（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

美國　1999年05月04日　60/132,453　☑有　□無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　寄存日期：　　，寄存號碼：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

A7
B7

五、發明說明（1　　）

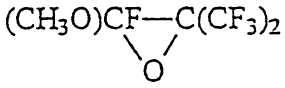
發明之背景

1.發明之領域

本發明係關於多氟化環氧化物之領域並包括此等環氧化物之製造方法。此等環氧化物所遭受之化學反應及自此等環氧化物及/或其衍生物所衍生之單體及聚合物。

2.有關技藝之說明

各種多氟化環氧化物為已知。關於例示例，1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯為已知並可藉二偶氮甲烷與六氟丙酮間之反應製成：參照Chang, I. S., Willis, C. J., Can. J. Chem. 1997, 55, 2465。雖然此製法可在實驗室規模上完成，但其涉及使用危險的二偶氮甲烷而不能擴大規模製造較大數量。至於第二例示例，下示化合物亦已知。



亦涉及危險的試劑之此化合物之製造已藉對應烯烴與臭氧之氧化而報導。參照日本專利公告案08333302 A2。上述製法對上述理由之商業製造均無吸引力。

使用次氯酸鈉或次溴化鈉之全氟化或全鹵化環氧化物之製備為已知。參照：Kolenko, I. P., Filaykova, T. I., Zapevalov, A. Yu., Lur'e, E. P. Izv. AN USSR. Ser. Khim. 1979, p. 2509; and Coe, P. L., Mott, A. W., Tatlow, J. C., J. Fluorine Chemistry, 1985, V30, p. 297。

對製造多氟化環氧化物化合物之安全又有效製法以及對將其轉化成有用聚合產物之安全又有效過程，有需要。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（2　）

發明之概述

在一具體例中，本發明為一種高產率製造氟化環氧化物之方法，該法包括在相轉移觸媒存在下將具有下面結構之氟化乙烯系不飽和化合物：

$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

與金屬次鹵酸鹽氧化劑反應以產生具有下面結構之氟化環氧化物之步驟：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}C(R_3)(R_4)$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

其中R_1選自H與OR組成之群，R為C_1-C_{10}烷基；R_2選自H與F所組成之群；R_3與R_4選自C_1-C_{10}全氟烷基與C_1-C_{10}全氟烷氧基所組成之群。

在另一具體例中，本發明為一種高產率製造氟化環氧化物之方法，該法包括在相轉移觸媒存在下將具有下面結構之氟化乙烯系不飽和化合物：

$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

與金屬次鹵酸鹽氧化劑反應以產生具有下面結構之氟化環氧化物之步驟：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}C(R_3)(R_4)$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

其中R_1選自H與OR所組成之群，R為C_1-C_{10}烷基；R_2選自H與F，C_1-C_{10}全氟烷基及經X取代之C_1-C_{10}烷基所組成之群，其中X為F，Cl，Br，I，OH或OR；R_3及R_4各獨立選自C_1-C_{10}全氟烷基、$C(R_f)(R_f')OH$，其中R_f與R_f'為全氟烷基、C_1-C_{10}全氟烷基、C_1-C_{10}碳烷氧基、及經羥基取代

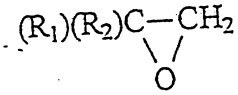
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明（3　）

之C_1-C_{10}碳烷氧甲基取代之C_1-C_4全氟烷基。

在另一具體例中，本發明為一種高產率製造多氟化聚醚之方法，該法包括將具有下面結構之氟化環氧化物：



與鹼性化合物在溶液中反應以產生具有下面重複單元之多氟化聚醚之步驟：

$$-((R_1)(R_2)C—CH_2-O-)-$$

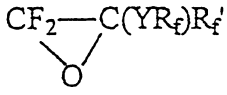
其中R_1及R_2獨立為C_1-C_{10}全氟烷基。

在另一具體例中，本發明為一種含氟聚合物，其包含自至少一個含有下面結構之氟醇官能基之乙烯系不飽和化合物衍生之重複單元：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中R_f與R_f'為相同或不同之具有1至約10個碳原子之氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10；X為選自硫、氧、氮、磷、其他Va族元素及其他VIa族元素所組成之群。

在另一具體例中，本發明為具有下面結構之全氟化環氧化物



其中R_f與R_f'為相同或不同之具有1至約10個碳原子之全氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10；Y係選自硫與氧所組成之群。

在另一具體例中，本發明為一種將具有下面結構之氟醇

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（4　　）

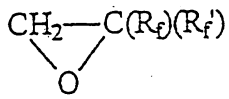
官能基：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

作為懸垂基加入聚合物內之方法，其中R_f與R_f'為具有相同或不同之具有1至約10個碳原子之氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10：及X選自硫、氧、氮、磷、其他Va族元素及其他VIa族元素所組成之群；

該法包括之步驟為：

a. 將具有下面結構之環氧化物



與含有取代基X之乙烯系不飽和化合物反應以產生具有下面結構之乙烯系不飽和共單體：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

及

b. 聚合含有乙烯系不飽和共單體之反應混合物以產生聚合物。

在另一具體例中，本發明為具有下面結構之化合物

$$R_aXCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中Ra為視需要由一種或多種醚氧取代之具有2至20個碳原子之乙烯系不飽和烷基，R_f及R_f'為相同或不同之具有1至約10個碳原子之全氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10，X為選自硫、氧、氮、磷、其他Va族元素及其他VIa族元素所組成之群。

較佳具體例之詳細說明

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明（5　）

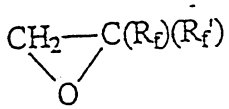
在一具體例中，本發明為一種製造氟化環氧化物之方法，其包括在相轉移觸媒存在下將氟化乙烯系不飽和化合物(以上提供之結構)與金屬次鹵酸鹽氧化劑反應以產生氟化環氧化物(亦以上提供之結構)之步驟。

適當氧化劑為金屬次鹵酸鹽。典型金屬次鹵酸鹽包括但不限於各種金屬次氯酸鹽或金屬次溴酸鹽，包括次氯酸或次溴酸鋰、鈉、鉀及鈉。較佳氧化劑為次氯酸鈉、鈣或鉀及次溴酸鈉或鉀。

適當相轉移觸媒之例包括但不限於四乙銨氯、四乙銨溴、氫氧化四甲銨、四丁銨氯、四丁銨溴、氫氧化四丁銨、四甲基苄銨氯、四甲基苄銨溴、甲基三辛醯鹵、氫氧化甲基三辛醯及氫氧化三甲基苄銨。以鹵化或氫氧化甲基三辛醯較佳。

在另一具體例中，本發明為一種製造多氟化聚醚之方法，其包括將具有上述結構之氟化環氧化物與鹼性化合物於溶劑或純淨中反應以產生上述多氟化聚醚之步驟。此反應所用之適當鹼包括但不限於式$R_1R_2R_3N$之三烷胺，其中R_1-R_3獨立為C_1-C_6烷基；吡啶、鈉或鉀醇鹽(如甲醇鹽、乙醇鹽、第三丁醇鹽)及氫氧化鈉或鉀。

具有下面結構之本發明之多氟化環氧化物



可與各種化合物(如實例3-6，8所示)反應以得具有下面結構之新穎化合物：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（6　）

$-X-CH_2C(R_f)(R_f')OH$

語彙

化合物名稱中之術語"F-"意指化合物被全氟化。

實例

實例1

1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯(1)之製備

六氟異丁烯$CH_2=C(CF_3)_2$(25 ml, 40g)於含有NaOCl(在-5至-3℃下藉起泡15 g氯於50 ml 50重量%NaOH與100 ml水之混合物中製成)之溶液的燒瓶內冷凝，在-2至+2℃下強力攪拌下加入0.5 g相轉移觸媒－氯化甲基三辛醯銨(Aliquat™-336, Aldrich公司)。反應混合物在此溫度下攪拌1至1.5小時。

所得反應產物在真空中自反應器轉移出，於冷阱(在-78℃)中收集及蒸餾以得37.5 g(產率86%)液體，沸點41-42℃/760 mm Hg，其被證實為1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯(1)。所得化合物1根據下示所得之分析數據確定具有所示結構。

^1H NMR: 3.28 (s) ppm

^{19}F NMR: -73.34 (s) ppm

^{13}C {H} NMR: 46.75 (s), 54.99 (sept, 37 Hz), 126.76 (q, 275 Hz)

IR(氣體, 主要): 1404 (s), 1388 (s), 1220 (s), 1083 (s), 997 (m), 871 (m), 758 (w), 690 (m), 636 (w) cm^{-1}

對$C_4H_2F_6O$之分析計算值：C, 26.68, H1.12。實測值：C,

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（7　）

27.64, H, 1.10

實例2

$CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$之合成

(2)

設有機械攪拌器、冷凝器及加成漏斗之乾5-L圓底燒瓶用氮沖洗並裝入14.2 g(0.59莫耳)95%氫化鈉及400 mL無水DMF。此混合物被冷卻至10℃並滴入41.6 g(1.85 g, 0.47莫耳)2-羥基乙基乙烯醚歷1/2小時。加入額外250 mL DMF並攪拌混合物1小時。在20-23℃下加入1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯(1,環氧化六氟異丁烯)(85 g, 0.47莫耳)歷1小時。所得懸浮液被攪拌22小時。然後將其轉移至單頸式燒瓶中，大部份DMF在0.1 mm及29℃下在旋轉式蒸發器上除去。殘餘物溶解於250 mL水中，小心加入10%鹽酸，直到溶液pH為約8為止。收集分離之油，用水洗滌及經無水硫酸鈉與碳酸鉀之混合物乾燥。混合物被過濾，濾液在0.5 mm及50-59℃下於Kugelrohr裝置內自水量無水碳酸鉀蒸餾，以得89 g(71%)油，其被存放在碳酸鉀上並特徵化成為化合物2。^{1}H NMR (δ, C_6D_6) 3.12 (d, 2H), 3.28 (d, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.90 (d, 1H), 4.07 (d, 1H), 6.20 (dd, 1H)。^{19}F NMR (δ, C_6D_6) -76.89 (s)。

實例3

1與$(CH_3)_3COK$之反應

將18 g 1滴入12 g$(CH_3)_3COK$於100 ml乾二甲基甲醯胺中之溶液內歷1小時以保持反應混合物之溫度在5至10℃

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明（8　）

下。在完成加成後，讓反應混合物加溫至25℃，並保持在此溫度下1小時。將反應混合物澆入200 ml 10%鹽酸之冷溶液中，用CH_2Cl_2(2 x 50 ml)萃取，經$MgSO_4$乾燥，除去溶劑及蒸餾殘餘物以得13.5液體，沸點139-140℃，其為產物$(CH_3)_3COCH_2C(CF_3)_2OH$，95%純度。

^{1}H NMR: 1.26 (3H, s), 3.80 (2H, s), 4.20(1H,br s) ppm

^{19}F NMR: -76.24 (s) ppm

實例4

1與$C_6H_5NH_2$之反應

15 g 1被滴入10 ml $C_6H_5NH_2$中，並攪拌歷1小時以保持反應混合物之溫度在25℃下。在完成加成後，讓反應混合物加溫至25℃，保持在此溫度16小時並蒸餾以得15 g物質，沸點112-113℃/10 mm Hg，當靜置時其晶化，熔點34-35℃。產物具有結構$C_6H_5NHCH_2C(CF_3)_2OH$。

^{1}H NMR: 3.75 (2H, s), 4.30 (1H, br s), 4.20 (1H, br s), 6.80 (2H, d), 6.95 (1H, t), 7.32 (2H, t) ppm

^{19}F NMR: -77.92 (s) ppm

對$C_{10}H_9F_6NO$之分析計算值：C, 43.97, H3.32, F, 41.73, N, 5.13。實測值：C, 43.46, H, 3.26, F, 40.53, N, 5.09。

實例5

1與4-F-$C_6H_4NH_2$之反應

10 g 1滴入5 g 4-F-$C_6H_4NH_2$於10 ml CH_2Cl_2中之溶液內並攪拌。在完成加成後，讓反應混合物加溫至25℃，保持在此溫度下16小時，除去溶劑，蒸餾殘餘物以得12 g物質，沸點116.5-118.5℃/12 mm Hg，當靜置時其晶化，熔點34-

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明 (9　　)

36℃。產物具有結構4-F-$C_6H_4NHCH_2C(CF_3)_2OH$。

^{1}H NMR: 3.64 (2H, s), 4.20 (2H, br s), 6.80 (2H, d), 6.75 (2H, m), 6.93 (2H, t) ppm

^{19}F NMR: -77.94 (6F, s), -123.08 (1F, m) ppm

對$C_{10}H_8F_6NO$之分析計算值：C, 41.25, H, 2.77, F, 45.67, N, 4.81。實測值：C, 41.00, H, 2.70, F, 45.78, N, 4.73。

實例6

1與$C_6F_{13}CH_2CH_2SH$之反應

4.5 g 1攪拌滴入9.5 g $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$於50 ml乾二甲基甲醯胺中之溶液內，以保持溫度在25℃以下。在完成加成後，反應混合物保持在25℃下歷16小時，澆入100 ml HCl之10%溶液之冷卻溶液內，分離有機層，經P_2O_5乾燥並蒸餾以得6 g物質，沸點25-26℃/0.1 mm Hg。產物具有結構$C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2C(CF_3)_2OH$。

^{1}H NMR: 2.50 (2H, m), 2.88 (2H, m), 3.18 (2H, s), 4.15 (1H, br s), ppm

^{19}F NMR: -77.90 (6F, s), -81.39 (3F, tt), -114.60 (2F, m), -122.36 (2F, m), -123.34 (2F, m), -123.83 (2F, m), -126.64 (2F, m) ppm

實例7

1與C_6H_6之反應

10 g 1在10℃下滴入20 g C_6H_6與0.5 g無水$AlCl_3$之混合物中，在10℃下攪拌1小時並澆在冰上。分離有機層，經

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明 (10　　)

$MgSO_4$乾燥並蒸餾以得9 g物質，沸點101-103/53 mm Hg，其被發現為$C_6H_5CH_2C(CF_3)_2OH$。

^1H NMR: 2.75 (1H, br s), 3.31 (2H, s), 7.28 (2H, m), 7.42 (3H, m)ppm

^{19}F NMR: -75.39 (s) ppm

對$C_{10}H_8F_6O$之分析計算值：C, 45.53, H, 3.12, F, 44.15。

實測值：C, 46.30, H, 3.32, F, 43.94。

實例8

1與$HOSO_2CF_3$之反應

4 g 1在10℃下滴入10 ml $HOSO_2CF_3$中，以保持溫度在30℃下。反應混合物在25℃下攪拌3小時並澆在冰上。分離有機層，經$MgSO_4$乾燥並蒸餾以得8 g物質，其被發現成為$CF_3SO_2OCH_2C(CF_3)_2OH$。

^1H NMR: 4.53 (2H,br s), 3.31 (1H, br s) ppm.

^{19}F NMR: -74.74 (3F, s), -76.24 (6F, s) ppm

IR(主要): 3507 (m), 1426 (s), 1226 (s), 1146 (s), 982 (s), 823 (w) cm^{-1}。

實例9

1-甲氧基-F-2,2-氧化二甲基乙烯之製備

烯烴$CH_3OCF=C(CF_3)_2$(4.8 g)在-2至0℃強力攪拌下滴入含有NaOCl(在-5至-3℃下藉加入2.5 ml氯於10 ml 50% NaOH於20 ml水中之溶液內製成)與0.3 g相轉移觸媒一氯化甲基三辛醯銨(Aliquat™-336, Aldrich公司)之溶液之燒瓶內。反應混合物保持在此溫度下40分鐘，用水稀釋、分離

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（11　）

有機層（下層）、用水洗滌、經$MgSO_4$乾燥並分析。根據NMR數據，粗產物被發現為80% 1-甲氧基-F-2,2-氧化二甲基乙烯與20% $(CF_3)_2CClC(O)OCH_3$之混合物。

環氧化物：^1H NMR: 3.53 (d, 1 Hz) ppm。

^{19}F NMR: -69.06 (3F, dt, 8; 19 HZ), -64.40 (3F, qd, 8; 1 Hz), -110.90 (1F, m) ppm。

IR: 1490 (s, 環氧化物), cm^{-1}。

比較例1

$C_4F_9CH=CH_2$之氧化之嘗試

在-2至0℃下，在5 g $C_4F_9CH=CH_2$與NaOCl(自10 ml + 50% NaOH, 20 ml H2O, 3 ml氯製成)及0.3 g相轉移觸媒一氯化甲基三辛醯銨(Aliquat™-336, Aldrich公司)之溶液之嘗試性反應中，僅回收起始氟烯烴而未發現有可查出的反應產物。

實例10

F-1-甲基-1-正-丙基氧化乙烯之製備

烯烴$CF_2=C(OC_3F_7\text{-}n)CF_3$(60 g)，在-2至0℃強力攪拌下，滴入含有NaOBr(在-5至-3℃下藉加入12 ml溴於20 g NaOH於150 ml水中之溶液內製成)與100 ml CH_3CN之溶液之燒瓶內。反應混合物保持在此溫度下4小時，用水稀釋、分離有機層(下層)、用水洗滌、經P_2O_5乾燥及蒸餾以得54 g(產率86%)液體，沸點56-57℃，證實為F-1-甲基-1-正-丙基氧化乙烯。

^{19}F NMR: -79.57 (3F, s), -85.81 (3F, t), -87.29 (2F, m),

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明（12　）

-114.59 (2F, m),-134.00 (2F, m) ppm。

IR: 1517 (s), 環氧化物, cm^{-1}。

實例11

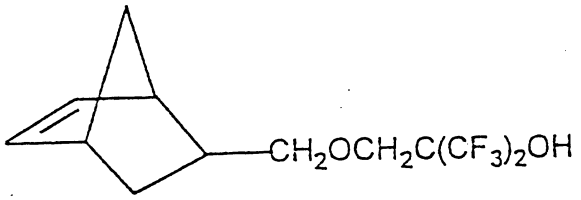
1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯之聚合

2滴乾三乙胺加入5 g環氧化物(1)於玻璃反應器內，玻璃反應器在25℃下靜置。12小時後，無液體，但在反應器內側僅發現白色固體。物質不可溶於溶劑如四氫呋喃或二肪、CFC-113內，但物質略可溶於丙酮及完全可溶於C_6F_6內。聚合物溶液於C_6F_6內之^1H，^{19}F及^{13}C NMR之數據與聚醚之結構一致(即,具有下式結構之環開放式聚合物)

$$(-C(CF_3)_2-CH_2-O-)_n$$

根據NMR數據計算之分子量範圍為3000-5000。根據DSC，此聚合物在148.8℃(第二熱)下具有清晰熔點且在溫度350℃以上開始分解。

實例12



之合成

經六氟異丙醇取代之冰片烯

具有機械攪拌器及冷凝器之乾圓底燒瓶，在氮氣下，裝入28.8 g(1.2莫耳)95%氫化鈉及400 mL無水DMF。在室溫下滴入5-冰片烯-2-甲醇(108.6 g，0.875莫耳)歷0.5小時。所得混合物被攪拌3小時。滴入1,1-雙(三氟甲基)氧化乙烯

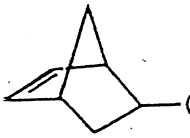
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

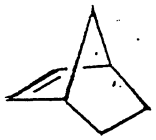
裝 訂 線

五、發明說明 (13　　)

(1,環氧化六氟異丁烯)(173.2 g，0.96莫耳)歷2小時。所得混合物在室溫下攪拌72小時。DMF在45℃及1 mm下於旋轉式蒸發器上蒸發。殘餘物用300 mL含 30 mL冰醋酸之冰水稀釋。下層被分離，水層則用2 X 25 mL二氯甲烷萃取。組合有機層用3 X 100 mL水洗滌、經無水氯化鎂乾燥、過濾及在65-87℃及0.1 mm下於Kugelrohr裝置內在真空下蒸餾。NMR光譜顯示產物用小量DMF污染，使其被溶解於100 mL己烷中、用4 X 200 mL水洗滌、經無水硫酸鎂乾燥、過濾及在70-80℃及0.1 mm下於Kugelrohr裝置內蒸餾，以得233.9 g(88%)標的產物(經六氟異丙醇取代之冰片烯，化合物3)。在另一操作中，產物透過12'' Vigreux管柱蒸餾，顯示在0.1 mm下沸點為52-53℃。^{1}H NMR (δ, CD_2Cl_2)0.5至4.3(複雜多重態, 12H), 5.90, 6.19及6.26 (m, 2H)。^{19}F NMR (δ, CD_2Cl_2) -77.4 (s)。

實例13



與  藉乙烯-加成聚合之共聚合

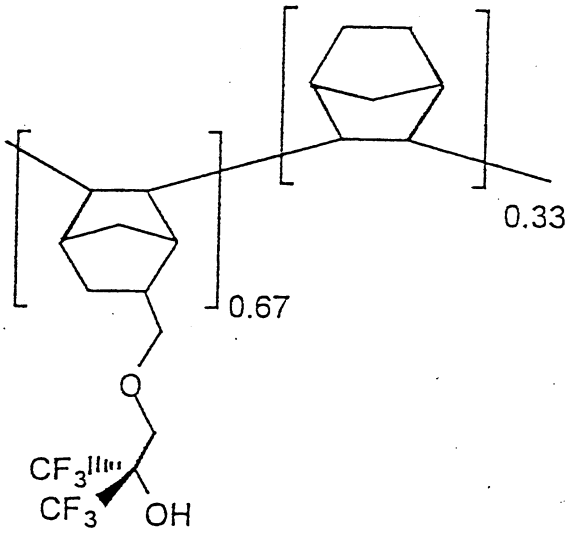
在氮氣下，0.125 g(0.319毫莫耳)烯丙鈀錯合物[(η^3-MeCHCHCH$_2$)PdCl]$_2$與0.219 g(0.637毫莫耳)六氟銻酸銀被懸浮於氯苯(40 mL)內。所得混合物在室溫下攪拌15分鐘。然後其被過濾以除去沈澱之AgCl。6.46 g(21.2莫耳)經六氟異丙醇取代之冰片烯與1.00 g冰片烯(10.62毫莫耳)溶解於5 mL氯苯中之溶液加入所得金色溶液內。所得反應混

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明 (14　　)

合物在室溫下攪拌隔夜。然後反應混合物濃縮至乾燥狀態。產量=7.48 g加成聚合物。聚合物之^{1}H NMR (CD_2Cl_2)與具有下示大約莫耳組合物之無規共聚物結構一致：



實例14

1,1-雙(三氟甲基)-2-氯甲基環氧乙烷之合成

使用100 ml NaOCl (Aldrich，12%氯可得)，0.5 g相轉移觸媒，氯化三辛醯甲銨(Aliquat^{TM}-336，Aldrich公司)及28 g $(CF_3)_2C=CHCH_2Cl$，在5-15℃下，其被緩慢加入，在15-20℃下攪拌反應混合物1小時及分離層後，單離26 g含有84%環氧化物及16% $(CF_3)_2CHCH=CHCl$(NMR)之粗產物。使用短旋帶精餾塔蒸餾粗物質可得7 g(分別為78%計算值及25%單離產率)環氧化物，98%純度，沸點88.2-88.6℃。NMR:^{1}H (丙酮-d_6): 4.12(1H, m), 3.95(1Hm). 4.20(1H, m); ^{19}F: 74.11(3F, q; 7Hz), -67.21(3F, q; 7Hz); ^{13}C(質子去偶合) 34.42 (q; 4Hz), 58.94(q; 3Hz), 59.53(sept.; 40Hz),

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（15　　）

120.37(q.; 281Hz), 120.96(q.; 281Hz)。IR: 1459 cm^{-1}。

實例15

1,1-雙(全氟乙基)-2-正-全氟丙基環氧乙烷之合成

使用18 ml NaOCl (Aldrich公司，12%氯可得)，0.2 g相轉移觸媒(Aliquat™-336，Aldrich公司，氯化三辛醯甲銨)及3 g $(C_2F_5)_2C=CHC_3F_7$，在5-15℃下其被緩慢加入，在15-20℃下攪拌反應混合物15小時及分離下層後，單離2.5 g粗產物，基於NMR數據，其為具有>98%純度之環氧化物。產率為83%。IR: 1354; 1353 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): 3.85 (d.d); ^{19}F NMR: -81.55 (3F, d), -80.92(3F, t), -81.10 (3F, t), -11.50 (2F, AB類型), -119.00 (2F, AB類型), -119.80 (2F, AB類型), -127.80 (2F, AB類型)。

實例16

$CH_2(O)C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$(3)之合成

使用30 ml NaOCl (Aldrich公司，12%氯可得)，0.2 g相轉移觸媒(Aliquat-336，Aldrich，氯化三辛醯甲銨)及7 g $CH_2=C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$，在5-15℃下其被緩慢加入，在15-20℃下攪拌反應混合物1.5小時後，過濾反應混合物。單離有4.0 g產物，根據NMR數據，其為環氧化物3，具有>98%純度，熔點56-58℃。產率為57%。IR: 1744; 1450 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): 3.15 (1H,d, 5.6Hz), 3.25 (1H, d, 5.6Hz); 3.87 (3H, s), 4.7 (1H, br.s); ^{19}F NMR: -66.39 (3F, q, 7.2Hz), -73.28(3F, q, 7.2Hz)。

實例17

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝　訂　線

五、發明說明 (16　　)

$CH_2(O)C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$(4)之合成

使用18 ml NaOCl (Aldrich公司，12%氯可得)，0.2 g相轉移觸媒(Aliquat-336，Aldrich，氯化三辛醯甲銨)及4 g $CH_2=C[C(CF_3)_2OH]C(O)OCH_3$，在5-15℃下，其被緩慢加入，在15-20℃下攪拌反應混合物1.5小時後，過濾反應混合物，單離有2.5 g產物，根據NMR數據，其為環氧化物4，具有>98%純度，熔點148-150℃。產率為83%。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：多氟化環氧化物及相關聚合物及製法）

說明一種製造部份氟化環氧化物及此等多氟化環氧化物之對應聚醚均聚物之方法。亦說明一種將氟醇官能基作為懸垂基加入聚合物中之方法。亦說明某種全氟化烯烴。此等多氟化環氧化物及相關聚合物與方法可用於光阻劑，特別是在低紫外線波長（如157 nm）下使用之石印光阻劑之成份。

英文發明摘要（發明之名稱：POLYFLUORINATED EPOXIDES AND ASSOCIATED POLYMERS AND PROCESSES）

A method for producing partially fluorinated epoxides and corresponding polyether homopolymers of these polyfluorinated epoxides is described. Also described is a method for incorporating a fluoroalcohol functional group into a polymer as a pendant group. Certain perfluorinated olefins are also described. These polyfluorinated epoxides and the associated polymers and methods relating to them are useful components in photoresists, particularly in lithographic photoresists for use at low ultraviolet wavelengths (e.g., 157 nm).

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

A8
B8
C8
D8

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種製造氟化環氧化物之方法，其包括在相轉移觸媒存在下將具有下列結構之氟化乙烯系不飽和化合物：

$$(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$$

與金屬次鹵酸鹽氧化劑反應，以產生具有下列結構之氟化環氧化物之步驟：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}C(R_3)(R_4)$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

其中R_1選自H與OR所組成之群，R為C_1-C_{10}烷基；R_2選自H與F，C_1-C_{10}全氟烷基及經X取代之C_1-C_{10}烷基所組成之群，其中X為F，Cl，Br，I，OH或OR；R_3及R_4各獨立選自C_1-C_{10}全氟烷基、$C(R_f)(R_f')OH$，其中R_f與R_f'為全氟烷基、C_1-C_{10}全氟烷基、C_1-C_{10}碳烷氧基、及經羥基取代之C_1-C_{10}碳烷氧甲基取代之C_1-C_4全氟烷基。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中R_2選自H與F所組成之群；R_3與R_4選自C_1-C_{10}全氟烷基與C_1-C_{10}全氟烷氧基所組成之群。

3. 一種製造多氟化聚醚之方法，其包括將具有下列結構之氟化環氧化物：

$$(R_1)(R_2)C\text{—}CH_2$$
$$\backslash\ /$$
$$O$$

與鹼性化合物在溶液中反應以產生具有下列重複單元之多氟化聚醚之步驟：

$$-((R_1)(R_2)C\text{—}CH_2\text{-}O\text{-})-$$

其中R_1及R_2獨立為C_1-C_{10}全氟烷基。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

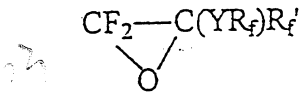
4. 一種含氟聚合物，其包含自至少一個含有下列結構之氟醇官能基之乙烯系不飽和化合物衍生之重複單元：

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中R_f與R_f'為相同或不同之具有1至10個碳原子之氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10：X為選自硫、氧、氮、磷、其他Va族元素及其他VIa族元素所組成之群。

5. 根據申請專利範圍第4項之聚合物，其中R_f及R_f'為CF_3而X為氧。

6. 一種具有下列結構之全氟化環氧化物：



其中R_f與R_f'為相同或不同之具有1至10個碳原子之全氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10：Y為選自硫與氧所組成之群。

7. 根據申請專利範圍第6項之全氟化-2-烷氧丙烯環氧化物，其中Y為氧，R_f為選自三氟甲基、五氟乙基及七氟丙基所組成之群，及R_f'為三氟甲基。

8. 一種將具有下列結構之氟醇官能基，作為懸垂基加入聚合物內之方法

$$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$$

其中R_f與R_f'為具有相同或不同之具有1至10個碳原子之氟烷基或在一起為$(CF_2)_n$，其中n為2至10；及X選自硫、氧、氮、磷、其他Va族元素及其他VIa族元素所組成之群；

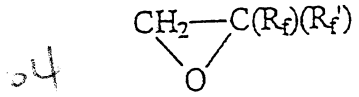
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

該法包括之步驟為：

a. 將具有下列結構之環氧化物



與含有取代基X之乙烯系不飽和化合物反應，以產生具有下面結構之乙烯系不飽和共單體：

$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$

及

b. 聚合含有乙烯系不飽和共單體之反應混合物以產生聚合物。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中X為氧而R_f及R_f'為CF_3。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

申請日期	89、5、3
案　　號	89108381
類　　別	C08G 65/00, C08F 16/36

（以上各欄由本局填註）

公告本

A4
C4

593425

修正替換本
年　月　日

中文說明書修正本(91年7月)

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中　文	多氟化環氧化物及相關聚合物及製法
	英　文	POLYFLUORINATED EPOXIDES AND ASSOCIATED POLYMERS AND PROCESSES
二、發明 創作人	姓　名	1.菲亞齊斯拉夫 亞歷山卓維奇 彼卓夫 2.安德魯 艾德華 法林 3.傑拉德 菲德曼
	國　籍	1.-3.均美國
	住、居所	1.美國德來懷州赫金森市卡帕路2號 2.美國德來懷州威明頓市巴克脊路7號 3.美國德來懷州赫金森市布萊克鎮市肉桂路16號
三、申請人	姓　名 （名　稱）	美商杜邦股份有限公司
	國　籍	美國
	住、居所 （事務所）	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓　名	馬瑞安. 迪. 麥克奈海

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線