



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541723 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200780044422. 7

C07D 295/088 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 03

C07D 295/108 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 5/00 (2006. 01)

11/567, 643 2006. 12. 06 US

B23K 35/00 (2006. 01)

B29C 44/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 3/14 (2006. 01)

2009. 06. 01

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

EP 0404076 A1, 1990. 12. 27,

PCT/US2007/086239 2007. 12. 03

US 4024192 A, 1977. 05. 17,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 4067884 A, 1978. 01. 10,

W02008/070606 EN 2008. 06. 12

审查员 贾晓

(73) 专利权人 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

丹尼尔·R·维特卡克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C07C 43/12 (2006. 01)

C07C 41/16 (2006. 01)

C07D 307/12 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书36页

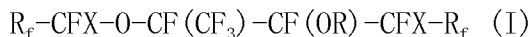
(54) 发明名称

氢氟醚化合物以及它们的制备方法和用途

(57) 摘要

一种氢氟醚化合物, 包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分 (-OCF(CF₃)-), 所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与烷氧基或氟代烷氧基取代的氟亚甲基部分 (-CF(OR)-) 键合, 每个所述端基任选地含有至少一个链中杂原子。

1. 一种氢氟醚化合物,其中所述化合物是用以下通式(I)表示的一类化合物:



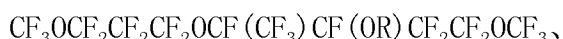
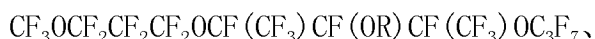
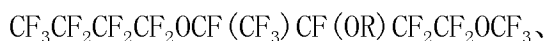
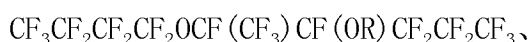
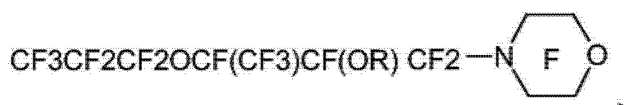
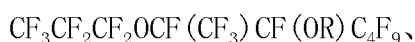
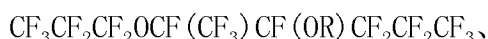
其中每个 R_f 独立地为氟原子,或直链、支链、环状、或其组合形式的、具有 1-8 个碳原子的全氟烷基,所述全氟烷基任选地含有至少一个链中杂原子;每个 X 独立地为氟原子,或直链、支链、环状、或其组合形式的全氟烷基,并且所述全氟烷基具有 1 至 6 个碳原子;R 选自 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 和 $-C_3H_7$,其中所述链中杂原子选自氧或氮。

2. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物,其中每个所述 R_f 独立地为氟原子、或直链或支链的全氟烷基,所述全氟烷基任选地含有至少一个链中杂原子,并且具有 1 至 8 个碳原子;每个所述 X 独立地为氟原子,或直链或支链的全氟烷基,并且所述全氟烷基具有 1 至 3 个碳原子。

3. 根据权利要求 2 所述的氢氟醚化合物,其中每个所述 R_f 独立地为氟原子或直链或支链的全氟烷基,所述全氟烷基任选地含有至少一个链中杂原子,并且具有 1 至 4 个碳原子;每个所述 X 独立地为氟原子或全氟甲基。

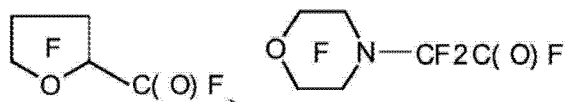
4. 根据权利要求 3 所述的氢氟醚化合物,其中所述 R 为乙基或甲基。

5. 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以下物质,其中 R 选自 CH_3 和 C_2H_5 :

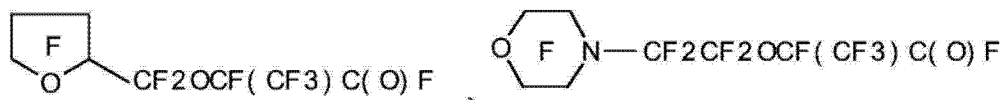


6. 根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物,其中该化合物包含独立地为全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分 $-OCF(CF_3)-$,所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与烷氧基取代的氟亚甲基部分 $-CF(OR)-$ 键合,每个所述端基任选地含有至少一个链中杂原子。

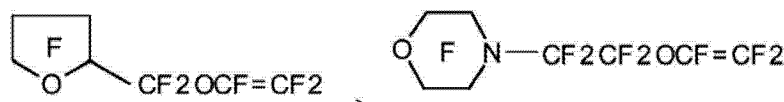
7. 一种用于制备根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物的方法,包括 (a) 使至少一种含氟的酰基氟化合物与至少一种氟代或全氟代乙烯基醚反应,以形成至少一种含氟的酮化合物,所述含氟的酰基氟化合物选自 $CF_3C(O)F$ 、 $CF_3CF_2C(O)F$ 、 $CF_3CF_2CF_2C(O)F$ 、 $(CF_3)_2CFC(O)F$ 、 $C_4F_9C(O)F$ 、 $CF_3OCF_2CF_2C(O)F$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)C(O)F$ 、 $HCF_2CF_2C(O)F$ 、 $CH_3OCF_2CF_2C(O)F$ 、



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、



以及它们的混合物,所述氟代或全氟代乙烯基醚选自 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、



以及它们的混合物,所述含氟的酮化合物包含独立地为全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)-$,所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与羰基键合,每个所述端基任选地含有至少一个链中杂原子;(b)使所述含氟的酮化合物与至少一种选自金属氟化物的氟化物源反应,以形成至少一种含氟的醇盐化合物;以及(c)使所述含氟的醇盐化合物与至少一种烷化剂反应,以形成至少一种氢氟醚化合物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述含氟的酰基氟化合物、所述氟代或全氟代乙烯基醚、所述含氟的酮化合物和所述含氟的醇盐化合物每一种都是全氟化的。

9. 一种用于从制品中除去污染物的方法,包括使所述制品与包含至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物的组合物接触。

10. 一种用于制备泡沫塑料的方法,包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物的前体存在的情况下蒸发发泡剂混合物,所述发泡剂混合物包含至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物。

11. 一种用于蒸汽相焊接的方法,包括通过以下方式来熔化焊料:将至少一个包含所述焊料的部件浸没到包含至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物的含氟化合物液蒸汽主体中。

12. 一种用于传递热的方法,包括通过使用包含至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物的传热剂在热源和散热器之间传递热。

13. 一种用于在基底上沉积涂层的方法,包括将组合物施加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)含有至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物的溶剂组合物;和

(b)至少一种可溶解或分散在所述溶剂组合物中的涂层材料。

14. 一种用于切割或研磨加工的方法,包括将工作流体施加到金属或复合材料工件和工具上,所述工作流体包含至少一种根据权利要求1所述的氢氟醚化合物和至少一种润滑添加剂。

15. 一种聚合方法,包括在至少一种聚合反应引发剂和至少一种根据权利要求 1 所述的氢氟醚化合物存在的情况下,使至少一种单体发生聚合。

氢氟醚化合物以及它们的制备方法和用途

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有于 2006 年 12 月 6 日提交的美国专利申请 No. 11/567,643 的优先权,该专利的公开内容以引用的方式全文并入到本文当中。

技术领域

[0003] 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

[0004] 氢氟醚化合物 (HFE) 包括一类有商业价值的化合物。在众多应用中,已发现氢氟醚适合作为氯氟烃 (CFC) 的替代物,而据信由于 CFC 对环境具有不利的影响,因此目前 CFC 不受青睐且受到管制。与 CFC 不同,包含氟为惟一卤素的氢氟醚化合物基本上不会影响到地球的臭氧层。因此据称这种氢氟醚化合物表现出的“臭氧消耗潜势”为零。此外,这种 HFE 在地球的大气层内更容易降解,这可导致低的全球变暖趋势。

[0005] 已经通过各种不同的方法制备氢氟醚化合物,包括例如全氟化酰基氟(通过电化学氟化或直接氟化制备)的烷化反应、全氟化酮(通过全氟化酰基氟与全氟化烯烃的反应制备)的烷化反应,以及四氟乙烯 (TFE) 的光致氧化,继之以还原稳定。上述方法具有多种优缺点。例如,后一种方法需要处理相对危险的试剂 TFE,并且还会形成通常需要进行大量纯化的多种产物混合物。上述方法通常也不适合于制备某些类的支链 HFE(因为某些支链全氟酮的烷化反应困难)。

发明内容

[0006] 鉴于对环境友好型化合物(优选的是,具有零臭氧消耗潜势和/或低全球变暖趋势的化合物)的需求越来越多,我们认识到对能够满足多种不同应用(例如,沸点为 150℃ 或更高)的性能要求的 HFE 及其有效且划算的制备方法的持续需求。这种方法优选能够以灵活和可控的方式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。

[0007] 简言之,在一个方面,本发明提供一种氢氟醚化合物,其包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分 ($-\text{OCF}(\text{CF}_3)-$),所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与烷氧基或氟代烷氧基取代的氟亚甲基部分 ($-\text{CF}(\text{OR})-$) 键合,每个所述端基任选地含有至少一个链中(也就是说,在链上的)杂原子。优选的是,氟亚甲基部分是烷氧基取代的,并且所述端基独立地选自任选地含有至少一个链中杂原子的全氟烷基。

[0008] 已经发现,可以通过简单的方法以良好的收率制备一种多用途的新类型氢氟醚化合物,该方法包括使含氟的酰基氟化合物与氟代或全氟代乙烯基醚反应,以形成支链的含氟酮化合物,接着使所述支链的含氟酮化合物与无水碱金属氟化物或无水氟化银反应(优选在无水极性非质子溶剂中),形成含氟的醇盐化合物,后者然后可以被烷基化(例如,使

用二烷基硫酸盐)。通过改变起始含氟的酰基氟化合物和氟代或全氟代乙烯基醚的结构,可以按可控的方式获得具有定制结构和物理特性的 HFE。

[0009] 出乎意料的是,烷化反应是容易进行的,即使当含氟的酮化合物在其羰基的两侧(以及邻接处)上包括支链部分(也就是说,即使当含氟的酮化合物除了其四氟亚乙基部分外还含有支链端基)时也是如此。这与通过使相同的含氟之酰基氟化合物与相应的全氟烯烃(而不是氟代或全氟代乙烯基醚)反应得到的相应含氟酮化合物形成了鲜明的对比。这种含氟酮化合物很难被烷基化,从而得到的收率相对低得多。

[0010] 本发明的 HFE 可用于许多不同的应用当中,包括例如用作涂层沉积中的溶剂、用作清洗或干燥流体、用作干洗流体、用作聚合反应介质、用作文献保存介质、用作传热剂、用作发泡中的泡孔尺寸调节剂、用作蒸汽相焊接中的传热剂以及用作金属切割或成形中的金属加工剂。至少一些 HFE 表现出意料不到的高热稳定性,从而使它们特别适用于高温应用中。至少一些 100℃ 以上沸腾的 HFE 也表现出意外良好的低温粘度特性。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(以及对其有效划算的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。

[0011] 在另一方面,本发明还提供适用于制备本发明生物氢氟醚化合物的含氟酮化合物。这种含氟酮化合物包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分(-OCF(CF₃)-),所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与羰基键合,至少一个所述端基具有至少一个链中(也就是说,在链上的)氮原子。优选的是,至少一个所述端基包括至少一个全氟吗啉基部分。

[0012] 在另一方面,本发明还提供制备氢氟醚化合物的方法,包括(a)使至少一种含氟的(优选为全氟化的)酰基氟化合物与至少一种氟代或全氟代乙烯基(优选为全氟代乙烯基)醚反应,以形成至少一种含氟的酮化合物(优选为全氟酮),所述含氟的酮化合物包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分(-OCF(CF₃)-),所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与羰基键合,每个所述端基任选地含有至少一个链中(也就是说,在链上的)杂原子;(b)使所述含氟的酮化合物与至少一种氟化物源反应,以形成至少一种含氟的(优选为全氟化的)醇盐化合物;以及(b)使所述含氟的醇盐化合物与至少一种烷化剂反应,以形成至少一种氢氟醚化合物。

[0013] 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:

[0014] 用于从制品中除去污染物(例如油或油脂、颗粒或水)的方法,包括使所述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。

[0015] 用于制备泡沫塑料的方法,包括在至少一种可发泡聚合物或至少一种可发泡聚合物的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。

[0016] 用于蒸汽相焊接的方法,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化焊料。

[0017] 用于传递热的方法,包括通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的传热剂在热源和散热器之间传递热。

[0018] 用于在基底上沉积涂层的方法,包括将组合物施加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) 至少一种可溶解或分散在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)。

[0019] 用于金属、金属陶瓷或复合材料加工的方法, 包括将工作流体施加到金属、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。

[0020] 聚合方法, 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

[0021] 定义

[0022] 本专利申请中所用的:

[0023] “链中杂原子”是指与碳链中的碳原子键合以形成碳-杂原子-碳链的非碳原子 (例如氧、氮或硫);

[0024] “氟代” (例如, 涉及基团或部分, 如“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或“氟烃”的情况) 或“氟化”仅指部分氟化, 使得存在至少一个键合碳的氢原子;

[0025] “含氟化合物”是指氟化或全氟化的; 以及

[0026] “全氟代” (例如, 涉及基团或部分, 如“全氟代亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”的情况) 或“全氟化”是指完全氟化, 使得除非另指出之外, 不存在键合碳的氢原子可被氟置换。

[0027] 氢氟醚化合物

[0028] 本发明的新型化合物包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分 ($-\text{OCF}(\text{CF}_3)-$), 所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与烷氧基或氟代烷氧基取代的氟亚甲基部分 ($-\text{CF}(\text{OR})-$) 键合, 每个所述端基任选地含有至少一个链中 (也就是说, 在链上的) 杂原子。优选的是, 氟亚甲基部分是烷氧基取代的, 而端基独立地选自任选地含有至少一个链中杂原子的全氟烷基。

[0029] 本发明的一类化合物可以用以下的通式 (I) 表示:

[0030] $\text{R}_f-\text{CFX}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}(\text{OR})-\text{CFX}-\text{R}_f$ (I)

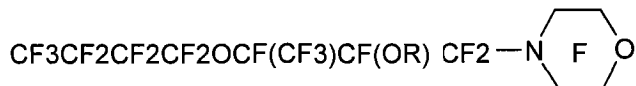
[0031] 其中每个 R_f 独立地为氟原子, 或直链、支链、环状、或其组合形式的全氟烷基, 任选地含有至少一个链中杂原子, 并且任选地含有选自 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFHCF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 的末端部分; 每个 X 独立地为氟原子, 或直链、支链、环状、或其组合形式的全氟烷基, 并且具有 1 至约 6 个碳原子; R 是直链、支链、环状、或其组合形式的烷基或氟代烷基, 且任选地含有至少一个链中杂原子。优选的是, 每个 R_f 独立地为氟原子, 或直链或支链的全氟烷基, 任选地含有至少一个链中杂原子, 并且具有 1 至约 8 个碳原子 (更优选 1 至约 4 个碳原子); 每个 X 独立地为氟原子, 或直链或支链的全氟烷基, 并且具有 1 至约 3 个碳原子 (更优选为氟原子或全氟甲基); R 是直链或支链的烷基或氟代烷基, 且具有 1 至约 8 个碳原子 (更优选为具有 1 至约 4 个碳原子的烷基; 最优选为乙基或甲基)。

[0032] 本发明的氢氟醚化合物的代表性例子包括以下这些, 其中 R 选自 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 CH_2CF_3 和 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$:

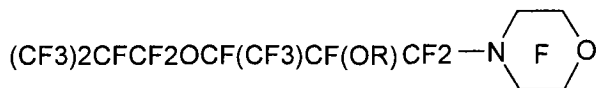
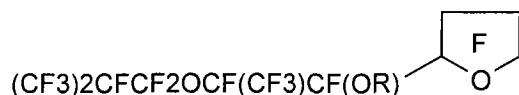
[0033] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$

[0034] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

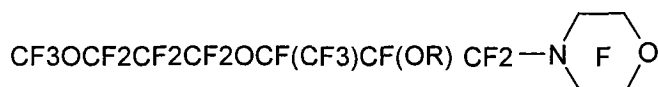
[0059]

[0060] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0061] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0062] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ [0063] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ [0064] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ [0065] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ [0066] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ [0067] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

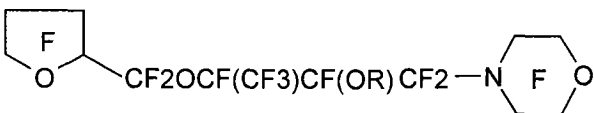
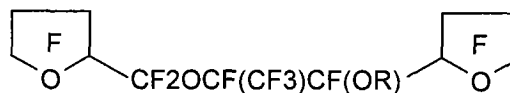
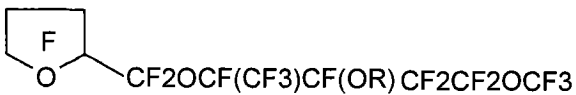
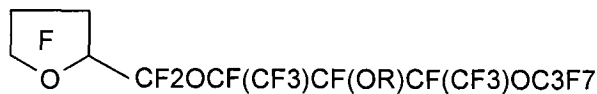
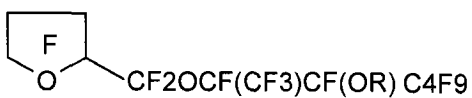
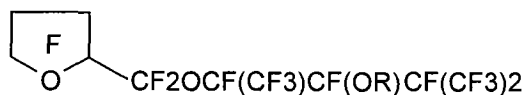
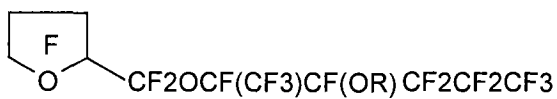
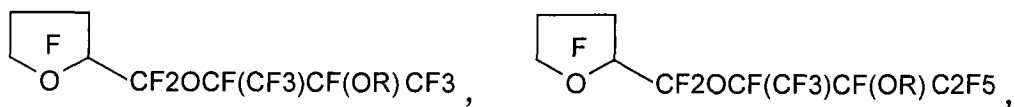
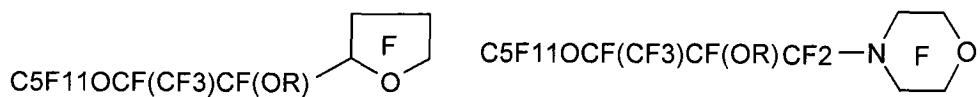
[0068]

[0069] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ [0070] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0071] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0072] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ [0073] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ [0074] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ [0075] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ [0076] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ [0077] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ [0078] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

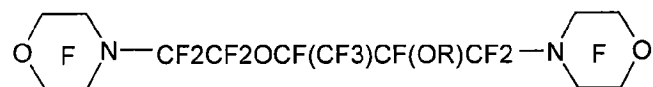
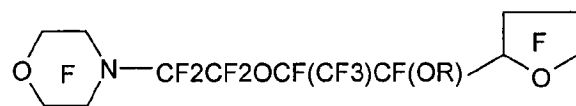
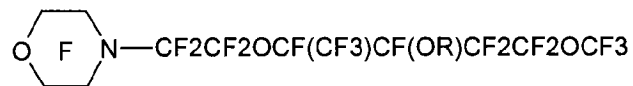
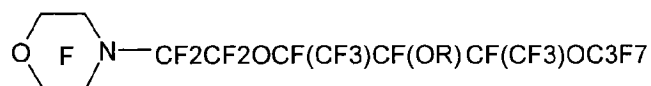
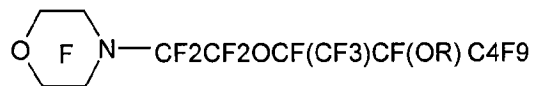
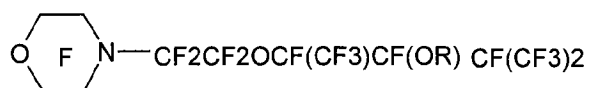
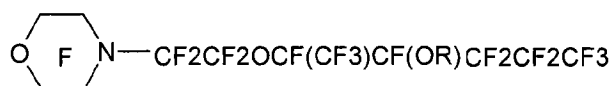
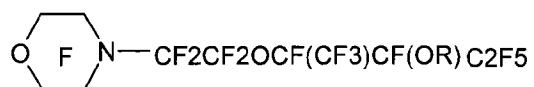
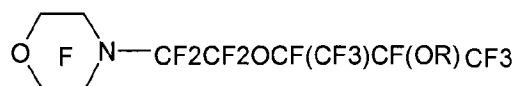
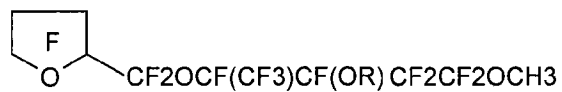
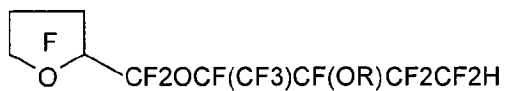
[0079]

[0080] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0081] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

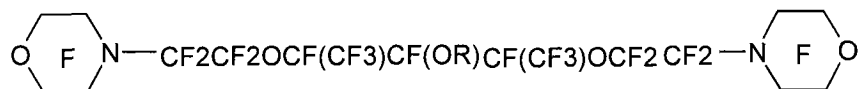
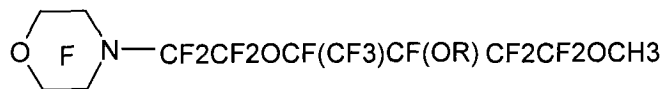
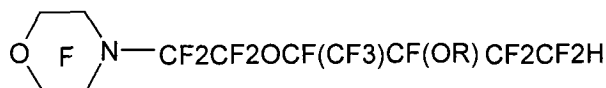
- [0082] $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)C_4F_9$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_3F_7$
 [0083] $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCF_3$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2H$
 [0084] $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCH_3$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_4F_9$
 [0085]



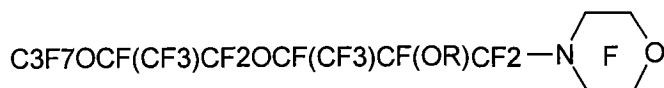
[0086]



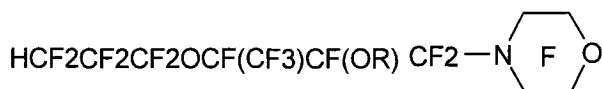
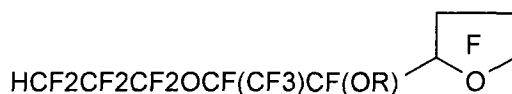
[0087]



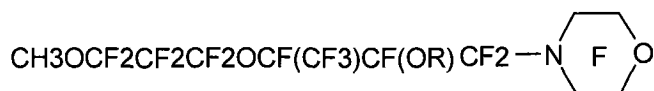
- [0088] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$
 [0089] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$
 [0090] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0091] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0092] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0093] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0094] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0095] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0096] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0097] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0098]



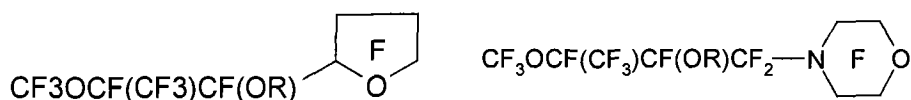
- [0099] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0100] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0101] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0102] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0103] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0104] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0105] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0106] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0107]



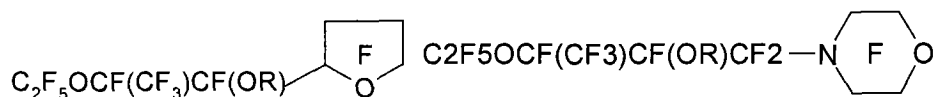
- [0108] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$; $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0109] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0110] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0111] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0112] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0113] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0114] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0115] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0116] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0117]



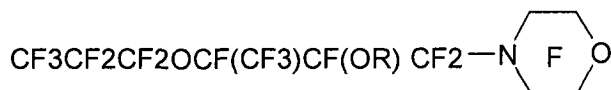
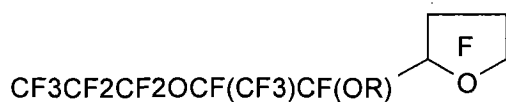
- [0118] 等,以及它们的混合物。
 [0119] 优选的氢氟醚化合物包括以下这些,其中 R 选自 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 和 C_4H_9 :
 [0120] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$
 [0121] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0122] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$
 [0123] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0124]



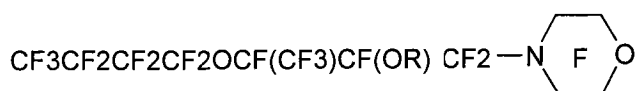
- [0125] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$
 [0126] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0127] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0128] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$
 [0129]



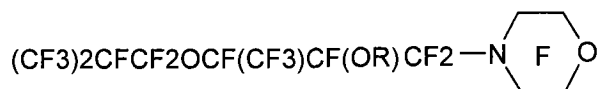
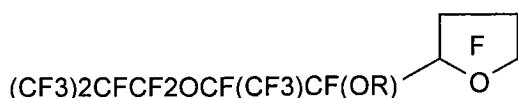
- [0130] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$
 [0131] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0132] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0133] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0134]



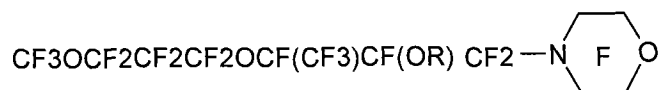
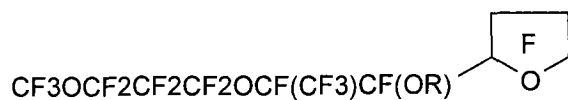
- [0135] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0136] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0137] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0138] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0139] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0140] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
 [0141]



- [0142] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0143] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0144] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0145] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0146] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0147] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
 [0148]



- [0149] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$
 [0150] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0151] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0152] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0153] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0154] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0155] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0156] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0157]



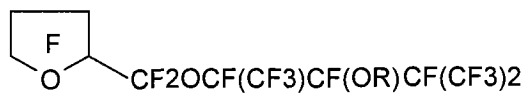
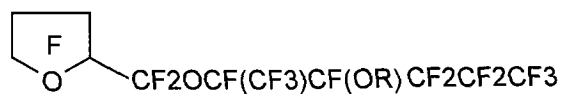
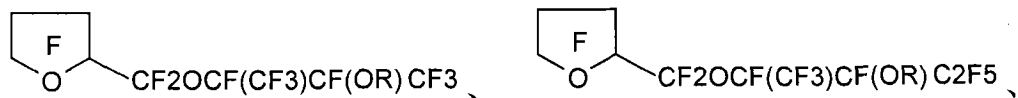
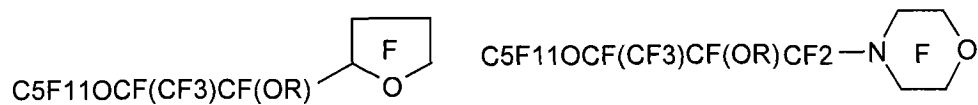
[0158] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0159] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

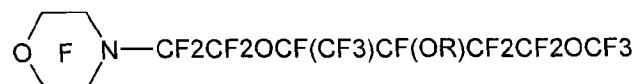
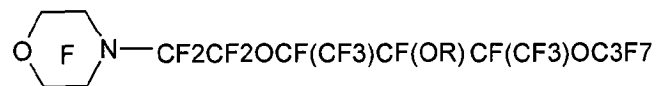
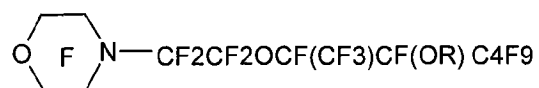
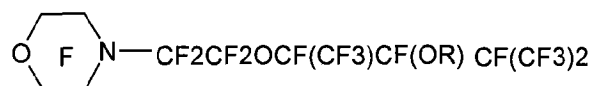
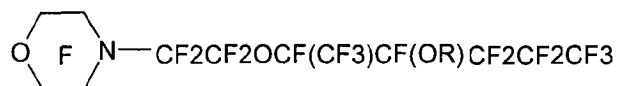
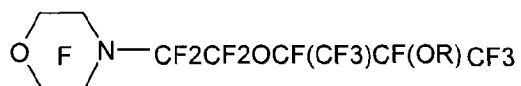
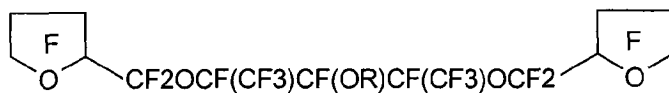
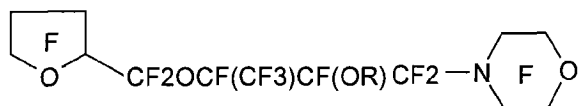
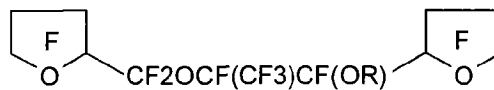
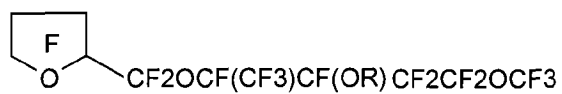
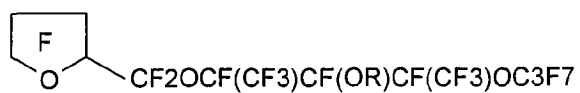
[0160] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0161] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

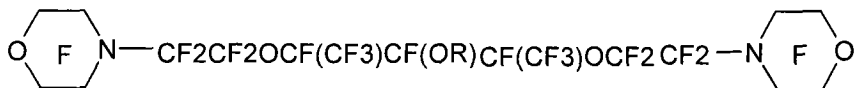
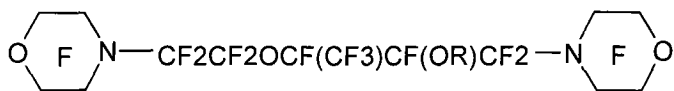
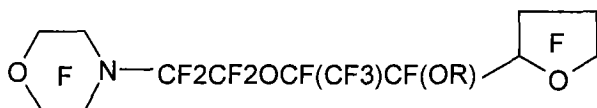
[0162]



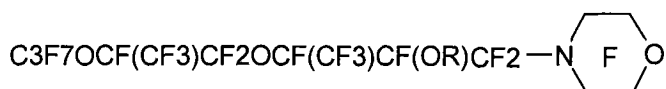
[0163]



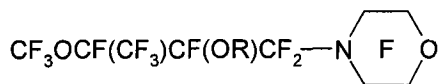
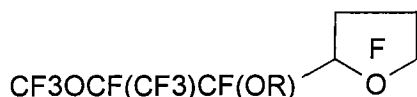
[0164]



- [0165] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_3$
 [0166] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)C_2F_5$
 [0167] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2CF_3$
 [0168] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)_2$
 [0169] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)(CF_3)CF(OR)C_4F_9$
 [0170] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_3F_7$
 [0171] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCF_3$
 [0172] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$
 [0173]



- [0174] 以及它们的混合物；
 [0175] 更优选的化合物包括以下这些，
 [0176] 其中 R 选自 CH_3 和 C_2H_5 ：
 [0177] $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF_3$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)C_2F_5$
 [0178] $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)_2$
 [0179] $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)C_4F_9$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OCF_3$
 [0180] $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCF_3$
 [0181]

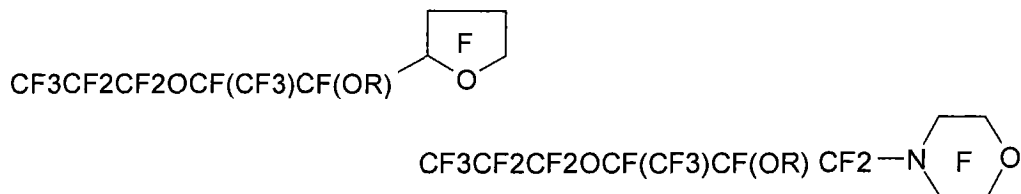


- [0182] $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF_3$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)C_2F_5$
 [0183] $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2CF_3$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)_2$
 [0184] $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)C_4F_9$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_3F_7$
 [0185] $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCF_3$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_2F_5$

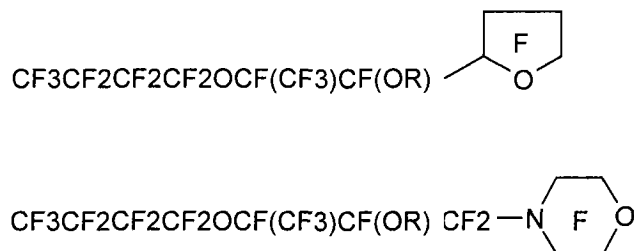
[0186]

[0187] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_2\text{F}_5$ [0188] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ [0189] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ [0190] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

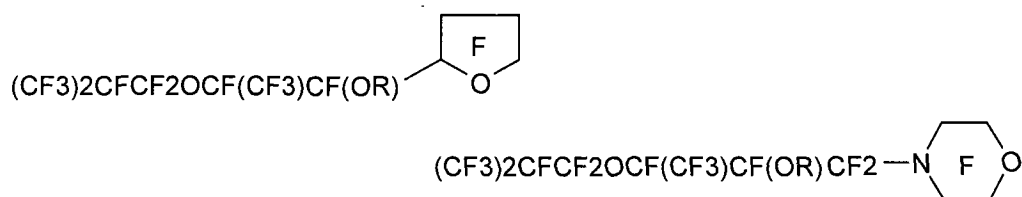
[0191]

[0192] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0193] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0194] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ [0195] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ [0196] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ [0197] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

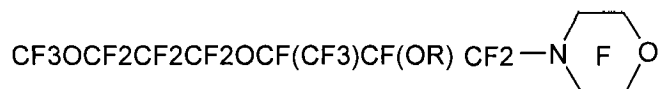
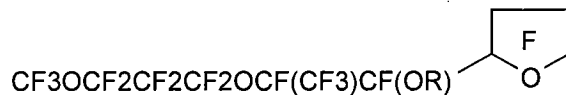
[0198]

[0199] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$ [0200] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、[0201] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ [0202] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ [0203] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ [0204] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$

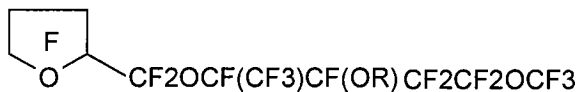
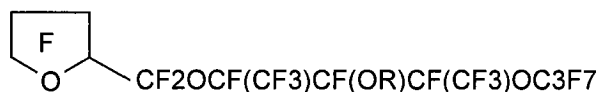
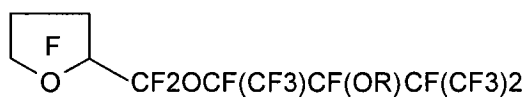
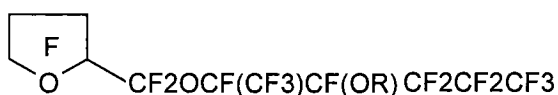
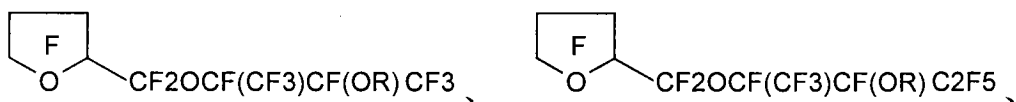
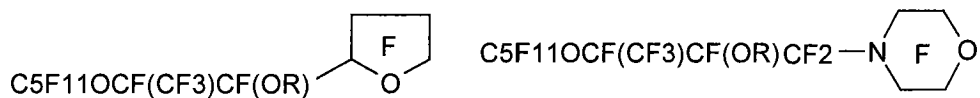
[0205]

[0206] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ [0207] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$

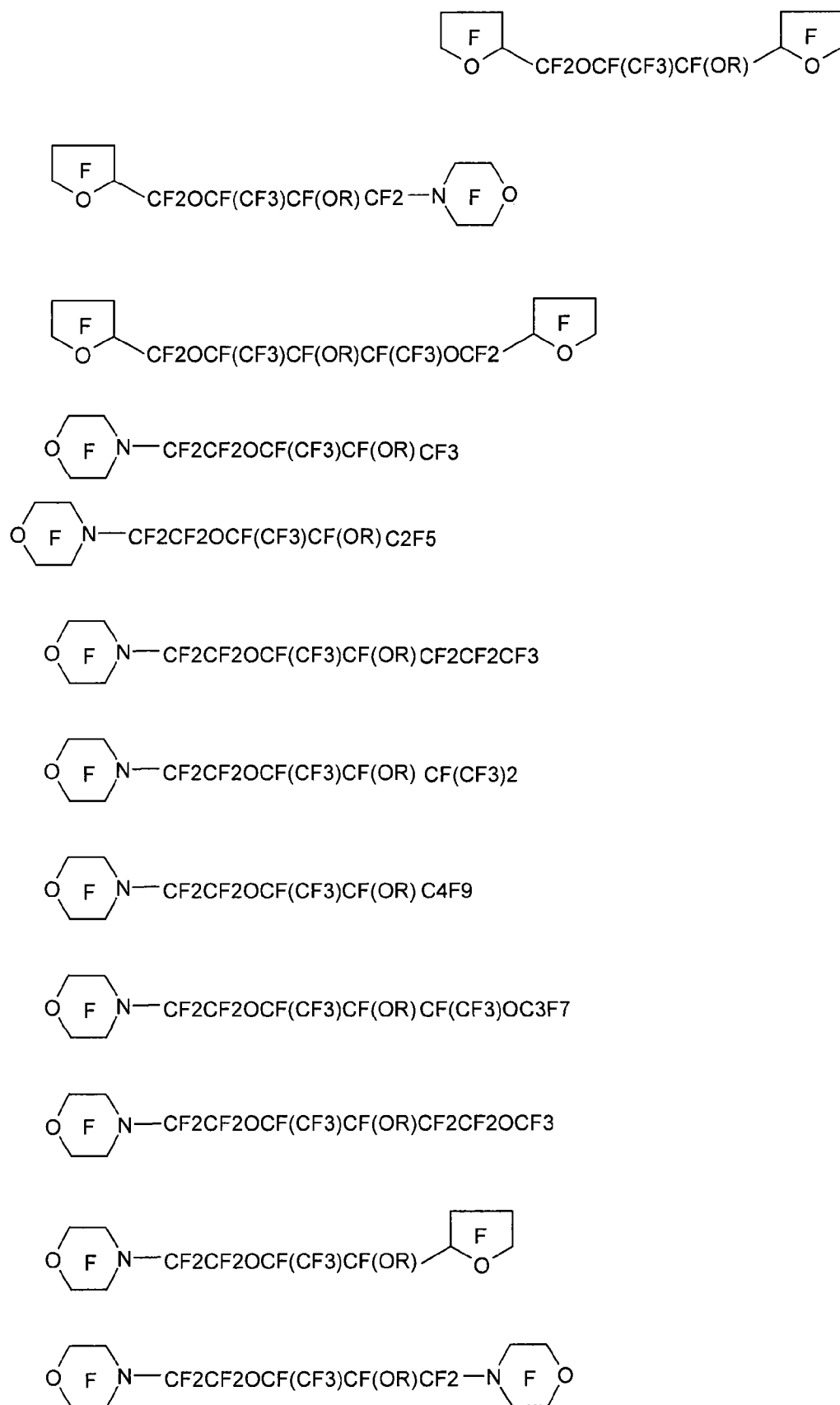
- [0208] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0209] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0210] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$
 [0211] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0212] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0213] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0214]



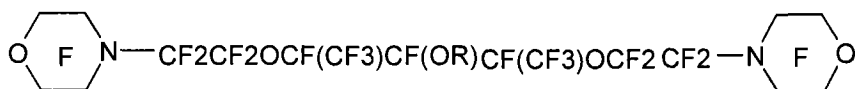
- [0215] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0216] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 [0217] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0218] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OR})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
 [0219]



[0220]



[0221]



[0222] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_3C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)C_2F_5$

[0223] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2CF_3$

[0224] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)_2$

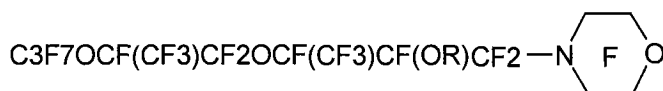
[0225] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)(CF_3)CF(OR)C_4F_9$

[0226] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OC_3F_7$

[0227] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF_2CF_2OCF_3$

[0228] $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF(OR)CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$

[0229]



[0230] 以及它们的混合物。

[0231] 本发明的氢氟醚化合物具有疏水性和比其全氟醚类似物低的疏油性、相对的化学惰性、热稳定性、水不溶性,可以按照本发明以高收率、高纯度和宽分子量范围进行制备。其共价碳氢键一般可通过大气光氧化而降解,这使得所述氢氟醚化合物具有环境上的可接受性或相容性。

[0232] 氢氟醚化合物的制备

[0233] 可以通过含氟的醇盐化合物的烷化反应制备本发明的氢氟醚化合物 (HFE),所述含氟的醇盐化合物是通过使含氟的酮化合物(更具体地说,包含独立地为氟代烷基或全氟烷基的两个端基和居间的氧四氟亚乙基部分的含氟酮化合物,所述氧四氟亚乙基部分通过其中心碳原子与羰基键合,每个所述端基任选地含有至少一个链中杂原子)与无水碱金属氟化物(例如,氟化钾或氟化铯)或无水氟化银(优选在无水极性非质子溶剂中)反应制备的。可参见例如法国专利公布 No. 2, 287, 432 和德国专利公布 No. 1, 294, 949 中描述的制备方法,以及美国专利 No. 5, 750, 797 (Vitcak 等) 中详述的方法。

[0234] 可以从相应含氟的酰基氟化合物出发,在至少一种无水氟化物源(例如无水氟化钾)和至少一种无水极性非质子溶剂(例如,二甘醇二甲醚(即,二乙二醇二甲醚或双(2-甲氧基)乙基醚))存在的情况下,使至少一种含氟的酰基氟化合物与至少一种氟代或全氟代乙烯基醚(例如, $C_3F_7OCF=CF_2$) 化合,来制备含氟的酮化合物。如果需要的话,可以利用相转移催化剂。

[0235] 举例而言,可以按任意的顺序将含氟的酰基氟化合物、无水氟化物源(通常是催化量的)、溶剂和可任选的相转移催化剂(通常是催化量的)掺混在任何适当的反应器(例如,金属反应器;优选压力反应器)中,然后可以进行密封,并在自身压力下加热至期望的反应温度(例如约 75°C)。然后可以向反应器中加入至少为化学计量的量(最多超过化学

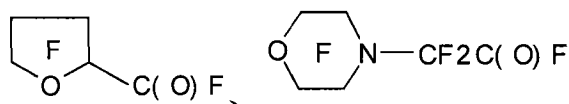
计量百分之百以上)的氟代和/或全氟代乙烯基醚(或者可以连续或分批加入),通常同时搅拌或搅动反应器内含物,优选伴有温度控制。

[0236] 氟代和/或全氟代乙烯基醚添加完成后,或者反应已进行到完成之后,可以对反应器进行冷却和排放,并通过任何适当的分离方法纯化内含物。例如,可以对所得到的反应混合物进行过滤(例如,用以去除氟化物源)、相分离(例如,用以去除溶剂和催化剂)、用清洗溶剂进行清洗(例如,用丙酮清洗以去除残留的溶剂和催化剂)、相分离(例如,用于去除清洗溶剂)以及使之经受旋转蒸发和/或蒸馏(例如,用以去除任何残留的挥发性物质和纯化所得到的含氟酮化合物产物)。

[0237] 通过在水氟化氢中的电化学氟化,或者通过使用元素氟的直接氟化,可以由例如相应的烃酰基氟或酰基氯(后者是市售的)或某些内酯、酐或二甲酯制备含氟的酰基氟化合物(用于制备含氟的酮化合物)。合适的含氟酰基氟化合物包括没有氢原子与邻接于羰基部分的碳原子键合的那些。这种含氟的酰基氟化合物的代表性例子包括

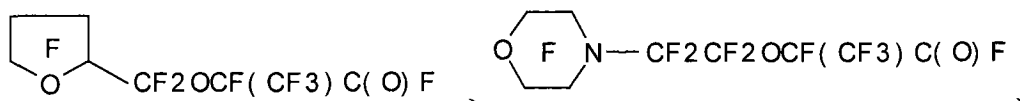
[0238] $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、

[0239]



[0240] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ 、

[0241]



[0242] 等、以及它们的混合物。从成本和可用性的观点来讲,全氟化的酰基氟通常是优选的。

[0243] 适用于实施本发明制备方法的氟代和全氟代乙烯基醚包括拥有全氟代乙烯基端基的那些。这种氟代和全氟代乙烯基醚起始化合物(除了氟代和全氟代乙烯基醚的醚氧之外)任选地可以还含有一个或多个链中杂原子,其可以通过使含氟的酰基氟化合物或含氟的酮化合物与六氟环氧丙烷(HFPO)反应,以形成中间的支链酰基氟加合物来制备。然后可以使该加合物与碱反应,以形成中间的羧酸盐,后者然后可以在高温下脱羧(任选地在存在惰性溶剂的情况下)。一些全氟代乙烯基醚(例如,诸如 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$)的全氟代乙烯基醚也是市售的(例如,可购自 Synquest 或 ApolloScientific, Ltd. (阿波罗科技有限公司))。

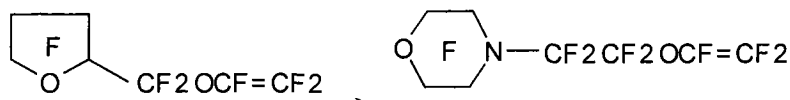
[0244] 适用于制备氢氟醚化合物的氟代和全氟代乙烯基醚的代表性例子包括 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

[0245] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

[0246] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

[0247] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

[0248]



[0249] 等、以及它们的混合物。优选的乙烯基醚包括 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$ 、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、以及它们的混合物。 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_4F_9OCF=CF_2$ 以及它们的混合物是更优选的。(如果需要的话,可以使用起始化合物的混合物,但一般来讲,混合物是次优选的,这是由于所得到的产物混合物可能需要纯化)。

[0250] 合适的无水氟化物源包括能够离解得到无水氟离子源的无水含氟化合物。这种化合物包括金属氟化物(例如氟化钾、氟化铷、氟化铯等,以及它们的混合物)、金属二氟化物、季铵氟化物、季磷氟化物等,裸约八 璺幕旌銜铯优选的无水氟化物源包括氟化钾、氟化铯以及它们的混合物;氟化钾是更优选的。

[0251] 合适的溶剂包括无水极性非质子溶剂,例如乙二醇醚溶剂(例如,甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等,以及它们的混合物)、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、乙腈等,以及它们的混合物。- 优选的溶剂包括甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺,以及它们的混合物;甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基甲酰胺以及它们的混合物是更优选的,并且二甘醇二甲醚是最优选的。

[0252] 合适的相转移催化剂包括季铵盐、季磷盐、冠醚、穴状配体等,以及它们的混合物。优选的盐抗衡离子包括市售的那些(例如氯化物),以及诸如单烷基硫酸盐、单烷基磺酸盐等,和它们的混合物。适用的冠醚包括 4'-氨基苄基-15-冠-5、1-氮杂-12-冠-5、1-氮杂-15-冠-5、1-氮杂-18-冠-5、双[(苯并-15-冠-5)-15-基甲基]庚二酸盐、二环己烷-18-冠-6、4'-甲酰基苯并-15-冠-5、2-(羟甲基)-15-冠-5、4'-硝基苯并-15-冠-5、聚[(二苯并-18-冠-6)-共甲醛]等,以及它们的混合物。适用的市售穴状配体包括 KRYPTOFIX 21、211、222 和 222b(可购自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇化学公司))。优选的催化剂是季铵盐,这是由于它们相对丰富且划算。适用的市售季铵盐包括甲基三烷基氯化铵 464(甲基三烷基(C_8-C_{10})氯化铵,可购自 Sigma-Aldrich Chemical Company(西格玛奥尔德里奇化学公司))。其它优选的相转移催化剂有 $(C_8H_{17})_3N^+CH_3^-OSO_3CH_3$, 它可以通过使三辛胺与硫酸二甲酯和 $(C_4H_9)_3N^+CH_3^-OSO_3CH_3$ 反应进行制备。如果利用相转移催化剂,则通常将其以构成反应混合物的约 0.001 摩尔%至约 5.0 摩尔%的浓度添加。

[0253] 在本发明的氢氟醚化合物的制备中,可以按任意的顺序将含氟的酮化合物、无水氟化物源(通常是超过化学计量的)、烷基化剂(通常是超过化学计量的)、溶剂和可任选的相转移催化剂(通常是催化量的)混合在任何适当的反应器(例如,金属反应器;优选压力反应器)中。然后可以密封反应器,并在自身压力下加热至期望的反应温度(例如约 30-50°C)一段应足以达到期望的转化水平(约 16-72 小时)的时间,通常同时搅拌或搅动反应器内含物,优选伴有温度控制。

[0254] 反应已进行到完成之后,可以对反应器进行冷却和排放,并通过任何适当的分离方法纯化内含物。例如,可以对所得到的反应混合物进行过滤(例如,用以去除氟化物源)、相分离(例如,用以去除溶剂和催化剂)、用清洗溶剂进行清洗(例如,用丙酮清洗以去除残留的溶剂和催化剂)、相分离(例如,用于去除清洗溶剂)以及使之经受旋转蒸发和/或蒸

馏（例如，用以去除任何残留的挥发性物质和纯化所得到的 HFE 产物）。

[0255] 作为另外一种选择，在反应器冷却之后，可以用氢氧化钾水溶液处理反应器内含物，接着经另外的加热期（例如，60℃ 下约 1-3 小时），使得与过量的烷基化剂发生反应并将其去除。然后可以如上所述纯化所得到的反应混合物，或者作为另外一种选择，可以使之经受蒸汽蒸馏，从所得到的馏出液中分离出所得到的含氟化合物下相，并通过例如分馏进一步纯化。

[0256] 用于制备本发明的氢氟醚化合物的合适（和优选）的无水氟化物源和相转移催化剂包括上述的那些。合适的含氟酮化合物包括

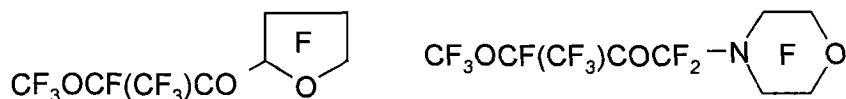
[0257] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_5$

[0258] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$

[0259] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$

[0260] $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{HCF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0261]



[0262] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_5$

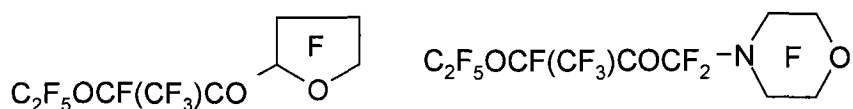
[0263] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$

[0264] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0265] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0266] $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$

[0267]



[0268] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_5$

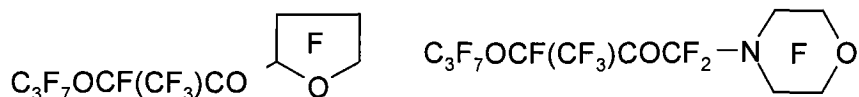
[0269] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$

[0270] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0271] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0272] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0273]



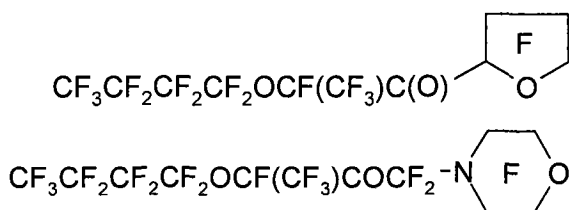
[0274] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$

[0275] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

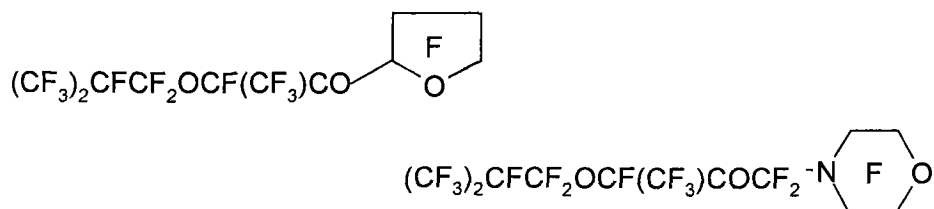
[0276] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$

[0277] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

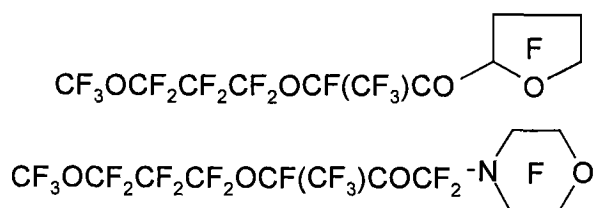
- [0278] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0279] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0280] $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
 [0281]



- [0282] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$
 [0283] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$
 [0284] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0285] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0286] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0287] $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_4\text{F}_9$
 [0288]



- [0289] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$
 [0290] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$
 [0291] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 [0292] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$
 [0293] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$
 [0294] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$
 [0295] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0296] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
 [0297] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$
 [0298] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$
 [0299]



- [0300] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$

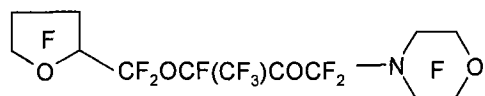
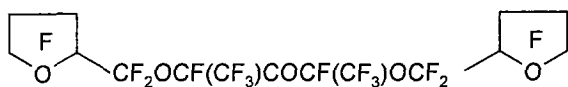
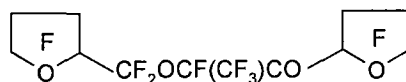
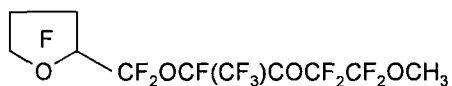
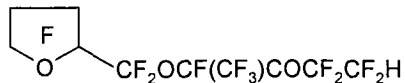
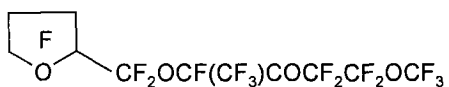
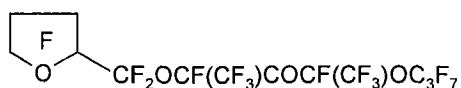
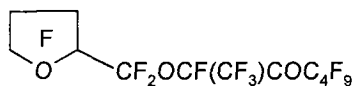
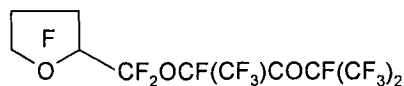
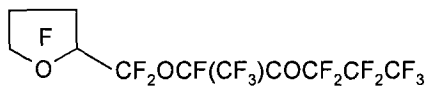
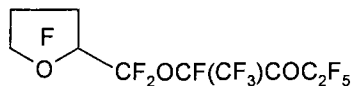
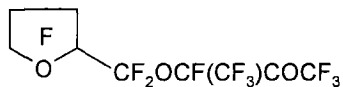
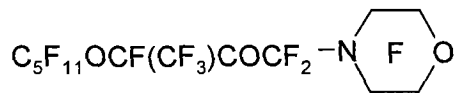
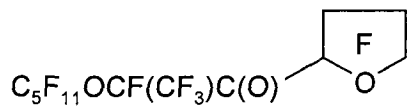
[0301] $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF_2CF_2CF_3$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF(CF_3)_2$

[0302] $C_5F_{11}OCF(CF_3)COC_4F_9$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF(CF_3)OC_3F_7$

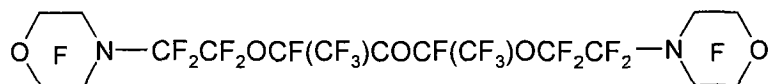
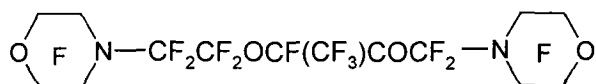
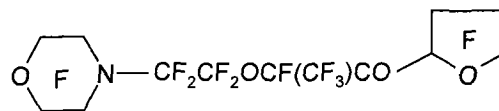
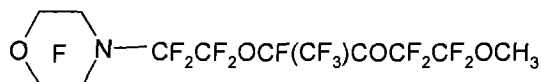
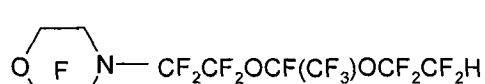
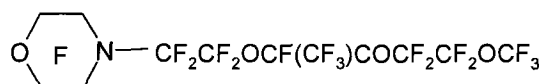
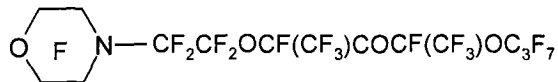
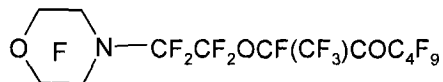
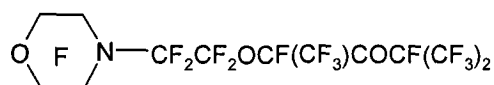
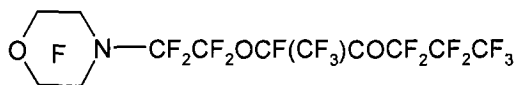
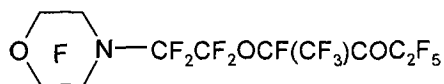
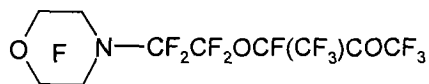
[0303] $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF_2CF_2OCF_3$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF_2CF_2H$

[0304] $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF_2CF_2OCH_3$ 、 $C_5F_{11}OCF(CF_3)COCF(CF_3)OC_4F_9$

[0305]



[0306]



[0307] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_2\text{F}_5$

[0308] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0309] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$

[0310] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$

[0311] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

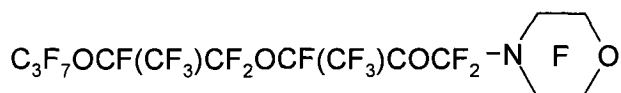
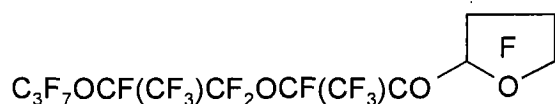
[0312] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

[0313] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0314] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0315] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0316]



[0317] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$

[0318] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$

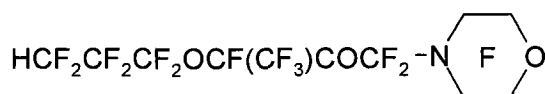
[0319] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0320] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

[0321] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0322] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0323]



[0324] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_3$

[0325] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0326] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)_2$

[0327] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_4\text{F}_9$

[0328] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

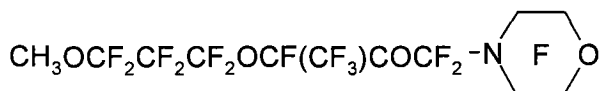
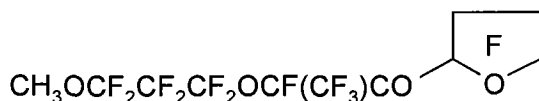
[0329] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

[0330] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{H}$

[0331] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0332] $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

[0333]



[0334] 等,以及它们的混合物。

[0335] 合适的烷基化剂包括硫酸二烷基酯(例如,硫酸二甲酯);卤化烷(例如,碘甲烷);对-甲苯磺酸烷基酯(例如,对甲苯磺酸甲酯);全氟烷磺酸烷基酯(例如,全氟甲烷磺酸甲酯);全氟烷磺酸氟代烷基酯(例如,全氟丁烷磺酸-2,2,2-三氟乙酯);双官能的烷基化剂包括二甲苯磺酸酯(例如,1,3-丙二醇二对甲苯磺酸酯)、二甲磺酸酯(例如,1,4-丁二醇二(甲磺酸酯)),以及二(全氟烷磺酸酯)(例如,1,3-丙二醇二(九氟丁磺酸酯))等等;以及它们的混合物。优选的烷基化剂包括硫酸二烷基酯及其混合物。

[0336] 合适(和优选)的极性非质子溶剂包括上述的那些,以及环醚,如二乙醚、乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚;羧酸酯,如甲酸甲酯、甲酸乙酯和乙酸甲酯;碳酸酯,如碳酸二

乙酯、碳酸丙二酯和碳酸乙二酯；烷基腈，如乙腈；烷基酰胺，如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮；烷基亚砷，如二甲基亚砷；烷基砷，如二甲基砷、四亚甲基砷和其它环丁砷；噁唑烷酮，如N-甲基-2-噁唑烷酮等等；以及它们的混合物。

[0337] 氢氟醚化合物的用途

[0338] 本发明的氢氟醚化合物（或包含所述氢氟醚化合物、由所述氢氟醚化合物组成或基本上由所述氢氟醚化合物组成的正常液体组合物）可用于各种应用当中。例如，所述化合物可用作诸如磁盘或电路板之类的电子制品的精密性或金属清洁用的溶剂；用作传热剂（例如，用于混合动力汽车的冷却，以及用于冷却或加热半导体工业中的集成电路工具，包括诸如干式蚀刻机、集成电路测试器、光刻曝光工具（步进器）、灰化器、化学气相沉积设备、自动测试设备（探测器）以及物理气相沉积设备（溅射反应器）之类的工具）；用作制造绝缘泡沫（例如聚氨酯、酚和热塑性泡沫）中的泡孔尺寸调节剂；用作文献保存材料用的和润滑剂用的载流体或溶剂；用作动力循环工作流体，例如用于热泵；用作朗肯循环发动机中的热回收流体；用作聚合反应的惰性介质；用作从诸如金属的抛光表面去除抛光研磨化合物的抛光研磨剂；用作除水的置换干燥剂，例如从珠宝或金属零件中除水；用作常规电路制造技术中的光阻显影剂，包括氯型显影剂；以及当与诸如1,1,1-三氯乙烷或三氯乙烯之类的氯代烃联用时作为光致抗蚀剂的剥离剂。

[0339] 所述氢氟醚化合物通常表现出高介电强度（例如大于约 10^8 欧姆-厘米），这可使它们极其适合于半导体工业中。表现出意外高的热稳定性的氢氟醚化合物可特别适用于高温应用，如在半导体行业和平板显示器面板制造中的热传递应用，而具有高于100℃的沸点以及良好低温粘度特性的氢氟醚化合物特别适用于需要在高温与低温散热器之间进行循环的应用。

[0340] 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。可以针对具体的用途选择上述的共溶剂以改变或增强组合物的特性，并且可以按使所得到的组合物优选不具有闪点的比例（共溶剂与氢氟醚）使用。如果需要的话，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（例如其它氢氟醚化合物）联合使用，从而形成“基本上由”本发明的氢氟醚化合物组成的组合物。

[0341] 可将少量的可任选的组分加入到所述化合物中，从而赋予针对特定用途的所需特性。适用的组合物可以包含常规的添加剂，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。

[0342] 所述氢氟醚化合物适合用作清洁和干燥应用的溶剂，例如美国专利No. 5, 125, 089 (Flynn 等人)、No. 3, 903, 012 (Brandreth)、No. 4, 169, 807 (Zuber) 和No. 5, 925, 611 (Flynn 等人) 中描述的那些。可以通过使有机和无机基底与包含至少一种本发明的HFE的组合物相接触的方式对它们进行清洗。可以除去大多数污染物，包括烃污染物、氟烃污染物、颗粒和水。

[0343] 在使用所述化合物来干燥制品（如电路板）表面或置换其上的水时，可以采用例如美国专利No. 5, 125, 978 (Flynn 等人) 中所描述的干燥或水置换方法。一般而言，这种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

醚化合物优选混以非离子氟代脂肪族表面活性试剂。将湿制品浸入到该液体组合中,并在其中搅动,被置换的水与液体组合物分离,并将所得的无水制品从液体组合物中取出。对所述方法以及可被处理的制品的进一步描述可见于所述的美国专利 5,125,978。

[0344] 在使用本发明的化合物进行蒸汽相焊接时,可采用例如美国专利 No. 5,104,034(Hansen) 中所描述的方法。简而言之,这种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主体中以熔化焊料。在这种方法的实施中,在槽罐中将氢氟醚组合物的液池加热至沸,从而在沸腾液体与冷凝装置之间的空间中形成饱和蒸汽,将待焊接的工件浸入到蒸汽中,由此使蒸汽在工件表面上冷凝,从而使焊料熔化和回流,然后将焊接的工件从包含蒸汽的空间中取出。

[0345] 在制备塑性泡沫(如聚氨酯泡沫)中使用本发明的化合物作为泡孔尺寸调节剂时,可采用例如美国专利 No. 5,210,106(Dams 等人)和 No. 5,539,008(Dams 等人)中所描述的操作反应物和反应条件。一种上述的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的前体的存在下蒸发混合发泡剂,所述发泡剂混合物包含至少一种本发明的氢氟醚化合物。

[0346] 在使用本发明的化合物作为传热剂时,可采用例如美国再颁发专利 No. 37,119 E(Sherwood) 和美国专利 No. 6,374,907 B1(Tousignant 等人)中所描述的方法。在这种方法的实施中,通过使用包含至少一种本发明的氢氟醚化合物的传热剂,在热源(例如硅晶片或平板显示器部件)与散热器之间传递热。与用作传热剂的一些 HFE 不同,本发明的 HFE 不是具有大范围全异分子量的组分的混合物。相反,所述 HFE 一般是单分散的(也就是说,具有单一的分子量)。这意味着它们的物理特性随时间保持相对的恒定,从而避免了显著的热传递性能劣化。此外,本发明的 HFE 通常表现出较宽的流动范围、该范围内的适用粘度以及在最终使用温度下相对高的热稳定性,这使它们极其适合用作传热流体。

[0347] 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为沉积溶剂时,可以采用例如美国专利 No. 5,925,611(Flynn 等人)和 No. 6,080,448(Leiner 等人)中描述的方法。用于在基底(例如,磁记录介质或纤维素基材料)上沉积涂层的这种方法包括在所述基底的至少一个表面的至少一部分上施加组合物,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)至少一种可溶解或分散在所述溶剂组合物中的涂层材料。可以通过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、脱模剂、无机氧化物、文献保存材料(例如用于纸脱酸的碱性材料)等,以及它们的组合。优选的材料包括全氟聚醚、烃和有机硅润滑剂;四氟乙烯的非晶态共聚物;聚四氟乙烯;文献保存材料;以及它们的组合。最优选的是,所述材料为全氟聚醚润滑剂或文献保存材料。

[0348] 在切割或研磨加工操作中使用本发明的氢氟醚化合物时,可采用例如美国专利 No. 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这种方法包括将工作流体施加到金属、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。所述工作流体可以还包含一种或多种常规的添加剂(例如腐蚀抑制剂、抗氧化剂、消泡剂、染料、杀菌剂、防冻剂、金属减活化剂、共溶剂等,以及它们的混合物)。

[0349] 在使用本发明的氢氟醚化合物为聚合反应介质或链转移剂时,可采用例

如第 40576 号“Research Disclosures”的第 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。这种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。

[0350] 实例

[0351] 通过以下的实例进一步说明本发明的目标和优点,但在这些实例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应被理解为对本发明的不当限制。这些实例仅仅是说明性的,并非意图限制所附权利要求书的范围。

[0352] 除另指出外,实例及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等均按重量计。除另指出外,所使用的溶剂及其它试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇化学公司)。

[0353] 在以下实例中,由于在分子中存在两个(或更多个)光学中心,因此得到非对映体的混合物。这些非对映体具有彼此非常相近的沸点,因此无法通过蒸馏分离非对映体。然而在某些情况下,这种非对映体通过气相色谱法容易地分离。

[0354] 测试方法

[0355] 核磁共振(NMR)

[0356] 在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换 NMR 光度计(可得自 Varian NMR Instruments, Palo Alto, CA(加利福尼亚州帕洛阿尔托的瓦里安 NMR 仪器公司))上操作 ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱。

[0357] 气相色谱/质谱(GCMS)

[0358] 在例如 Finnigan TSQ7000 质谱仪(可得自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA(马萨诸塞州沃尔瑟姆的热电子公司))上操作 GCMS 样品。

[0359] 气相色谱(GC)

[0360] 在得自 Agilent Technologies, Palo Alto, CA(加利福尼亚州帕洛阿尔托的安捷伦技术公司)的惠普 6890 系列气相色谱仪上操作 GC 样品。

[0361] 红外光谱(IR)

[0362] 在 THERMO-NICOLET, Avatar 370 傅立叶变换红外(FTIR)光度计(可得自 Thermo Electron Corporation, Waltham, MA(马萨诸塞州沃尔瑟姆市的热电子公司))上操作 IR 光谱。

[0363] 缩写表

[0364]

缩写或商业名称	说明
b. p.	沸点,除另指明外均在环境压力下进行测定

[0365] 材料

[0366] 全氟吗啉基乙酰氟:在基本上是如美国专利 No. 2,713,593(Brice 等人)以及“Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds”(R. E. Banks, 有机氟化合物的制备、性质和工业应用,第 19-43 页, Halsted 出版社,纽约,1982 年)中所描述类型的 Simons ECF 槽中通过吗啉基乙酸甲酯的电化学氟化

(ECF) 制备。

[0367] 氟化钾:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。经喷雾干燥储存在 125℃ 的烘箱中,在即将使用前用研钵和研杵进行研磨。

[0368] 无水二甘醇二甲醚(无水二乙二醇二甲醚):购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0369] 甲基硫酸甲基三丁基铵:通过硫酸二甲酯与三丁胺的反应制备;二甘醇二甲醚中的 48.6% 溶液。

[0370] 硫酸二乙酯:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0371] 全氟丁酰氟:通过异丁酸酐的电化学氟化制备全氟丁酰氟 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 。通过两次单独的分馏进一步纯化来自槽中的气态产物,从而得到 98.5% 的全氟正丁酰氟。该材料不经进一步纯化而用于后续的反应中。

[0372] 甲基三烷基氯化铵TM464 相转移催化剂(甲基三烷基 ($\text{C}_8\text{--C}_{10}$) 氯化铵,无水二甘醇二甲醚中的 49 百分比(%) 溶液):购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。通常使用含有甲基三烷基氯化铵TM464 的二甘醇二甲醚溶液,通过分馏纯化去除异丙醇。

[0373] 六氟丙烯(HFP):购自 Dyneon, St. Paul, MN(明尼苏达州圣保罗的泰良)。

[0374] 硫酸二乙酯:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0375] 硫酸二丙酯:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0376] 氢氧化钾:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0377] 硫酸镁:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0378] 1,2-二甲氧基乙烷:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0379] 硫酸二正丙酯:购自 TCI America, Portland, OR(俄勒冈州波特兰的 TCI 美洲公司)。

[0380] 1,3-丙二醇二对甲苯磺酸酯:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

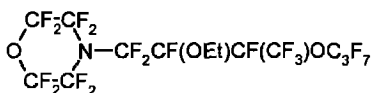
[0381] 甲基琥珀酸二甲酯:购自 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO(密苏里州圣路易斯的西格玛奥尔德里奇公司)。

[0382] NovecTM HFE-7100 流体(氢氟醚):购自 3M Company, St. Paul, MN(明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)。

[0383] 实例 1:

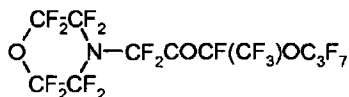
[0384] 制备

[0385]



[0386] a- 制备中间酮：

[0387]



[0388] 将全氟吗啉基乙酰氟 (94.6 克, 65% 纯度, 0.19 摩尔)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (50 克, 0.19 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (75 克)、氟化钾 (2.2 克, 0.04 摩尔, 保存在 125°C 烘箱中, 在即将使用前用研钵和研杵进行研磨) 和相转移催化剂甲基硫酸甲基三丁基铵 (1.2 克, 二甘醇二甲醚中的 48% 溶液) 混合到 600mL 的帕尔 (Parr) 反应容器中。将容器密封, 加热到 82°C , 并在该温度下保持 16 小时。冷却, 然后对容器进行排放, 过滤氟化钾固体, 并使所得到的两相反应混合物相分离。通过蒸馏 (b. p. = $145-146^\circ\text{C}$) 将所得到的酮纯化至 92% 的纯度。IR 光谱显示出 1790.4cm^{-1} 处的 CO 吸收。

[0389] b- 由中间酮制备乙基醚：

[0390] 将来自以上的中间酮 (21.3 克, 0.036 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (100 克)、氟化钾 (4.2 克, 0.072 摩尔)、甲基硫酸甲基三丁基铵 (5.4 克) 和硫酸二乙酯 (11.0 克, 0.072 摩尔) 混合到 500mL 烧瓶中, 并边搅拌边加热至 52°C 达 16 小时。在此时间结束时加入氢氧化钾 (4.7 克, 溶于 75 克水), 使用 Dean Stark 分水器对所得到的混合物进行共沸蒸馏, 在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。蒸馏所得到的产物 (b. p. = 205°C , 纯度 92%)。其结构由 IR 和 GCMS 证实。

[0391] 实例 2：

[0392] 制备 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0393] a- 制备中间酮 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ ：

[0394] 将 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (75 克, 0.19 摩尔, 基本按下面的实例 6a 制备, 接下来基本上如下面实例 5 中所述与六氟环氧丙烷 (HFPO) 反应)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (50 克, 0.19 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (75 克)、氟化钾 (2.2 克, 0.04 摩尔) 和相转移催化剂甲基硫酸甲基三丁基铵 (6.6 克) 混合到 600mL 的帕尔反应容器中, 将容器密封并加热至 75°C 达 16 小时。冷却, 然后对容器进行排放, 过滤氟化钾固体, 并使所得到的两相反应溶液相分离。通过蒸馏纯化所得到的酮 (b. p. = $120-140^\circ\text{C}$, 至 88% 纯度)。IR 光谱显示出 1783.6cm^{-1} 处的 CO 吸收。

[0395] b- 由中间酮制备乙基醚：

[0396] 将来自以上的中间酮 (62.2 克, 0.094 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (150mL)、氟化钾 (10.9 克, 0.19 摩尔)、甲基硫酸甲基三丁基铵 (8.5 克) 和硫酸二乙酯 (28.9 克, 0.19 摩尔) 混合到 500mL 烧瓶中, 并边搅拌边加热至 52°C 达 16 小时。在此时间结束时加入氢氧化钾 (12.4 克, 溶于 75 克水), 将所得到的混合物加热至 65°C 达约 45 分钟, 然后使用 Dean Stark 分水器进行共沸蒸馏, 在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。这形成 60.9 克 GC 纯度 70.9% 的两种非对映体, 基于此 GC 数据的收率为 71%。将所得到的产物蒸馏

(b. p. = 204℃) 成约 93% 纯度的非对映体混合物。产物的结构由 IR 和 GCMS 证实。

[0397] 实例 3:

[0398] 制备 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0399] 将酮 $\text{CF}_3\text{OC}_3\text{F}_6\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ (24.8 克, 0.037 摩尔, 基本按上面的实例 2 制备)、无水二甘醇二甲醚 (75mL)、氟化钾 (4.3 克, 0.075 摩尔)、甲基硫酸甲基三丁基铵 (6.5 克) 和硫酸二甲酯 (10.4 克, 0.082 摩尔) 混合到 500mL 烧瓶中, 边搅拌边加热至 32℃ 达 16 小时。在此时间结束时加入氢氧化钾 (5.4 克, 溶于 75 克水), 将混合物加热至 65℃ 达约 45 分钟, 然后使用 Dean Stark 分水器进行共沸蒸馏, 在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。将所得到的产物蒸馏 (b. p. = 196℃) 成纯度约 95% 的非对映体混合物。产物的结构由 IR 和 GCMS 证实。

[0400] 实例 4:

[0401] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{F}_7$

[0402] a- 制备中间酮 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_3\text{F}_7$:

[0403] 将正 $\text{-C}_3\text{F}_7\text{COF}$ (56.1 克, 0.26 摩尔)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (69.1 克, 0.26 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (75 克)、氟化钾 (3.0 克, 0.05 摩尔) 和相转移催化剂甲基硫酸甲基三丁基铵 (1.7 克) 混合到 600mL 的帕尔 (Parr) 反应容器中。将容器密封, 并加热至 75℃ 达 16 小时。冷却, 然后对容器进行排放, 过滤氟化钾固体, 并使所得到的两相反应溶液相分离。通过蒸馏低沸点杂质将所得到的产物酮纯化至 95% 的纯度。IR 光谱显示出 1784.7cm^{-1} 处的 CO 吸收。

[0404] b- 由中间酮制备丙基醚:

[0405] 将中间酮 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COC}_3\text{F}_7$ (35 克, 0.074 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (150mL)、氟化钾 (8.4 克, 0.15 摩尔)、甲基硫酸甲基三丁基铵 (5.4 克) 和硫酸二丙酯 (26.4 克, 0.15 摩尔) 混合到 500mL 烧瓶中, 并边搅拌边加热至 52℃ 达 16 小时。在此时间结束时加入氢氧化钾 (9.6 克, 溶于 100 克水), 将所得到的混合物加热至 65℃ 达约 45 分钟, 然后使用 DeanStark 分水器进行共沸蒸馏, 在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。将所得到的产物蒸馏 (b. p. = 173-175℃) 成约 96 纯度的非对映体混合物。产物的结构由 IR 和 GCMS 证实。

[0406] 实例 5:

[0407] 制备 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6- 十二氟 -2- 全氟丁氧基 -3- 乙氧基己烷 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0408] a- 制备 1,1,1,2- 四氟 -2- 全氟丁氧基丙酰氟 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$

[0409] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (6.0 克, 0.10 摩尔) 和无水二甘醇二甲醚 (100 克)。密封该反应器并用干冰 - 丙酮浴进行冷却, 填入全氟丁酰氟 (345 克, 1.57 摩尔) 并且边搅拌边暖至 -7℃。在 25 小时的时间内稳步添加六氟环氧丙烷 (308.7 克, 1.86 摩尔), 将温度保持在 -7℃ 至 -20℃ 之间。使所得到的混合物暖至室温并通至大气压力, 分离所得到的两相混合物。分析所得到的含氟化合物下相, 发现在通过添加甲醇转化成甲基酯后, 其含有 76% 的产物酰基氟。使用 10 穿孔板内波纹管柱纯化粗 1,1,1,2- 四氟 -2- 全氟丁氧基丙酰氟, 从而得到 320 克 98.7% 纯度的产物。

[0410] b- 制备全氟丁基三氟乙氧基醚 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

[0411] 给具有温度计插池的 500mL 圆底单颈烧瓶装配磁力搅拌器、加热套、用于烧瓶和柱顶部温度的热电偶温度读出装置、带有液相头分流器的 10 穿孔板镀银真空夹套蒸馏柱、水冷冷凝器和氮鼓泡器。在烧瓶中填入碳酸钠 (47 克, 0.44 摩尔, 在 125℃ 烘箱中保存) 和无水二甘醇二甲醚 (207 克)。通过蒸馏 95 克二甘醇二甲醚来干燥此系统, 采用 7-1 的回流比和 158℃ 的最终柱顶温。将烧瓶冷却到环境条件下, 向烧瓶中填入 1,1,1,2- 四氟-2- 全氟丁氧基丙酰氟 (96.9 克, 0.25 摩尔)。缓慢加热烧瓶, 收集所得的馏出液直到柱顶温为 150℃。通过 GC 确定, 蒸馏的 73.9 克粗材料含有 88.7% 的所需全氟丁基三氟乙氧基醚。

[0412] c- 在一个反应容器中制备 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6- 十二氟-2- 全氟丁氧基-3- 乙氧基己烷

[0413] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (5.0 克, 0.086 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (100 克)、甲基硫酸三丁基甲基铵 (11.0 克, 0.017 摩尔) 和全氟丁基三氟乙氧基醚 (73.9 克, 0.207 摩尔)。密封该反应器, 用干冰-丙酮浴进行冷却, 并填入全氟丁酰氯 (81.0 克, 0.367 摩尔)。然后将反应器加热到 85℃, 并在搅拌下保持 24 小时。用干冰-丙酮浴将反应器冷却到低于 0℃, 对其进行排放, 停止对其进行的搅拌, 打开, 然后立即填入喷雾干燥的氟化钾 (26.0 克, 0.45 摩尔, 保存在 125℃ 烘箱中, 在即将使用前用研钵和研杵进行研磨) 和硫酸二乙酯 (78.0 克, 0.51 摩尔)。然后密封反应器, 边搅拌边加热到 52℃, 并保持 24 小时。向反应器中添加水 (50 克) 和 45% 的 KOH (80 克, 0.64 摩尔), 使用的是含有这些料的 150mL 圆筒装料弹瓶, 并用氮加压至 6.8 大气压 (100 磅/平方英寸) 以方便传递。将反应器加热到 65℃ 并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物, 并用等重量的水清洗一次, 从而得到 153.4 克产物, 通过 GC 分析确定纯度为 69.4%。通过在大气压力下使用同心管柱进行分馏实现了至 99.8% 的纯化。产物的结构由 GCMS 和 ^{19}F NMR 证实。

[0414] 实例 6:

[0415] 制备 3- 乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5- 九氟-2- 九氟丁氧基-5- 三氟甲氧基戊烷
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

[0416] a- 制备 3- 三氟甲氧基四氟丙酰氟 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$:

[0417] 通过甲基-3- 甲氧基-2,2,3,3- 四氟丙酸酯 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的电化学氟化制备 3- 三氟甲氧基四氟丙酰氟。通过分馏进一步纯化来自槽中的气态产物, 从而得到基本上 100% 纯度的 3- 三氟甲氧基四氟丙酰氟。该材料不经进一步纯化而用于后续的反应中。本文中使用的术语“3- 三氟甲氧基四氟丙酰氟”指的是这种材料。

[0418] b- 制备乙基醚产物:

[0419] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (4.7 克, 0.081 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (228 克)、甲基硫酸三丁基甲基铵 (10.5 克, 0.016 摩尔)、氟化铯 (0.6 克, 0.004 摩尔) 和全氟丁氧基三氟乙氧基醚 (基本上如实例 5 中所述制备, 130.6 克, 0.333 摩尔)。密封该反应器, 用干冰-丙酮浴进行冷却, 填入 3- 三氟甲氧基四氟丙酰氟 (97.4 克, 0.42 摩尔), 加热到 87℃ 并在搅拌下保持 27 小时。用干冰-丙酮浴将反应器冷却到低于 0℃, 对其进行排放, 停止对其进行的搅拌, 打开, 然后立即填入喷雾干燥的氟化钾 (24.8 克, 0.43 摩尔) 和硫酸二乙酯 (89.2 克, 0.580 摩尔)。密封该反应器, 边搅拌边加热到 52℃ 并保持 65 小时。向反应器中添加水 (50 克) 和 45% 的 KOH (80 克, 0.64

摩尔),使用的是 150mL 圆筒装料弹瓶。将反应器加热到 65℃并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物,并用等重量的水清洗两次,从而得到 227.3 克产物,通过 GC 分析确定纯度为 75.2%。通过在大气压力下使用同心管柱进行分馏实现了至 99.8%的纯化。产物的结构由 GCMS 和 ^{19}F NMR 证实。

[0420] 实例 7:

[0421] 制备 3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(1,1,2,2,3,3-六氟-3-三氟甲氧丙氧基)己烷 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0422] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (4.4 克, 0.076 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (208 克)、甲基硫酸三丁基甲基铵 (10 克, 0.016 摩尔) 和 3-三氟甲氧基-1,1,2,2,3,3-六氟丙基三氟乙烯基醚 (118.9 克, 0.33 摩尔)。密封该反应器,用干冰-丙酮浴进行冷却,填入全氟丁酰氟 (87.7 克, 0.40 摩尔),加热到 87℃并在搅拌下保持 40 小时。将反应器冷却到环境条件下,对其进行排放,停止对其进行的搅拌,打开,然后立即填入喷雾干燥的氟化钾 (23.6 克, 0.406 摩尔) 和硫酸二乙酯 (84.9 克, 0.551 摩尔)。密封该反应器,边搅拌边加热到 52℃并保持 20 小时。向反应器中添加水 (50 克) 和 45% 的 KOH (80 克, 0.64 摩尔),使用的是 150mL 圆筒装料弹瓶。将反应器加热到 65℃并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物,并用等重量的水清洗一次,从而得到 183 克产物,通过 GC 分析确定纯度为 72.1%。通过在大气压力下使用同心管柱进行分馏实现了至大于 99%的纯化。产物的结构由 GCMS 和 ^{19}F NMR 证实。

[0423] 实例 8:

[0424] 制备 2-[(2-乙氧基-1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-三氟甲基-丁氧基)-二氟-甲基]-2,3,3,4,4,5,5-七氟四氢呋喃

[0425] $c-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0426] a-制备全氟四氢-2-糠酰氟 $c-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})\text{COF}$:

[0427] 通过 2-糠酰氟的电化学氟化制备全氟四氢-2-糠酰氟。通过分馏进一步纯化来自槽的气态产物,从而得到 95%的全氟四氢-2-糠酰氟。该材料不经进一步纯化便用于后续反应中。本文中所使用的术语“全氟四氢-2-糠酰氟”指的是这种材料。

[0428] b-制备全氟丙酰氟 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$:

[0429] 通过丙酸酐的电化学氟化制备全氟丙酰氟。通过分馏进一步纯化来自槽的气态产物,从而得到基本上 100%纯的全氟丙酰氟。该材料不经进一步纯化便用于后续反应中。本文中所使用的术语“全氟丙酰氟”指的是这种材料。

[0430] c-制备 2-[二氟-(2,3,3,4,4,5,5-七氟四氢呋喃-2-基)-甲氧基]-2,3,3,3-四氟-丙酰氟 $c-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$:

[0431] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (6.3 克, 0.11 摩尔)、氟化铯 (1.0 克, 0.007 摩尔) 和无水二甘醇二甲醚 (52.5 克)。密封该反应器并用干冰-丙酮浴进行冷却,填入全氟四氢-2-糠酰氟 (158.6 克, 0.62 摩尔) 并在搅拌下保持在 -20℃。在 8 小时的时间内稳步添加六氟环氧丙烷 (106 克, 0.64 摩尔),将温度保持在 0℃和 -20℃之间。使所得到的混合物暖至室温,通过单板蒸馏采收到 259 克 80.4%的所需材料。

[0432] d-制备 2-(全氟四氢糠基)三氟乙烯基醚 $c-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$:

[0433] 给具有温度计插池的 1L 圆底单颈烧瓶装配磁力搅拌器、加热套、用于烧瓶和柱顶部温度的热电偶温度读出装置、具有液相头分流器的 10 穿孔板镀银真空夹套蒸馏柱、水冷冷凝器和氮鼓泡器。向烧瓶中填入碳酸钠 (107 克, 1.01 摩尔, 在 125°C 烘箱中保存) 和无水二甘醇二甲醚 (500 克)。通过蒸馏 250 克二甘醇二甲醚来干燥此系统, 采用 7-1 的回流比。将烧瓶冷却到环境条件下, 向烧瓶中填入 2-[二氟-(2,3,3,4,4,5,5-七氟四氢呋喃-2-基)-甲氧基]-2,3,3,3-四氟-丙酰氟 (259 克, 0.485 摩尔)。缓慢加热烧瓶, 同时收集馏出液直到柱顶温为 150°C。通过 GC 确定, 所得到的 173.2 克粗产物含有 77.0% 的所需产物。

[0434] e- 制备乙基醚产物:

[0435] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (4.8 克, 0.083 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (225 克)、甲基硫酸三丁基甲基铵 (10.8 克, 0.017 摩尔) 和 2-全氟四氢糠基三氟乙烯基醚 (148.8 克, 0.33 摩尔)。密封该反应器, 用干冰-丙酮浴进行冷却, 填入全氟丙酰氟 (80.5 克, 0.485 摩尔), 加热到 87°C 并在搅拌下保持 23 小时。将反应器冷却到环境条件下, 对其进行排放, 停止对其进行的搅拌, 打开, 然后立即填入喷雾干燥的氟化钾 (29.1 克, 0.500 摩尔) 和硫酸二乙酯 (98.8 克, 0.641 摩尔)。密封该反应器, 边搅拌边加热到 52°C 并保持 65 小时。向反应器中添加水 (50 克) 和 45% 的 KOH (80 克, 0.64 摩尔), 使用的是 150mL 圆筒装料弹瓶。将反应器加热到 65°C 并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物, 并用等重量的水清洗一次, 从而得到 209.7 克粗产物, 通过 GC 分析确定纯度为 77.9%。通过使用同心管柱进行大气下的分馏实现了至 99.0% 的纯化。产物的结构由 GCMS 和 ^{19}F NMR 的证实。

[0436] 实例 9:

[0437] 制备 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-全氟丁氧基-3-丙氧基戊烷
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0438] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (3.3 克, 0.057 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (142 克)、甲基硫酸三丁基甲基铵 (7.4 克, 0.012 摩尔) 和全氟丁基三氟乙烯基醚 (92 克, 0.234 摩尔)。密封该反应器, 用干冰-丙酮浴进行冷却, 填入全氟丙酰氟 (49.0 克, 0.30 摩尔), 加热到 87°C 并在搅拌下保持 50 小时。用干冰-丙酮浴将反应器冷却到低于 -30°C, 对其进行排放, 停止对其进行的搅拌, 打开, 然后立即填入喷雾干燥的氟化钾 (17.4 克, 0.299 摩尔) 和硫酸二丙酯 (74.1 克, 0.41 摩尔)。密封该反应器, 边搅拌边加热到 52°C 并保持 48 小时。向反应器中添加水 (50 克) 和 45% 的 KOH (80 克, 0.64 摩尔), 使用的是 150mL 圆筒装料弹瓶。将反应器加热到 65°C 并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物, 并用等重量的水清洗一次, 从而得到 123.7 克粗产物, 通过 GC 分析确定纯度为 70%。通过使用同心管柱进行大气下的分馏实现了至 96% 的纯化。产物的结构由 GCMS 和 ^{19}F NMR 证实。

[0439] 实例 10:

[0440] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{F}_5$:

[0441] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾 (10.0 克, 0.17 摩尔)、无水二甘醇二甲醚 (129 克) 和甲基三烷基氯化铵™ 464 相转移催化剂 (2.2 克)。密封该反应器, 用干冰-丙酮浴进行冷却, 排空, 填入全氟丙酰氟 (70.0 克, 0.42 摩

尔)和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (170 克,0.39 摩尔)。将反应器加热到 85℃,在搅拌下保持 16 小时,并冷却到室温。所得到的含中间酮的反应混合物(基于起始乙烯基醚为 0.39 摩尔)不经进一步纯化便使用,在 3L 烧瓶中与附加量的无水二甘醇二甲醚(1000 克)、氟化钾(35.7 克,0.62 摩尔)、催化剂(28 克,二甘醇二甲醚中的 56%溶液)和硫酸二乙酯(121.2 克,0.79 摩尔)混合。边搅拌边将烧瓶加热到 52℃达 16 小时。在此时间结束时,添加氢氧化钾(52 克,溶于 300 克水),将所得到的混合物加热至 65℃,然后使用 Dean Stark 分水器进行共沸蒸馏,在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。将所得到的产物蒸馏(b. p. = 189–191℃)成纯度为 92%。产物结构由 IR 和 GCMS 证实。

[0442] 实例 11:

[0443] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{F}_9$

[0444] 通过 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的电化学氟化制备全氟戊酰氟 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}(\text{O})\text{F}$ 。通过分馏纯化来自槽的酰基氟,从而得到 91.4%的全氟戊酰氟。该材料不经进一步纯化便用于后续反应中。本文中所使用的术语“全氟戊酰氟”指的是这种材料。

[0445] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾(8.4 克,0.14 摩尔)、无水二甘醇二甲醚(128 克)和甲基三烷基氯化铵™ 464 相转移催化剂(2.2 克)。密封该反应器,用干冰-丙酮浴进行冷却,排空,填入全氟戊酰氟(130.0 克,0.49 摩尔)和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (125.0 克,0.47 摩尔)。然后将反应器加热到 85℃,在搅拌下保持 20 小时。用干冰-丙酮浴将该反应器冷却到低于 0℃并进行排放。将反应器内含物加入到配备有机械搅拌器、加热套、温度探头和水冷凝器的清洁、干燥的 2L 圆底烧瓶中。向所述烧瓶中填入喷雾干燥的氟化钾(16.0 克,0.28 摩尔)、硫酸二乙酯(61.0 克,0.40 摩尔)、无水二甘醇二甲醚(48 克)和催化剂(2.5 克)。搅拌烧瓶的内含物,加热到 52℃并保持 20 小时。将烧瓶冷却到环境温度下,加入水(35 克)和 45%的 KOH(75 克,0.60 摩尔)。将烧瓶加热到 65℃并保持 4 小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物,用等重量的水清洗一次,分馏得到 91.0 克纯度为 99.3%的产物 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{F}_9$ 。该产物的沸点为 178℃,其结构由 GCMS 证实。在 -50℃下产物的粘度为 $7.3 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ (73 厘沱)(使用 Cannon-Fenske 粘度计和 Wescan 221 型粘度计时器测量)。

[0446] 实例 12:

[0447] 制备 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

[0448] 向清洁、干燥的 600mL 不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾(7.5 克,0.13 摩尔)和无水二甘醇二甲醚(105 克)。密封该反应器,用干冰-丙酮浴进行冷却,排空并填入全氟丙酰氟(191.0 克,1.15 摩尔)。将反应器加热至 -15℃,在 1.25 小时的时间内加入六氟环氧丙烷(109 克,0.66 摩尔),保持温度低于 0℃。再另外将反应器在 -10℃下保持 30 分钟,然后随着温度缓慢升至 40℃,通过甲醇洗涤器排放过量的全氟丙酰氟。将反应器冷却至 5℃,打开,填入 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ (220 克,0.83 摩尔)、无水二甘醇二甲醚(12 克)和甲基三烷基氯化铵™ 相转移催化剂(4.5 克)。然后将反应器加热到 85℃并在搅拌下保持 22 小时。将反应器冷却到室温并进行排放。将反应器内含物加入到配备有机械搅拌器、加热套、温度探头和水冷凝器的清洁干燥的两升圆底烧瓶中。向所述烧瓶中填入喷雾干燥的氟化钾(58.7 克,1.01 摩尔)、硫酸二乙酯(172.0 克,1.11 摩尔)、无水二甘醇二甲醚(100 克)和催化剂(5.8 克)。搅拌烧瓶的内含物,加热到 52℃并保持 112 小时。将烧瓶冷却

到环境温度下,加入水(262克)和45%的KOH(210克,1.68摩尔)。将烧瓶加热到65℃并保持4小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物,用等重量的水清洗一次,得到441.1克产物,通过GC分析确定纯度为35.1%。基于此GC分析以及六氟环氧丙烷限量试剂的产物收率为36.6%。分馏产物得到52.3克纯度为99.7%的产物 $C_3F_7OCF(CF_3)CF(OC_2H_5)CF(CF_3)OC_3F_7$ 。该产物的沸点为190℃,其结构由GCMS证实。在-50℃下该产物的粘度为 $12.0 \times 10^{-5} m^2/s$ (120厘沓)(使用Cannon-Fenske粘度计和Wescan 221型粘度计时器测量)。

[0449] 实例13

[0450] 制备 $CF_3OC_2F_6CF(CF_3)CF(OC_2H_5)C_2F_4OCF_3$:

[0451] 通过 $CH_3OCF_2CF_2C(O)OCH_3$ 的电化学氟化制备四氟-3-三氟甲氧基丙酰氟 $CF_3OC_2F_4C(O)F$ 。通过分馏纯化来自槽的酰基氟,从而得到85.0%的四氟-3-三氟甲氧基丙酰氟。该材料不经进一步纯化使用于后续反应中。本文中所使用的术语“四氟-3-三氟甲氧基丙酰氟”指的是这种材料。

[0452] 向清洁、干燥的600mL不锈钢帕尔压力反应器中填入喷雾干燥的氟化钾(12.0克,0.20摩尔)、无水二甘醇二甲醚(130克)和甲基三烷基氯化铵TM464相转移催化剂(4.7克)。密封该反应器,用干冰-丙酮浴进行冷却,排空并填入 $CF_3OC_2F_4C(O)F$ (110克,0.47摩尔)和 $CF_3OC_3F_6OCF=CF_2$ (130.0克,93%纯度,0.39摩尔)。然后将反应器加热到85℃,在搅拌下保持29小时。将该反应器冷却到室温并进行排放。将反应器内含物加入到配备有机械搅拌器、加热套、温度探头和水冷凝器的清洁、干燥的两升圆底烧瓶中。向所述烧瓶中填入喷雾干燥的氟化钾(34.4克,0.59摩尔)、硫酸二乙酯(100.7克,0.65摩尔)、无水二甘醇二甲醚(105克)和催化剂(6.4克)。搅拌烧瓶的内含物,加热到52℃并保持40小时。将烧瓶冷却到环境温度下,加入水(150克)和45%的KOH(120克,0.96摩尔)。将烧瓶加热到65℃并保持4小时以中和过量的硫酸二乙酯。通过蒸汽蒸馏分离出所得到的粗产物,用等重量的水清洗一次,得到230.0克产物,通过GC分析确定纯度为65.3%。分馏该产物得到136.0克纯度为99.5%的产物 $CF_3OC_3F_6CF(CF_3)CF(OC_2H_5)C_2F_4OCF_3$ 。该产物的沸点为181℃,其结构由GCMS证实。在-50℃下产物的粘度为 $3.4 \times 10^{-5} m^2/s$ (34厘沓)(使用Cannon-Fenske粘度计和Wescan 221型粘度计时器测量)。

[0453] 比较例A

[0454] 制备 $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)CF(CF_3)_2$

[0455] 在2L的烧瓶中掺混含96.0%的 $(CF_3)_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 与4.0%的 $CF_3CF_2CFC(O)CF(CF_3)_2$ 的酮混合物302克(0.83摩尔)、300mL无水1,2-二甲氧基乙烷、59.5克(1.02摩尔)氟化钾、11.1克甲基三烷基氯化铵TM464相转移催化剂和174克(1.12摩尔)硫酸二乙酯,并且边搅拌边加热至52℃达89小时。在89小时结束时,将烧瓶冷却到室温,并加入230克45%的氢氧化钾和95克水。使用Dean Stark分水器对所得到的混合物进行共沸蒸馏,在蒸馏期间从中分离所得到的含氟化合物下相。用等体积的水清洗含氟化合物相两次,并用硫酸镁干燥。得到53.0克材料 $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)CF(CF_3)_2$,纯度为37.6%(收率6.1%;结构由GCMS证实)。

[0456] 本文所引用的专利、专利文献和专利公开中包含的引用描述均以引用的方式全文并入,如同每个均单独引入一样。在不偏离本发明的范围和实质的情况下,可以对本发明做

出各种不可预见的修改和变动,这对本领域技术人员来说是显而易见的。应该理解的是,本发明并不意味着受本文所述的示例性实施例和实例的不当限制,上述实例和实施例仅以举例的方式提出,本发明的范围仅受限于以下所述的权利要求: