe hergestellte entsprechende Allylether mehr als eine Ungesättigtheitsstelle enthalten. Mögliche Beispiele sind u. a. $CF_2=CFCF_2OR_fOCF_2CF=CF_2$ und $CF_2=CFOR_fOCF_2CF=CF_2$.

[0020] Bei dieser Reaktionssequenz ist auch ein zusätzliches Ausgangsmaterial möglich. Hierzu gehört die Verwendung von $HOCH_2CHClCH_2Cl$ anstelle von mindestens einem Teil des Allylalkohols.

[0021] Geeignete Olefine oder Reaktanten für die Addition an Allylalkohol sind u. a. Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Perfluoralkylvinylether, wie Perfluormethylvinylether, Perfluorpropylvinylether oder Perfluoralkylvinylether, wie in der am gleichen Tag wie die vorliegende Anmeldung eingereichten gleichzeitig anhängigen Anmeldung mit der Kennzeichnung U.S.S.N 09/470,497. Perfluoralkylallylether sind ebenfalls brauchbar. Die bevorzugten Basen, um die Addition zu katalysieren, sind Alkalihydroxide KOH , $NaOH$, oder $NaOMe$. Lösungsmittel für die Reaktion sind u. a. N,N -Dialkylcarbonsäureamide oder cyclische Amide, wie in der US-PS 4,433,180 (von Werner) beschrieben.

[0022] Spezifische Beispiele für Perfluorallylether oder Allyloxyverbindungen, die auf dieser Route hergestellt werden können, sind u. a.:



[0023] Die Ausgangsmaterialien für die obigen Allylether können wie in der oben zitierten gleichzeitig anhängigen Anmeldung hergestellt werden.

[0024] Die Addition von Chlor an die Doppelbindung der teilweise fluorierten Allylether erfolgt im allgemeinen im Lösungsmittel, z. B. Freon 113 oder niedrigsiedenden perfluorierten Verbindungen.

[0025] Die resultierten Perfluordichlorverbindungen werden durch Metalle, wie beispielsweise Zink, $Mg/HgCl_2$, Mg/HgI_2 oder $LAH/TiCl_4$, dechloriert. Zn ist das bevorzugte Mittel, wobei die Reaktion in Dimethylformamid (DMF) bei höheren Temperaturen (z. B. $100-150^\circ C$) erfolgt. Die alternative Methode ist die elektrochemische Dechlorierung gemäß Dapperheld in EP 293 856 und EP 334 796.

Beispiele:

Beispiel 1. Perfluormethoxyethylallylether

[0026] Methoxyethanol (100 g, 1,3 Mol) wurde mit 51,3 g $NaOH$ und 0,6 g Adogen 464 (Methyltrialkyl- (C_8-C_{10}) -ammoniumchlorid, erhältlich von Aldrich Chemical Co.) gerührt und langsam mit 155,1 g (1,3 Mol) Allylbromid versetzt, wobei zunächst abgekühlt und schließlich extern auf $40^\circ C$ erhitzt wurde. Filtration und Destillation ergab $CH_3OC_2H_4OCH_2CH=CH_2$ (Kp. $124-5^\circ C$). Eine Lösung von 57,9 g (0,5 Mol) dieses Allylethers in 100 ml Methylenchlorid wurde bei etwa $-40^\circ C$ mit 39,8 g Chlor behandelt, mit N_2 gespült, erwärmen gelassen und destilliert, was 39,5 g $CH_3OC_2H_4OCH_2CHClCH_2Cl$, Kp. $110-115/4$ mm, ergab. Dieses chlorierte Zwischenprodukt (523,7 g) wurde mit 11 bis 11,5 ml/h zu 6885 g Perfluor-N-methylmorpholin (PMM) in einem Rohrreaktor gemäß US 5,488,142 gegeben, in den bei einer Temperatur von $25^\circ C$ ein Gasstrom aus 502 ml/min F_2 und 2005 ml/min N_2 eingetragen wurde. Destillation ergab $CF_3OC_2F_2OCF_2CFCF_2Cl$, Kp. $106-108^\circ C$, in 67% Aus-

beute.

[0027] Eine gerührte Aufschlämmung von 41 g Zinkstaub, aktiviert gemäß Organic Reactions Band 1, S. 16 (1942), in 200 ml n-Butanol wurde mit 41,0 g $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_2\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ behandelt und extern auf 80°C erhitzt. Nach 18 h betrug die Temperatur 70°C unter Produktrückfluß. Direktdestillation ergab $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, Kp. 66–7°C.

Beispiel 2. Perfluormethoxyethylallylether

[0028] Eine Mischung von 16,0 g $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_2\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ (aus Beispiel 1), 3,4 g Ethanol, 50 g Dioxan und 9,8 g Triphenylphosphin wurde 16 h unter Rückfluß gerührt. Das ^{19}F -NMR zeigte 10% Umsatz, und es wurden weitere 9,8 g Triphenylphosphin zugegeben. Nach 24 h betrug der Umsatz zu $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 31%.

Beispiel 3.

[0029] In Analogie zu Beispiel 1 wurde Butylallylether zu $\text{nC}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, Kp. 94–100°C/12 mm, chloriert, und dieses wurde in $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ zu $\text{nC}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ Kp. 123–30°C fluoriert. Das ^{19}F -NMR zeigt, daß 12% das Chlorwanderungsprodukt $\text{nC}_4\text{F}_9\text{OCFClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ sind. Dann könnte man die oben beschriebene 1,2-Dichlorverbindung dechlorieren, um den entsprechenden perfluorierten Allylether zu ergeben.

Beispiel 4. Perfluorethoxymethylallylether

[0030] Eine Mischung von 516 g (4,0 Mol) 2,3-Dichlor-1-propanol, 2,0 g Toluolsulfonsäurehydrat und 1500 ml (12,0 Mol) Diethoxymethan (DEM) wurde unter Rückfluß gerührt, wobei eine Mischung von Ethanol und DEM abdestilliert wurde. Nach 5 h waren 200 ml destilliert, und es wurden 250 ml frisches DEM zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht abgestellt und am nächsten Tag 5 h wieder aufgenommen, wobei eine Endinnentemperatur von 99°C erreicht wurde. Basenwäsche und Destillation ergab 688 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, Kp. 60–70°C/0,3 mm. Von dieser Menge wurden 210,7 g wie in Beispiel 1 in PMM fluoriert, und das Produkt enthielt gemäß ^{19}F -NMR-Analyse $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ in 69% Ausbeute zusammen mit dem 1,3-Dichloridiso-mer in etwa 5% Ausbeute. Destillation ergab den Hauptschnitt Kp. 110°C mit einer Reinheit von 96% gemäß glc.

[0031] Eine Mischung von 20,1 g $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$, 20 g aktiviertem Zink und 100 ml n-Butanol wurde 17 h unter Rückfluß gerührt, Endtemperatur 73°C. Das Produkt wurde direkt destilliert, was 10,7 g, Kp. 60–90°C, ergab. Redestillation ergab einen Hauptschnitt bei 60–65°C, bei dem es sich gemäß ^{19}F -NMR um $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ in einer Reinheit von 80% handelte.

Beispiel 5. Perfluorpropoxyallylether

[0032] Hexafluorpropen (HFP) wurde bei Raumtemperatur mit einer Mischung von Allylalkohol in Dimethylformamid KOH-Pulver und leichter Druckerhöhung umgesetzt. Der isolierte Allylether (Kp. 95°C) wurde in Freon 113 bei 30°C mit Cl_2 chloriert, um ein chloriertes Zwischenprodukt bereitzustellen. Das chlorierte Zwischenprodukt wurde ohne Isolierung durch Verwendung eines Rohrreaktors gemäß US 5,488,142 fluoriert. Nach der Fluorierung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die verbleibende Flüssigkeit zu einer gerührten Mischung von Zn in DMF bei 150°C getropft. Der resultierende Perfluorallylether wurde kondensiert und rektifiziert, um eine höhere Reinheit zu erhalten. Es wurde ein Siedepunkt (Kp.) von 60°C gemessen. Die Allylether in Tabelle 1 wurden in Analogie zu Beispiel 5 hergestellt, wobei jedoch das HFP durch das aufgelistete fluorierte Ausgangsolefin ersetzt wurde.

TABELLE 1

Bsp.	Olefin	Produkt	Kp.
5	$\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$	60 °C
6	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$	57 °C
7	$\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$	67 °C

Beispiel 8.

[0033] In Analogie zu Beispiel 5 wurde Perfluorpropylvinylether mit Allylalkohol umgesetzt, um $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ zu produzieren. Eine Lösung von 756 g in 600 ml Dichlormethan wurde bei -40°C mit einem Überschuß von Chlor behandelt und das Produkt destilliert, was einen Hauptschnitt von 940 g $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ bei $185\text{--}186^\circ\text{C}$ ergab. Dieser wurde wie in Beispiel 1 fluoriert, und das Produkt $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ wurde in dem Rohgemisch in einer Ausbeute von 73% bestätigt. Destillation ergab einen Hauptschnitt bei $144\text{--}149^\circ\text{C}$. Dann könnte man dies wie oben beschrieben dechlorieren, um den entsprechenden perfluorierten Allylether zu ergeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines perfluorierten Ethers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{-O-R}_f$, wobei m einen Wert von 1–4 hat und R_f eine lineare oder verzweigte perfluorierte aliphatische Gruppe, die Sauerstoffatome enthalten kann, ist, wobei das Verfahren die Schritte

- (a) Bereitstellen einer Wasserstoff enthaltenden Vorstufe, die teilweise fluoriert sein kann und die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit umfaßt;
- (b) Fluorierung der Wasserstoff enthaltenden Vorstufe, die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit aufweist, um ein Fluor und Chlor enthaltendes Zwischenprodukt bereitzustellen; und
- (c) Umwandlung des Fluor und Chlor enthaltenden Zwischenprodukts in den perfluorierten Ether umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die 1,2-Dichloralkylethereinheit eine 1,2-Dichlorpropylethereinheit ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei m gleich 1 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R_f eine lineare perfluorierte aliphatische Gruppe, die Sauerstoffatome enthalten kann, ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wasserstoff enthaltende Vorstufe, die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit aufweist, teilweise fluoriert ist und durch:

– Umsetzen (i) eines perfluorierten Olefins, einer perfluorierten Vinylverbindung oder einer perfluorierten Allylverbindung und (ii) eines Allylalkohols oder höheren Homologen davon, um ein Zwischenprodukt bereitzustellen; und

– Chlorieren des Zwischenprodukts, um die Wasserstoff enthaltende Vorstufe, die mindestens eine 1,2-Dichloralkylethereinheit aufweist, bereitzustellen bereitgestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umwandlung eine Dechlorierung ist, die entweder in Gegenwart eines metallischen Reduktionsmittels erfolgt oder mit elektrochemischen Mitteln erreicht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das metallische Reduktionsmittel Zn ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wasserstoff enthaltende Vorstufe mehr als eine 1,2-Dichloralkylethereinheit umfaßt.

9. Perfluorallyloxyverbindung der Formel $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.

10. Perfluorallyloxyverbindung der Formel $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.

11. Perfluorallyloxyverbindung der Formel $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.

12. Perfluorallyloxyverbindung der Formel $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen