



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102413931 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080019123. X

(22) 申请日 2010. 04. 30

(30) 优先权数据

12/432825 2009. 04. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/033130 2010. 04. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/127221 EN 2010. 11. 04

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·J·斯维特曼 S·A·贝克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01J 31/02(2006. 01)

B01J 31/12(2006. 01)

C07C 41/03(2006. 01)

C07C 43/11(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4533759 A, 1985. 08. 06, 权利要求 1-9, 实施例.

CN 1151153 A, 1997. 06. 04, 权利要求 1-11, 实施例.

CN 1419561 A, 2003. 05. 21, 实施例.

审查员 李娇

权利要求书2页 说明书10页

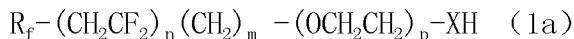
(54) 发明名称

氟化醇的烷氧基化

(57) 摘要

本发明涉及氟化烷基烷氧基化物及其制备方法, 其中使至少一种氟化醇在催化剂体系的存在下与至少一种亚烷基环氧化物接触, 所述催化剂体系包含碱金属硼氢化物和有机季盐。

1. 制备式(1a)的化合物的方法



其中

R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基；

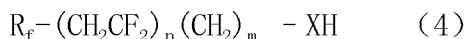
n 为 0 至 4；

X 为 0；

m 为 1 至 6 的整数；并且

p 为 1 至 40 的整数；

所述方法包括使式(4)的氟化醇



其中

R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基；

n 为 0 至 4 的整数；

m 为 1 至 6 的整数；

X 为 0；

在催化剂体系的存在下接触环氧乙烷,所述催化剂体系包含(1)至少一种碱金属硼氢化物,(2)至少一种有机季盐,和(3)至少一种卤源,所述卤源选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、卤素单质、以及它们的混合物,

其中所述有机季盐具有式(2)



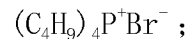
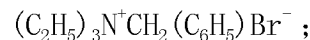
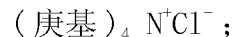
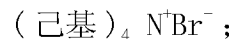
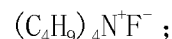
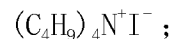
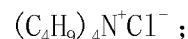
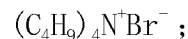
其中

Q 选自氮、磷、砷、锑和铋；

每个 R^1 独立地选自任选包含氟并且任选被烷基取代的 C_1 - C_{16} 烷基、 C_1 - C_{16} 芳基但不包括 C_1 - C_5 、 C_1 - C_{16} 烷芳基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 芳烷基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 环烷基但不包括 C_1 - C_2 、 C_1 - C_{16} 氟代烷基、和 C_1 - C_{16} 芳族碳环但不包括 C_1 - C_5 ,前提条件是所述四个 R^1 部分中的碳原子总数为至少 16;并且

Y 为卤素或乙氧羰基。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述有机季盐选自:





3. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂中碱金属硼氢化物与氟化醇的摩尔比为 0.005:1 至 0.25:1。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂中所述季盐中部分 Q 与碱金属硼氢化物的摩尔比为 0.1:1 至 3:1。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述卤源与所述碱金属硼氢化物的摩尔比为 0.01:1 至 300:1。

6. 权利要求 1 的方法, 所述方法在溶剂中实施, 所述溶剂选自乙二醇二甲基醚、二甘醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚、四甘醇二甲基醚、环氧乙烷环状六聚物、环氧乙烷环状五聚物以及它们的混合物。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述接触在 100°C 至 145°C 的温度和大气压至 100psig 的压力下进行。

8. 催化剂体系, 所述催化剂体系包含 (1) 碱金属硼氢化物和 (2) 至少一种有机季盐, 和 (3) 至少一种卤源, 所述卤源选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、卤素单质、以及它们的混合物,

其中所述有机季盐具有式 (2)



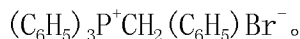
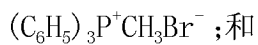
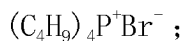
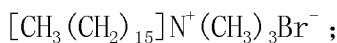
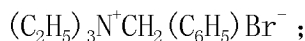
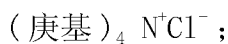
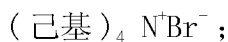
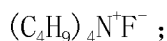
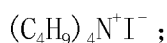
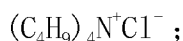
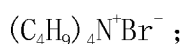
其中

Q 选自氮、磷、砷、锑和铋;

每个 R^1 独立地选自任选包含氟并且任选被烷基取代的 C_1 - C_{16} 烷基、 C_1 - C_{16} 芳基但不包括 C_1 - C_5 、 C_1 - C_{16} 烷芳基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 芳烷基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 环烷基但不包括 C_1 - C_2 、 C_1 - C_{16} 氟代烷基、和 C_1 - C_{16} 芳族碳环但不包括 C_1 - C_5 , 前提条件是所述四个 R^1 部分中的碳原子总数为至少 16; 并且

Y 为卤素或乙氧羰基。

9. 权利要求 8 的催化剂体系, 其中所述有机季盐选自:



氟化醇的烷氧基化

发明领域

[0001] 本发明涉及氟化烷基烷氧基化物及其制备方法,其中使氟化醇在催化剂体系的存在下与亚烷基环氧化物接触,所述催化剂体系包含碱金属硼氢化物和有机季盐。

[0002] 发明背景

[0003] 包含醇烷氧基化物的材料已被广泛地用于多种工业应用中,例如用作非离子表面活性剂。它们通常通过在一种或多种催化剂的存在下醇与亚烷基环氧化物如环氧乙烷(即氧杂环丙烷)或环氧丙烷(即 2-甲基氧杂环丙烷)的反应而制备。由引入氟化烷基的醇与亚烷基环氧化物的反应制备的氟化烷基烷氧基化物是一类重要的材料。氟化烷基烷氧基化物尤其可用于若干工业应用中,包括在多个领域中用作非离子表面活性剂,所述领域包括聚氯乙烯(PVC)膜、电化学电池和各种感光涂层和其它涂层的制造。

[0004] 已知用于氟化醇烷氧基化的催化剂体系和方法包括单独使用或与金属氢化物、氟化物、烷基化物或醇盐结合使用的路易斯酸,如三氟化硼或四氟化硅。遗憾的是,此类酸性物质在烷基烷氧基化期间还催化副反应,如亚烷基环氧化物二聚形成二氧杂环己烷。单独使用强碱作为催化剂不能令人满意地将氟化醇烷氧基化。

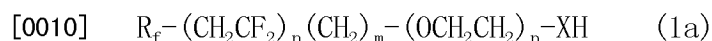
[0005] 美国专利 5,608,116 公开了制备氟烷基烷氧基化物的方法,其中在包含碘源和碱金属硼氢化物的催化剂体系存在下,将具有通式结构 $R_fCH_2CH_2OH$ (其中 R_f 为具有至多 30 个碳原子的直链或支链全氟烷基)的全氟烷基乙醇的商业混合物烷氧基化。

[0006] 由具有 8 个或更多个碳的长链全氟烷基衍生的氟化材料是昂贵的。因此,希望通过使用与长链全氟烷基相比,能够递送相同或甚至更好性能的短链氟化基团和部分氟化的基团来降低氟含量。美国专利 5,608,116 中公开的催化剂体系不能令人满意地将具有短链或部分氟化基团的醇烷氧基化。当使用具有短链或部分氟化基团的醇时,该催化剂体系受低反应性和不良反应速率的影响。

[0007] 需要使用催化剂体系的方法,所述催化剂体系在具有短链或部分氟化基团的醇的烷氧基化中,提供所期望的反应性。本发明提供了此类方法和所得的氟化烷基烷氧基化物。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明包括制备式 (1a) 的化合物的方法:



[0011] 其中

[0012] R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基;

[0013] n 为 0 至 4;

[0014] X 为 0;

[0015] m 为 1 至 6 的整数;并且

[0016] p 为 1 至约 40 的整数;

[0017] 所述方法包括使式 (4) 的氟化醇在催化剂体系的存在下接触具有 2 至 10 个碳原子的环氧烷烃或所述环氧烷烃的混合物,



[0019] 其中

[0020] R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基；

[0021] n 为 0 至 4；

[0022] m 为 1 至 6 的整数；并且

[0023] X 为 0；

[0024] 所述催化剂体系包含 (1) 至少一种碱金属硼氢化物和 (2) 至少一种有机季盐。催化剂中存在卤源,所述卤源任选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、卤素单质、以及它们的混合物。

[0025] 本发明还包括催化剂体系,所述催化剂体系包含 (1) 碱金属硼氢化物,和 (2) 至少一种有机季盐。

[0026] 发明详述

[0027] 所有商标以大写字母标明。

[0028] 本发明包括制备式 (1) 的氟化烷基烷氧基化物的方法

[0029] $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-(OCH_2CH_2)_p-XH$ (1)

[0030] 其中

[0031] R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基；

[0032] n 为 1 至 4 的整数；

[0033] X 为 0；

[0034] m 为 1 至 6 的整数；并且

[0035] p 为 1 至约 40 的整数。

[0036] 优选的式 (1) 的化合物是其中 R_f 为具有 4 或 6 个碳的全氟烷基的那些。还优选的是其中 m 为 1 至 4,更优选 2 至 4 的那些式 (1) 的化合物。还优选其中 p 为 1 至约 30,优选 1 至 20,并且更优选 4 至 13 的整数的式 (1) 的化合物。

[0037] 式 (1) 的化合物由以下方法制备,其中使至少一种包含 $R_f(CH_2CF_2)_n-$ 部分 (其中 R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的短链全氟烷基) 的部分氟化的醇在催化剂体系的存在下接触亚烷基环氧化物,所述催化剂体系包含碱金属硼氢化物和有机季盐。制备方法的详情描述于下文中。

[0038] 式 (1) 的氟化烷基烷氧基化物尤其可用于若干工业应用中,包括在聚氯乙烯 (PVC) 膜、电化学电池和各种感光涂层的制造中用作非离子表面活性剂。本发明的氟化烷基烷氧基化物的一个适宜特性是它们在含水介质中以非常低的浓度降低表面张力的能力。通常,使用 0.1% 式 (1) 的化合物的水溶液获得小于 25mN/m 的表面张力。该表面活性剂特性致使可用于多种含水介质中,包括多种涂料如油漆、着色剂、磨料,和其它涂料组合物,尤其用作找平剂和抗粘连剂。本发明的化合物还可用于多种油田操作中。

[0039] R_f 为具有不超过 6 个碳原子的短链全氟烷基。式 (1) 的氟化烷基烷氧基化物的一个优点在于,它们提供所期望的表面特性,同时提高了氟效率。如本文所用,术语“氟效率”是指使用最少量的氟化合物和较低含量的氟获得相同或增强的表面特性的能力。式 (1) 的化合物还可用作表面活性剂来降低表面张力,并且具有低临界胶束浓度,同时由于部分氟化和 / 或具有 6 个或更少个碳的短全氟烷基链长,因此具有降低的氟含量。

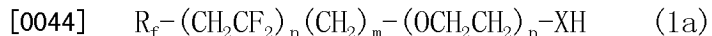
[0040] 改变液体表面行为的方法包括向液体中加入如上定义的式 (1) 的化合物。去离子

水的标准表面张力为 72 达因 / 厘米 (72mN/m)。上述式 (1) 的化合物是以指定速率降低表面张力的表面活性剂。一般来讲,表面活性剂在水中的浓度越高,获得的性能越好。在表面活性剂在介质中的浓度小于约 0.5 重量%下,所述介质(通常为液体)中的此表面张力值小于约 25 毫牛顿每米 (mN/m),优选小于约 21 毫牛顿每米 (mN/m)。

[0041] 所述方法包括通常为了在多种应用中如在涂料、清洁剂、油田试剂中以及许多其它应用中降低表面张力和临界胶束浓度 (CMC) 值,而改变表面行为。使用本发明方法可改变的表面行为类型包括润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、分散、拒斥、剥离、润滑、蚀刻、粘合、抗阻塞、起泡和稳定。可用于本发明方法中的液体类型包括涂料组合物、胶乳、油漆、着色剂、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、剥离剂、排斥剂、流动改性剂、膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、地板涂饰剂、或粘合剂。

[0042] 式 (1) 的化合物和方法可用于其中需要低表面张力的多种应用中,如玻璃、木材、金属、砖块、混凝土、水泥、天然和合成石材、地板砖、合成地面材料、纸材、纺织材料、塑料、和涂料的涂覆制剂。所述化合物和方法可用于蜡、涂饰剂、和磨料中,以改善地板、家具、鞋子、和机动车护理的润湿性、找平性和光泽度。所述化合物和方法还可用于玻璃、地板砖、大理石、陶瓷、油毡以及其它塑料、金属、石材、层压体、天然和合成橡胶、树脂、塑料、纤维和织物的多种水性和非水性清洁产品中。所述式 (1) 的化合物还可用于用于钻井和增产应用的油田试剂中。

[0043] 本发明包括制备式 (1a) 的化合物的方法:



[0045] 其中

[0046] R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基;

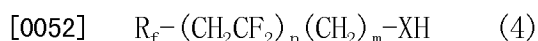
[0047] n 为 0 至 4;

[0048] X 为 0;

[0049] m 为 1 至 6 的整数;并且

[0050] p 为 1 至约 40 的整数。

[0051] 本发明的方法包括使式 (4) 的氟化醇或此类氟化醇的混合物在催化剂体系的存在下接触一种或多种烷氧基化试剂如亚烷基环氧化物,



[0053] 其中

[0054] R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基;

[0055] n 为 0 至 4;

[0056] m 为 1 至 6 的整数;

[0057] X 为 0;

[0058] 所述催化剂体系包含 (1) 碱金属硼氢化物和 (2) 至少一种有机季盐。还可任选存在碘源,所述碘源选自碱金属碘化物、碱土金属碘化物、单质碘、以及它们的混合物。所述催化剂体系在不存在促进剂或其它催化剂如强碱的情况下是有效的,然而如果需要,可存在此类材料。

[0059] 式 (1) 的化合物被包括在式 (1a) 中。

[0060] 适用作本发明方法中的反应物的氟化醇是如上定义的式 (4) 的那些。优选的醇是其中 R_f 为具有 4 至 6 个碳, 并且更优选 4 个碳的全氟烷基的那些。还优选其中 n 为 0 至 3, 更优选 0 至 2, 并且更优选 1; m 为 1 至 4, 优选 2 至 4, 更优选 2 的醇。

[0061] 可使用许多烷氧基化试剂中的任何一种, 作为本发明方法中的反应物。优选亚烷基环氧化物。在这些环氧乙烷 (氧杂环丙烷) 中, 优选环氧丙烷 (2- 甲基氧杂环丙烷) 以及这些的混合物。可将两种或更多种环氧乙烷以混合物形式加入或相继加入。由于反应更快, 最优选仅使用环氧乙烷。

[0062] 在约 90°C 至 200°C 范围内的温度下, 在催化剂体系的存在下实施接触。就商业操作而言, 优选在约 120°C 至约 170°C 的温度下实施所述方法。经由本领域已知的适宜装置, 将温度保持在适宜的范围内。在大气压至约 100psig ($791 \times 10^3 \text{Pa}$) 的压力下实施所述方法。优选约大气压至 50psig ($446 \times 10^3 \text{Pa}$), 更优选约 20psig ($239 \times 10^3 \text{Pa}$) 至约 50psig ($446 \times 10^3 \text{Pa}$) 的压力。

[0063] 本发明的方法使得其操作灵活。可在加入烷氧基化试剂之前或期间, 将催化剂加入到氟化醇中。优选在加入烷氧基化试剂之前使氟化醇与催化剂混合, 并且加热。

[0064] 本发明方法中所用的催化剂体系包括如下两种成分: (1) 碱金属硼氢化物, 和 (2) 至少一种有机季盐。催化剂体系中可任选存在至少一种卤源, 所述卤源选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、卤素单质、以及它们的混合物。

[0065] 适用于本发明方法所用催化剂体系中的碱金属硼氢化物包括硼氢化钠、三乙基硼氢化钠、硼氢化钾、和硼氢化锂。优选硼氢化钠。催化剂中碱金属硼氢化物与氟化醇的摩尔比可广泛变化, 并且为至少约 0.005 至 1.0, 或更高。限制上限仅出于实际考虑如使用过量硼氢化物的成本、产品污染和包含过量硼氢化物的废物流、以及控制烷氧基化放热反应速率的潜在困难。摩尔比优选为约 0.005 : 1.0 至约 0.25 : 1.0。硼氢化物与氟化醇的最佳摩尔比将受如下因素的影响, 如: 氟化醇和烷氧基化试剂的结构、以及温度、压力、和反应容器的冷却效率。就亚烷基氧如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等与可用于本发明目的的氟化醇在 100°C 至 145°C 和大气压下的反应而言, 硼氢化物与氟化醇的优选摩尔比在约 0.025 至 1.0, 并且更优选约 0.1 至 1.0 的范围内。

[0066] 适用于本发明方法所用催化剂体系中的有机季盐包括式 (2) 的一类或多类

[0067] $[(R^1)_4Q]^+Y^-$ (2)

[0068] 其中

[0069] Q 为元素周期表第 Vb 族元素, 选自氮、磷、砷、锑和铋;

[0070] 每个 R^1 独立地选自任选包含氟并且任选被烷基取代的 C_1 - C_{16} 烷基、 C_1 - C_{16} 芳基但不包括 C_1 - C_5 、 C_1 - C_{16} 烷芳基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 芳烷基但不包括 C_1 - C_6 、 C_1 - C_{16} 环烷基但不包括 C_1 - C_2 、 C_1 - C_{16} 氟代烷基、和 C_1 - C_{16} 芳族碳环但不包括 C_1 - C_5 , 前提条件是四个 R^1 部分中的碳原子总数为至少 16;

[0071] Y 为卤素或乙氧羰基。

[0072] 适用于本发明方法所用催化剂体系中的优选的有机季盐具有式 (2)

[0073] 其中 R^1 选自烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基, 前提条件是四个 R^1 部分中的碳原子总数为至少 16, 并且优选约 28 至 40。还优选其中 Q 为氮和磷的季盐。

[0074] 适用于本发明所用催化剂体系中的式(2)的特定有机季盐的实例包括下列这些：

[0075] $(C_4H_9)_4N^+Br^-$;

[0076] $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$;

[0077] $(C_4H_9)_4N^+I^-$;

[0078] $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$;

[0079] $(C_4H_9)_4N^+OAc^-$;

[0080] (己基)₄N⁺Br⁻;

[0081] (庚基)₄N⁺Cl⁻;

[0082] $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}^-$;

[0083] $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-]$;

[0084] $(C_4H_9)_4P^+Br^-$;

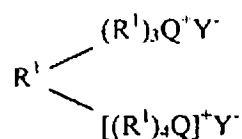
[0085] $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$;

[0086] $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}^-$.

[0087] 由如上所述式 (2) $[(R^1)_4Q]^+Y^-$ 代表的许多其它特定有机季盐也适用于本发明所用催化剂体系中。可用作本文催化剂的可商购获得的盐的实例包括甲基三辛基氯化铵和甲基三烷基 (C_8-C_{10}) 氯化铵, 其均得自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

[0088] 不存在包含于季盐中的理论最大碳原子数, 尽管一般来讲, 在反应体系所涉及的相是含水的和有机的情况下, 约 70 个碳原子代表由某些实际限制所强加的上限。式 (2) 中的一个烃基可进一步被季基取代, 以形成由式 (3) 表示的季盐

[0089]



式 (3)

[0090] 其中 Q、Y 和 R¹ 如式 (2) 中所定义。

[0091] 式(3)的二季盐也适用于本发明所用的催化剂体系中。此外,其中通式 $[(R^1)_4Q]^+Y(2)$ 重复出现并且多次连在一起的多官能季盐也可有效地用于本发明方法中。包括一官能、二官能和多官能季盐在内的此类盐的混合物也可用于本发明方法中。

[0092] 用于催化剂中的季盐量可能有相当大的变化。使用本文所述的适于在碱金属硼氢化物的存在下将氟化醇烷氧基化目的的季盐,使得式 2 和 3 中的 Q 与碱金属硼氢化物的摩尔比为约 0.1 : 1 至约 3 : 1。

[0093] 适用于本发明方法所用催化剂体系中的卤源包括卤素单质、卤化锂、卤化钠、卤化钾、卤化钙、以及元素周期表第 Vb 族元素的卤化物。在卤源中,优选的卤素是碘、溴、和氯。优选的卤源是卤素单质、卤化钠、或其混合物。尤其优选用于本发明催化剂体系中的是碘、碘化钠、或它们的混合物。卤源与碱金属硼氢化物的摩尔比在约 0.01 : 10 至约 300 : 1 范围内。就亚烷基氧与可用于本发明目的的氟化醇在 100℃ 至 145℃ 和大气压下的反应而言,卤源与碱金属硼氢化物的优选摩尔比在约 0.1 : 1.0 至约 0.5 : 1.0 范围内,并且最优的摩尔比在约 0.1 : 1.0 至 0.3 : 1.0 范围内。如果卤源相对于硼氢化物的含量高,则烷氧基化反应往往被抑制,并且反应速率可能缓慢。

[0094] 如前所述,用于本发明方法中的催化剂体系包含 1) 碱金属硼氢化物、和 2) 有机季盐的混合物。不受理论的束缚,据信季盐的催化活性被认为是相转移催化作用。其特征在于,所述盐在不同相的极性较小相中具有显著的溶解度。由于存在催化剂体系,若干相中反应物和产物彼此反应的程度或速率出现显著的提高。

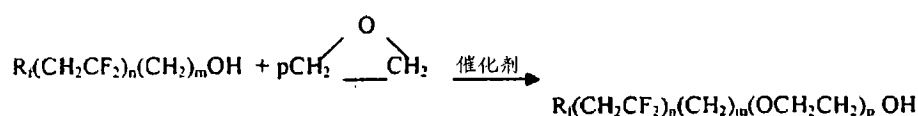
[0095] 通过向反应方法中引入某些有机季盐(通常为铵或磷季盐)作为相转移催化剂来起作用,其在包含最小极性反应物的相中的溶解度大于包含其它反应物的相。更具体地讲,使用这些有机季盐作为相转移催化剂,可对非均相反应体系有影响。本文中,术语“非均相反应”是指反应中涉及的反应物和/或产物位于不同相中,包括液-液相或液-固相。这些有机季盐通过将反应物、产物、离子或其它反应基团或官能团通过不同相之间的相界面转移,可有效地催化此类非均相反应。例如,包含反应物或产物的不同相在极性和/或溶解度方面将会不同,并且将对有机季盐进行选择以优先溶于极性较小的相中。有机季盐还可将反应物、产物、离子或其它反应基团或官能团在两个或多个不同相之间转移,以有利于非均相反应。

[0096] 适用于本发明方法的溶剂是对本发明方法所用反应物和产物表现出不同溶解度的那些。某些还被认为其增强了反应性。适宜溶剂的实例包括乙二醇二甲基醚(还被称为二甲基乙二醇或甘醇二甲醚)、二甘二甲基醚(还被称为二甲基二甘醇或二甘醇二甲醚)、三甘醇二甲基醚(还被称为三甲基二甘醇或三甘醇二甲醚)、或四甘醇二甲基醚(还被称为四甲基二甘醇或四甘醇二甲醚)、以及环状醚,如环氧乙烷环状六聚物(CAS RN: 17455-13-9)和环氧乙烷环状五聚物(CAS RN: 33100-27-5)等。适用于本发明方法的这些溶剂的选择,取决于它们在不同相中的溶解度、它们的沸点、以及移除它们的能力。

[0097] 反应期间还可存在惰性材料或其它溶剂。在一个优选的实施方案中,在催化剂体系的存在下,氟化醇或醇混合物以纯态接触烷氧化试剂。还优选在与烷氧化试剂反应之前,采用本领域技术人员已知的方法彻底干燥所述氟化醇以避免不期望的副反应。本发明的方法也可成功地应用于非氟化醇的烷氧化。

[0098] 在本发明方法的一个具体实施方案中,上文定义的式(1)的氟化烷基烷氧化化物可根据下式通过具有如上定义的式(4) $R_f(CH_2CF_2)_n(CH_2)_mXH$ 的通式结构的氟化醇与环氧乙烷在上述催化剂的存在下进行反应而制备:

[0099]

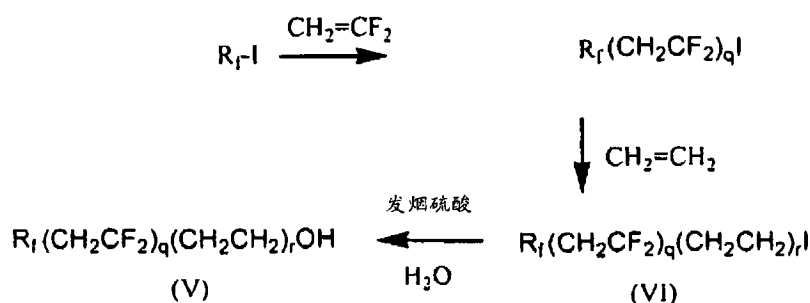


[0100] 本发明方法中用作反应物的式(4)的氟化醇

[0101] $R_f(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-OH$ (4)

[0102] 其中 R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基,下标 n 为 0 至 4,并且 m 为 1 至 6,优选 1 至 4,更优选 2 至 4 的整数,可在 n 为正整数时根据下列方案 1 经由合成获得:

[0103]



方案 1

[0104] 偏二氟乙烯与直链或支链全氟烷基碘的反应生成具有结构 $R_f(CH_2CF_2)_qI$ 的化合物, 其中 R_f 如式 (4) 中所定义, 并且 q 为 1 至 4。例如参见 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluorine Chem., (1995), 70(2), 215-23)。具体的调聚碘化物通过分馏分离。根据美国专利 3, 979, 469 中所述的方法, 用乙烯处理调聚碘化物, 以获得调聚乙烯碘化物 (方案 1 中的 VI), 其中 r 为 1 至 3 或更大, 并且 q 为 1 至 4。根据 WO 95/11877 中公开的方法, 用发烟硫酸处理调聚乙烯碘化物 (方案 1 中的 VI), 并且水解获得相应的调聚醇 (方案 1 中的 V)。作为另外一种选择, 可用 N-甲基甲酰胺处理调聚乙烯碘化物 (方案 1 中的 VI), 然后乙醇 / 酸水解。

[0105] 式 (4) 的氟化醇 (其中 n 为 0) 是已知的, 并且可商购获得。它们可由常规方法制备, 如在适宜催化剂的存在下将四氟乙烯聚合, 然后乙基化和水解。参见美国专利 5, 097, 090。

[0106] 在本文实施例中使用下列设备和测试方法。

[0107] 设备

[0108] 使用 250ml 圆底烧瓶 (RBF) 作为反应器。所述烧瓶配备有连接环氧乙烷 (EO) 进料管的进气管、干冰冷凝器、和机械搅拌器。使用连接 J-KEM Gemini 控制器 (得自 J-KEM Scientific, Inc., St. Louis, MO) 的热电偶来控制批料温度。

[0109] 环氧乙烷 (EO) 进料管包括放置在实验室天平上的 2.27kg 环氧乙烷钢瓶。环氧乙烷钢瓶配备有外部截止阀, 并且串联连接止回阀和针式控制阀。该 EO 经由连接干燥氮气流体的 T 型管线进料, 以使氮气和 EO 的混合物进入反应器中。在反应器之前插入干燥的储集器, 以使 EO 进料管缓冲, 防止意料之外的反应器回流。由填充 KRYTOX (得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) 的鼓泡器和两个在线旋转流量计分别监测氮气和 EO 流量。

[0110] 涤气体系包括干冰冷凝器出口管线。出口管线通过 KRYTOX 出口鼓泡器, 然后通过两个涤气瓶; 一个干燥的瓶子用作反应器和涤气器之间的缓冲, 另一个涤气瓶充有 10% 的氢氧化钠水溶液。

[0111] 测试方法 1- 表面张力测量

[0112] 根据设备操作指南, 使用 K11 2.501 型 Kruess 张力计测定表面张力。使用 Wilhelmy 板法。将已知周长的垂直板连接到天平上, 并且测量由于润湿而产生的力。用水稀释待测样品。基于去离子水中的添加剂固体, 将按重量计的每个实施例加入到去离子水中;

标准偏差小于 1 达因 / 厘米 (1mN/m) ;温度为约 21℃。去离子水的标准表面张力为 72-73 达因 / 厘米 (72-73mN/m)。每个稀释液进行十次平行测定,并且采用下列仪器设定: 方法: 板方法 SFT ;间隔:1.0s ;湿长:40.2mm ;最小读数:10 ;最小标准偏差:2 达因 / 厘米 (2mN/m) ;重力加速度:9.80665m/s²。

实施例

[0113] 实施例 1

[0114] 向干净的干燥圆底烧瓶(RBF)中加入 40 克蒸馏过的 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (121.9mmol), 其中绝大多数 $n = 1$; 0.175 克 (1.16mmol) 碘化钠、0.20 克 (5.29mmol) 硼氢化钠和 0.43 克 (1.17mmol) 四正丁基碘化铵。在 N_2 吹扫(无 EO 进料)下将反应器加热至约 125℃, 并且保持 1 小时, 以使催化剂形成期间的氢气完全释放。由关闭氮气扫气时出口鼓泡器不存在鼓泡示出的氢气释放停止之后, 开始 EO 进料。以 1-4 克小幅度递增引入环氧乙烷, 同时将温度保持在约 125℃ ± 15℃。在 6 天内持续加入环氧乙烷, 以约 3-8 小时轮换, 使反应混合物冷却并且在氮气下静置过夜。反应在大气压下进行。通过加料之间环氧乙烷钢瓶总重量的差异, 估算向反应器中加入的环氧乙烷。在大气压下完成环氧乙烷的加入, 并且未反应的环氧乙烷蒸发到涤气器中。由 1H NMR(CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征反应进程, 并且在表 1 中表示为乙氧基化醇的 (EO#) 或环氧乙烷数, 其还被称为聚合度 (DP)。就该实验目的而言, (EO#) 被定义为: 环氧乙烷 (EO) 摩尔数除以乙氧基化醇摩尔数。在反应第 1 天结束时, 使约 6.5 克 EO (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 (EO#) 为 1.4。在反应第 2 天结束时, 使约 25-27 克 EO (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 EO# 为 1.5。第 3 天后, EO 摄取显然过于缓慢, 并且向反应混合物中加入额外的 0.18 克 NaI、0.18 克 $NaBH_4$ 和 0.43 克四正丁基碘化铵。将混合物重新加热至 80℃, 并且保持 1 小时, 使催化剂形成并且排出释放出的氢气。遵循上文所述释放出氢气。重新开始加入环氧乙烷, 并且在如下时间将混合物取样, 并且由 1H NMR(CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征。在反应第 4 天结束时, 使约 45-47 克 EO (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 EO# 为 3.4。在反应第 5 天结束时, 使约 50-52 克 EO (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 EO# 为 5.9。在反应第 6 天结束时, 使约 53-55 克 EO (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 EO# 为 6.4。第 6 天加入环氧乙烷后, 使混合物冷却至室温, 并且反应物料共计 65.2 克。由 1H NMR(CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征得自第 6 天的最终产物, 为 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$, 绝大多数 $n = 1$, 并且 p 为约 6.4。反应进程和转化率示于表 1 中。将得自实施例 1 的第 6 天结束时的最终产物加入到水中, 并且根据测试方法 1 测定表面张力。结果在表 4 中示出。

[0115] 表 1

[0116]

加入到反应器中的环氧乙烷 (克)	乙氧基化物的 EO# (聚合度)	反应混合物的摩尔%	
		游离的醇	乙氧基化的醇
6	1.4	64	36
25-27	1.5	52	48
45-47	3.4	10	90
50-52	5.9	3.1	96.9
53-55	6.4	1.1	98.9

[0117] 在表 1 中, E0 = 环氧乙烷; E0# = 环氧乙烷摩尔数 / 乙氧基化醇摩尔数。

[0118] 表 1 中的数据表明, 采用本发明的方法, 高百分比的醇转化成乙氧基化醇。

[0119] 比较实施例 A

[0120] 向干净的干燥圆底烧瓶中加入 40 克蒸馏过的 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (121.9mmol), 绝大多数 $n = 1$; 0.35 克 (2.33mmol) 碘化钠、和 0.20 克 (5.29mmol) 硼氢化钠。在氮气吹扫 (无环氧乙烷进料) 下将反应器加热至约 125°C 并且保持约 1 小时以使氢气完全释放。然后以与实施例 1 中相同的方法, 将 40 克环氧乙烷增量递增加入到烧瓶中。反应后, 在 126°C 和 12mmHg (1600Pa) 下真空蒸馏一部分反应混合物以移除过量的 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ 。游离醇馏出液馏分重 17.5 克, 并且乙氧基化釜残余物重 11.5 克。由 1H NMR (CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征最终产物乙氧基化残留物, 为 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$, 绝大多数 $n = 1$, 并且 p 为约 1.9。反应进程和转化率示于表 2 中。

[0121] 表 2

[0122]

加入到反应器中的环氧乙烷 (克)	乙氧基化物的 E0# (聚合度)	反应混合物的摩尔%	
		游离的醇	乙氧基化的醇
40	1.9	65	35

[0123] 在表 2 中, E0 = 环氧乙烷; E0# = 环氧乙烷摩尔数 / 乙氧基化醇摩尔数。

[0124] 表 2 中的数据显示, 仅 35% 转化成乙氧基化醇。与实施例 1 (表 1) 的比较示出, 本发明方法在使用 25-27 摩尔环氧乙烷后转化较高的百分比, 并且在使用 45-47 摩尔环氧乙烷后转化率为 90%, 因此展示了本发明方法的优越性。

[0125] 实施例 2

[0126] 向干净的干燥 (圆底烧瓶) RBF 中加入 40 克蒸馏过的 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (121.9mmol), 绝大多数 $n = 1$; 0.20 克 (1.33mmol) 碘化钠、0.20 克 (5.29mmol) 硼氢化钠和 .47 克 (1.16mmol) 甲基三苯基碘化磷。在氮气吹扫 (无 E0 进料) 下将反应器加热至约 80°C 并且保持约 1 小时以使催化剂形成期间的氢气完全释放。由关闭氮气扫气时出口鼓泡器不存在鼓泡示出的氢气释放停止之后, 开始 E0 进料。以 1-4 克小幅度递增引入环氧乙烷, 同时力图将温度保持在约 125°C $\pm$ 15°C。在 6 天内持续加入环氧乙烷, 以约 3-8 小时轮换, 使反应混合物冷却并且在氮气下静置过夜。由于反应在大气压下进行, 由加料之间环氧乙烷钢瓶总重量的差异, 估算向反应器中加入的环氧乙烷。将任何未反应的环氧乙烷蒸发到涤气器中。根据实施例 1 中描述的方法, 由 1H NMR (CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征反应进程。在第 2 天结束时, 使约 6.0 克 E0 (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 E0# 为 2。第 2 天后, E0 摄取显然过于缓慢, 并且向反应混合物中加入额外的 0.18 克 NaI、0.20 克 $NaBH_4$ 。将混合物重新加热至 125°C, 并且保持约 1.3 小时, 使催化剂形成并且排出释放出的 H_2 。遵循上文所述释放出氢气。重新开始加入环氧乙烷, 并且随时间对混合物取样。在第 3 天结束时, 使约 10-12 克 E0 (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 E0# 为 1.7。在第 5 天结束时, 使约 21-23 克 E0 (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 E0# 为 2.3。反应仍显得缓慢, 因此将额外的 0.47 克甲基三苯基碘化磷加入到烧瓶中。第 6 天结束时, 使 47.5-50.5 克 E0 (累积量) 进入到烧瓶中, 并且 E0# 为 6.2。第 6 天加入环氧乙烷后, 使混合物冷却至室温, 并且反应物料共计 67.2 克。由 1H NMR (CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征上文得自第 6 天的最终产物, 为

$C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$, 绝大多数 $n = 1$, 并且 p 为约 6.2。反应进程和转化率示于表 3 中。将得自实施例 2 的最终产物加入到水中, 并且根据测试方法 1 测定表面张力。结果在表 4 中示出。

[0127] 表 3

[0128]

加入到反应器中的环氧乙烷 (克)	乙氧基化物的 EO# (聚合度)	反应混合物的摩尔%	
		游离的醇	乙氧基化的醇
6.5	.2	82	18
10-12	2.2	22.6	77.4
21-23	2.3	18.8	91.2
47.5-50.5	6.2	2.6	97.4

[0129] 在表 3 中, EO = 环氧乙烷; EO# = 环氧乙烷摩尔数 / 乙氧基化醇摩尔数。

[0130] 表 3 中的数据表明, 采用本发明的方法, 高百分比的醇转变成乙氧基化醇。

[0131] 比较实施例 B

[0132] 将由式 $C_xF_{2x+1}CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$ (其中 x 具有约 4 至约 14 的分布, 并且 p (平均乙氧基化度) 为约 7) 表示的得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 的商业氟化烷基烷氧基化物加入到水中, 并且根据测试方法 1 测定表面张力。结果在表 4 中示出。

[0133] 表 4- 表面张力测定, mN/m

[0134]

实施例	去离子水	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
实施例 1	72.3	52.0	38.7	21.8	20.9
实施例 2	73.8	54.2	40.2	21.9	20.5
比较实施例 B	72.9	43.5	22.8	19.8	19.7

[0135] 表 4 中的数据表明, 当加入本发明的化合物时, 每种水溶液的表面张力显著降低。全氟烷基中具有六个碳的实施例 1 和 2 示出与具有 4 至 14 个碳全氟烷基混合物从而具有较高的氟含量的比较实施例 B 相当的表面张力降低。

[0136] 比较实施例 C

[0137] 向反应器中加入 40 克蒸馏过的 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (121.9mmol), 绝大多数 $n = 1$; 0.35 克 (2.32mmol) 碘化钠、和 0.20 克 (5.29mmol) 硼氢化钠。在氮气吹扫 (无环氧乙烷进料) 下将反应器加热至约 80°C 并且保持约 1 小时以使催化剂形成期间的氢气完全释放。在加入 20 克环氧乙烷后, 在 0°C 下用 9psig (163×103Pa) 氮气将反应器增压。使反应实施 12 小时, 并且将反应器温度保持在约 135°C。开始时反应器压力为约 35-40psig (343×103 至 377×103Pa), 并且随着环氧乙烷的消耗降低, 每次环氧乙烷完全消耗后达到 9psig (163×103Pa)。由 1H NMR (CD_2Cl_2 / 三氟乙酸酐, 500MHz) 表征产物, 为 $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$, 绝大多数 $n = 1$, 并且 p 为约 1.4。