



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1600766 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 03101470.4

(22) 申请日 1999.09.14

(30) 优先权数据

373972/1998 1998.12.28 JP

48446/1999 1999.02.25 JP

(62) 分案原申请数据

99119085.8 1999.09.14

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 吉沢透 高木祥二 安原尚史

横山秦典

(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 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

G07C 31/38 (2006.01)

G03G 5/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4346250 A, 1982.08.24, 实施例, 权利要求.

chambers, R. D. et. al. free radical chemistry. part 6. halogenation of polyfluoro-ethers and -borate esters. J. FLUORINE CHEM. 30 2. 1985, 227-35.

审查员 罗玲

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

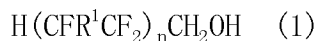
氟代醇及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种由下列通式 (1) 表示的用于制备一种信息记录介质的含有不高于 50ppm 蒸发残余物的氟代醇: $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH(1)$; 其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F。

1. 制造一种信息记录介质的方法,包含下列步骤:

(i) 将染料溶解在含有下式 (1) 的氟代醇组合物的溶剂中:



其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F, 以及
氟代醇组合物中的蒸发残余物不高于 50ppm;

(ii) 使用得到的染料溶液涂敷基板; 以及

(iii) 将该涂敷的基板干燥而获得一种包含有染料的记录层。

2. 包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质, 其中的记录层是使用下式 (1) 的氟代醇组合物制成的:



其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F; 以及
氟代醇组合物中的蒸发残余物不高于 50ppm。

3. 权利要求 2 的信息记录介质, 其中氟代醇组合物中的蒸发残余物不高于 25ppm。

氟代醇及其用途

[0001] 本申请为中国专利申请 No. 99119085.8 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备由通式 (1) 表示的氟代醇的方法：

[0003] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0004] (其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F), 所说氟代醇基本上不含杂质, 以及所说氟代醇在包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质的制造中的应用。

背景技术

[0005] 在有关制备 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1, 2$) 的技术中, 日本未审查专利公告 154707/1979 和美国专利第 2,559,628 号中公开了一种调聚物的混合物, 即 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ (n 最大为 12), 可以通过将甲醇与四氟乙烯在叔丁基辛基过氧化物的存在下进行反应而制备。

[0006] 但是, 即使是对用该方法所获得的调聚物的混合物进行蒸馏纯化, 仍有几百个 ppm 数量级的蒸发残余物不能除去, 结果当其被用于包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质, 如 CD-R 和 DVD-R 的制造时, 该信息记录介质的质量由于所说蒸发残余物的影响而不很高。

[0007] 本发明的目的是提供下列通式 (1) 的一种氟代醇

[0008] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0009] (其中 n 和 R^1 如前面所定义), 该氟代醇基本上不含杂质如蒸发残余物和紫外吸收物质; 一种制备所说氟代醇的方法; 所说氟代醇作为溶剂在包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质的制造中的应用; 以及一种包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的信息记录介质。

发明内容

[0010] 本发明涉及下列的 1 ~ 20 项：

[0011] 1. 一种制备由下列通式 (1) 表示的氟代醇的方法：

[0012] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0013] (其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F), 该方法包括将甲醇与四氟乙烯或六氟丙烯在一种自由基源的存在下反应, 其中将反应混合物在一种碱存在下或将所说反应混合物与一种碱接触后进行蒸馏。

[0014] 2. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法, 其中所述的碱是一种具有不高于 2 的 pKb 值的物质。

[0015] 3. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法, 其中所述的碱是碱金属醇盐或碱金属氢氧化物。

[0016] 4. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法,其中所述的碱是选自由醇钠、氢氧化钠和氢氧化钾所组成的组中的至少一种。

[0017] 5. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法,其中通过蒸馏所获得的通式 (1) 表示的氟代醇



[0019] (其中 R^1 和 n 如前面所定义) 具有不高于 50ppm 的蒸发残余物。

[0020] 6. 如上述第 5 项所定义的制备氟代醇的方法,其中通过蒸馏所获得的通式 (1) 表示的氟代醇



[0022] (其中 R^1 和 n 如前面所定义) 具有不高于 25ppm 的蒸发残余物。

[0023] 7. 如上述第 5 项所定义的制备氟代醇的方法,其中通过蒸馏所获得的通式 (1) 表示的氟代醇



[0025] (其中 R^1 和 n 如前面所定义) 具有不高于 10ppm 的蒸发残余物。

[0026] 8. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法,其中的自由基源是选自由反应引发剂,紫外光和热能所组成的组中的至少一种。

[0027] 9. 如上述第 8 项所定义的制备氟代醇的方法,其中的自由基源为在反应温度下具有约 10 小时的半衰期的一种反应引发剂。

[0028] 10. 如上述第 8 项所定义的制备氟代醇的方法,其中的自由基源为一种过氧化物。

[0029] 11. 如上述第 8 项所定义的制备氟代醇的方法,其中的自由基源为二叔丁基过氧化物、碳酸叔丁基过氧异丙基酯或己酸叔丁基过氧-2-乙基酯。

[0030] 12. 如上述第 1 项所定义的制备氟代醇的方法,其中一种酸受体与自由基源一起使用。

[0031] 13. 一种由下列通式 (1) 表示的氟代醇,



[0033] (其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F), 该氟代醇具有不高于 50ppm 的蒸发残余物。

[0034] 14. 按照上述第 13 项的氟代醇,该氟代醇的蒸发残余物不高于 25ppm。

[0035] 15. 按照上述第 13 项的氟代醇,该氟代醇的蒸发残余物不高于 10ppm。

[0036] 16. 按照上述第 13 项的氟代醇,该氟代醇在甲醇中的吸收度 (190-300nm) 不高于 0.2abs。

[0037] 17. 按照上述第 13 项的氟代醇,该氟代醇在甲醇中的吸收度 (205nm) 不高于 0.1abs。

[0038] 18. 按照上述第 17 项的氟代醇,该氟代醇在甲醇中的吸收度 (205nm) 不高于 -0.2abs。

[0039] 19. 上述第 13 项的氟代醇用于包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质的制造。

[0040] 20. 包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质,其中的记录层是使用上述第 1 项所定义的方法制备的下列式 (1) 的氟代醇

[0041] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0042] (其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F) 或用上述第 13 项所定义的下式 (1) 的氟代醇

[0043] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0044] (其中当 $n = 1$ 时, R^1 代表 F 或 CF_3 ; 当 $n = 2$ 时, R^1 代表 F) 制成的。

[0045] 在按照本发明的制备方法中, 以过量于四氟乙烯或六氟丙烯的量使用甲醇。反应温度为大约 $40 \sim 140^\circ C$, 反应时间为大约 $3 \sim 12$ 小时, 反应压力为大约 $0.2 \sim 1.2 MPa$ 。该反应可以在高压反应器如高压釜中进行。该反应系统优选用氮气或氩气等惰性气体进行净化。

[0046] 在反应完成后, 可以将甲醇蒸出, 并将残余物在碱存在下进一步蒸馏。此外, 在反应混合物含有 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH (n \geq 3)$ 或 $H(CF(CF_3)CF_2)_nCH_2OH (n \geq 2)$ 杂质的情况下, 优选的是将该杂质通过蒸馏预先除去。将含有式 (1) 的氟代醇

[0047] $H(CFR^1CF_2)_nCH_2OH$ (1)

[0048] (其中 R^1 和 n 如前面所定义) 的反应混合物在一种碱存在下进行蒸馏或在反应混合物与碱接触后进行蒸馏。

[0049] 加入到上述反应混合物中或与上述混合物接触的碱优选的是具有不高于 2 的 pK_b 值的碱, 这些碱包括碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、叔丁醇钾、乙醇锂等, 碱金属氢氧化物如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等, 氢氧化钙, 氢氧化铝, 氢氧化钡, 氢氧化镁和碱石灰。碱的比例为相对于每千克已除去甲醇的反应混合物, 碱量为约 $0.05 \sim 1.0$ 摩尔, 优选约 $0.1 \sim 0.5$ 摩尔。

[0050] 所述酸受体包括但不限于碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐如碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等, 以及氧化钙, 氢氧化钙和碱石灰。优选的酸受体是一种在反应过程中能够捕获所形成的酸, 如 HF, 而不会增加反应体系的碱度的物质。

[0051] 酸受体的使用量没有特别的限定, 但基于每摩尔四氟乙烯或六氟丙烯, 可以使用约 $0.001 \sim 0.1$ 摩尔的酸受体。

[0052] 作为自由基源或自由基发生体, 可以使用选自自由反应引发剂、紫外光和热能所组成的组中的至少一种。当自由基源为紫外光时, 可以选择, 例如, 来自中压或高压汞灯的紫外光。当自由基源为热能时, 可以选择, 例如在 $250 \sim 300^\circ C$ 之间的温度。反应引发剂包括但不限于过氧化物, 并且优选的是使用在反应温度下半衰期为大约 10 小时的反应引发剂。

[0053] 优选的自由基源包括过丁基 D (二叔丁基过氧化物), 过丁基 O (己酸叔丁基过氧化 -2- 乙基酯) 和过丁基 I (碳酸叔丁基过氧化异丙基酯)。通常基于每摩尔四氟乙烯或六氟丙烯, 可以使用约 $0.005 \sim 0.1$ 摩尔的反应引发剂。

[0054] 按照本发明而获得的氟代醇中的蒸发残余物的量为 50ppm 或更少, 优选 25ppm 或更少, 更优选 10ppm 或更少。

[0055] 蒸发残余物的量可由下列方法测定。即将氟代醇在 $40^\circ C$, 5mmHg 的条件下蒸发并对残余物称重, 用基于氟代醇如 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 的重量 ppm 表示。

[0056] 按照本发明而获得的通式 (1) 的氟代醇在甲醇中的在 205nm 处的紫外吸收不高于 0.1abs, 优选 -0.1abs 或更低, 更优选 -0.2abs 或更低。在甲醇中的紫外吸收可以使用 1 毫

升通式 (1) 的氟代醇和 3 毫升甲醇的混合物作为样品并以甲醇作为参照物进行测量。

[0057] 按照本发明的氟代醇“基本上”不含杂质是指 (i) 氟代醇蒸发的残余物的量不高于 50ppm, 优选不高于 25ppm, 更优选不高于 10ppm 和 / 或 (ii) 其在甲醇中的紫外吸收 (205nm) 不高于 0.1abs, 优选不高于 -0.1abs, 更优选不高于 -0.2abs。

[0058] 包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质可以通过将染料溶解在含有按照本发明的通式 (1) 的氟代醇的一种溶剂中, 优选含有所说氟代醇的氟系溶剂中, 接着进行一系列的常规操作, 包括使用所得到的染料溶液涂敷基板并将该涂敷的基板干燥而获得一种包含有染料的记录层而进行制造。上述的染料包括花青染料、酞菁染料、吡喃噁染料、噻喃噁染料、鱼鲨烯噁 (squarylium) 染料、夤噁 (azulenium) 染料、靛酚染料、茛苳并苯胺 (indoaniline) 染料、三苯甲烷染料、醌染料、铵盐染料、二茛噁 (diimmonium) 染料和金属配合物染料。用于基板的原料包括塑料如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯, 环氧树脂、无定形聚烯烃、聚酯和聚氯乙烯等, 以及玻璃和陶瓷。为了改善表面的光滑度和粘合性或防止记录层脱落, 可以在记录层和基板之间涂敷一层底漆或内涂层和 / 或可以在记录层上形成一层保护层。

[0059] 按照本发明, 可以容易地提供基本上不含杂质的, 适用于包含有基板和建立在该基板上的适于激光写和 / 或读的记录层的一种信息记录介质 (光盘如 CD-R, DVD-R 等) 或用于胶片的光敏材料的制造的 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{HCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0060] 实施本发明的最佳方式

[0061] 下面的实施例是对本发明的进一步的详细描述。

[0062] 实施例 1

[0063] 将甲醇 (2 升), 二叔丁基过氧化物 (45 克) 和碳酸钙 (30 克) 加入到高压釜中。在用氮气将空气排出后, 将四氟乙烯以 600 克 / 小时的起始速度引入该高压釜中。通过将温度和压力分别控制在 125°C 和 0.8MPa, 将反应进行 6 小时。

[0064] 冷却后, 将反应混合物蒸馏除去甲醇, 然后蒸馏 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n 为 2 或更高的整数) 得到 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 馏份 (1.2 升)。 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 馏份的蒸馏残余物大约为 600ppm 并且其吸收 (205nm) 为 2.0abs。毛细管气相色谱 / 质谱 (GC/MS) 分析显示含有各种醛类杂质如 HCHO 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CHFCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CHCHO}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CHO}$ 。

[0065] 重复上述馏份的蒸馏步骤不会引起所说杂质的量, 蒸馏残余物和吸收 (205nm) 的任何变化。

[0066] 向所得到的 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 馏份 (1 升) 中加入 28% 的甲醇钠的甲醇溶液 (30 克), 并将该混合物在加热下蒸馏得到基本上不含杂质的 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。由此所获得的 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的蒸发残余物不高于 10ppm, 其吸收度 (205nm) 不高于 -0.2abs。上述醛的量低于 GC/MS 的检出极限。

[0067] GC/MS 的分析条件如下:

[0068] 1) 柱: 液相 DB-1301

[0069] 薄膜厚度: 1.00 μm

[0070] 柱尺寸: 60m \times 0.247mm

[0071] 2) 分析条件

[0072] 氦 (He) 载气 :200kPa

[0073] 空气 :40kPa

[0074] H_2 :50kPa

[0075] 温度 :50℃保持 5 分钟,再以 15℃ / 分钟的速度升温至 220℃保持 15 分钟

[0076] 注射室温度 :200℃

[0077] 实施例 2

[0078] 将 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n \geq 2$) 组分进行分馏以回收 $H(CF_2CF_2)_2CH_2OH$ 组分。如实施例 1 的方法向该组分中加入甲醇钠,并将该混合物蒸馏得到蒸发残余物不高于 25ppm 的 $H(CF_2CF_2)_2CH_2OH$ 。

[0079] 实施例 3

[0080] 按照实施例 1 的相同的方法进行反应和蒸馏纯化,所不同的是用六氟丙烯代替四氟乙烯,结果得到具有蒸发残余物不高于 25ppm 和紫外 (205nm) 吸收不高于 0.1abs 的 $HCF(CF_3)CF_2CH_2OH$ 。

[0081] 实施例 4

[0082] 将如实施例 1 中所获得的在碱存在下进行蒸馏之前的 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 组分先经过一个碱石灰的柱子以除去 HF。结果其气相色谱纯度为 99.974%~99.5368%。

[0083] 当将该低纯度的 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 组分蒸馏时,得到具有蒸发残余物不高于 50ppm 和紫外 (205nm) 吸收不高于 0.1abs 的 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 。