(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110546142 B
(45)授权公告日 2023.09.05

(21)申请号 201880027469.0
(22)申请日 2018.04.27
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110546142 A
(43)申请公布日 2019.12.06
(30)优先权数据
1706721.6 2017.04.27 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.10.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2018/051124 2018.04.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/197897 EN 2018.11.01
(73)专利权人 墨西哥氟石股份公司
地址 墨西哥圣路易斯波托西
(72)发明人 詹姆斯·亨利·默里
安德鲁·保尔·沙拉特
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 顾晋伟 冷永华
(51)Int.Cl.
C07D 301/26(2006.01)
C07D 303/08(2006.01)
C08G 65/22(2006.01)
(56)对比文件
WO 2016080484 A1,2016.05.26
US 2007282137 A1,2007.12.06
CN 102341424 A,2012.02.01
Paul Schuster et al..Biotransformation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf).《Toxicology and Applied Pharmacology》.2008,第233卷(第2期),第323-332页.
审查员 刘庆虎

权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法和包含四氟丙烯环氧化物的组合物

(57)摘要

一种用于制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法，其包含使2-溴-四氟丙-3-醇与碱金属或碱土金属氢氧化物溶液反应，本身为2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的化合物以及式$[OCRR_1CR_2R_3]_n$的部分氟化聚醚，其中n为5至100，R为F或H，R_1为CF_3，R_2为F或H和R_3为H。

CN 110546142 B

1.一种用于制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法,其包含使2-溴-四氟丙-3-醇与碱金属或碱土金属氢氧化物溶液反应,其中所述2-溴-四氟丙-3-醇选自2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇和2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇,以及其中所述2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇或2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇在包含使3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷或3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷与硫酸在水溶液中反应的方法中制备。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷或3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷在包含使1234yf或1234ze与N-溴代琥珀酰亚胺在乙酸和硫酸溶液中反应的方法中制备。

3.一种用于制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法,其包含使3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷与碱金属或碱土金属氢氧化物溶液反应,其中所述3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷选自3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷和3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷。

4.根据权利要求3所述的方法,其中使3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷或3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷与氢氧化钠或氢氧化钾反应以形成2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷。

制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法和包含四氟丙烯环氧化物的组合物

[0001] 本发明涉及制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法,和本身为2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的化合物,以及衍生自四氟-1,2-环氧丙烷(如2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)和其它相关的四氟丙烯环氧化物(如1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的氟化聚醚聚合物。

[0002] 本发明还涉及3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷和2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇,由四氟丙烯制备3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷(如由2,3,3,3-四氟丙烯制备3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷)的方法,由3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷制备2-溴-四氟丙-3-醇(如由3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷制备2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇)的方法,由2-溴-四氟丙-3-醇制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法,以及衍生自2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷和其它相关的四氟丙烯环氧化物(如1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的部分氟化聚醚聚合物的制备。

[0003] 聚醚为一类具有显著商业价值的重要材料。它们通常用于制造如泡沫、密封剂、表面活性剂、弹性体和生物医学组分的产物。

[0004] 氟化环氧化物的聚合在本领域中为已知的。氟化环氧化物的开环聚合可产生油性或油脂状低聚物,其可用于高性能的真空泵油和润滑剂。

[0005] 3,3,3-三氟-1,2-环氧丙烷的聚合描述于例如《美国化学会志(J.Am.Chem.Soc.)》,2010,132,16520至16525,《高分子化学快速通信(Makromol.Chem.,Rapid Commun.)》,13,363至370,JP05-051445和JP09-110980中。

[0006] 六氟环氧丙烷的聚合描述于例如EP0062325和WO2010/101337中。

[0007] 在本说明书中对先前已出版文献的列举或讨论未必应视为承认所述文献为目前先进技术的一部分或为公共常识。

[0008] 迄今尚未报道四氟丙烯环氧化物的聚合。

[0009] 获得四氟丙烯环氧化物如2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷和1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的方法,以及使这些环氧化物聚合的方法为期望的。

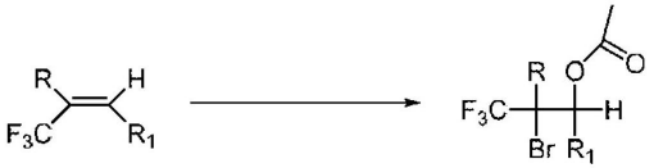
[0010] 本发明提供式$[OCRR_1CR_2R_3]_n$的部分氟化聚醚,其中n为5至100,如20至60,R为F或H,R_1为CF_3,R_2为F或H和R_3为H,用于制备这类聚醚如聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)和其它聚(四氟-1,2-环氧丙烷)如聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的方法。

[0011] 四氟-1,2-环氧丙烷可通过2-溴-四氟丙-3-醇的脱溴化氢来制备,所述2-溴-四氟丙-3-醇又可由3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷制备。

[0012] 2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷可通过2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇的脱溴化氢来制备,所述2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇又可由3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷制备。

[0013] 本发明还提供化合物3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷。

[0014] 本发明还提供用于制备3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷和其它3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷(如3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷)的方法。



[0015]

1234yf	3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷
R = F, R_1 = H	R = F, R_1 = H
1234ze	3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷
R = H, R_1 = F	R = H, R_1= F

[0016] 3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷可通过使四氟丙烯与溴化剂在酰化剂和pKa小于约3的酸存在下在溴氧化反应中反应来制备。

[0017] 术语‘pKa小于约3的酸’包括如硫酸、氢碘酸、氢溴酸、高氯酸、盐酸、对甲苯磺酸、甲磺酸或其混合物的酸。

[0018] 术语‘酰化剂’意指能够向化合物中添加酰基的任何化合物，如酰基卤或酰基酸酐。可用于本发明方法中的酰化剂的实例包括但不限于乙酸、乙酰氯或乙酸酐。

[0019] 术语‘溴化剂’包括可充当在双键上添加溴的来源的任何化合物(如N-溴代琥珀酰亚胺或溴)的含义。

[0020] 举例来说，3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷可通过使2,3,3,3-四氟丙烯与N-溴代琥珀酰亚胺在乙酸和硫酸存在下在溴氧化反应中反应来制备。

[0021] 2,3,3,3-四氟丙烯也被称为1234yf。下文中，除非另外说明，否则2,3,3,3-四氟丙烯将被称为1234yf。

[0022] 1,3,3,3-四氟丙烯也被称为1234ze。下文中，除非另外说明，否则1,3,3,3-四氟丙烯将被称为1234ze。1234ze的描述还包括1234ze的两个(E)和(Z)几何异构体。如本文所用，“1234ze”意指含有100％E异构体(0％Z异构体)至100％Z异构体(0％E异构体)的任何组合物。可在其中使用的1234ze材料的实例包括其中大部分材料为E异构体的那些，例如多于50％E异构体，更优选>90％E异构体，再更优选地>99％E异构体。

[0023] 在本发明中，四氟丙烯如1234yf或1234ze的溴氧化可分批或连续进行。可使用任何合适的设备，如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌的汽液分离容器。

[0024] 来自溴氧化反应的3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷产物可经历一个或多个纯化步骤。纯化可通过例如通过一个或多个蒸馏、冷凝或相分离步骤来分离所期望的产物或反应剂和/或通过用水或含水碱洗涤并且用例如分子筛、沸石或其它干燥剂干燥来实现。任何未反应的四氟丙烯，如1234yf或1234ze，可再循环回到反应中。

[0025] 溴氧化反应通常将至少约20％，优选至少约40％，如至少约60％、至少约70％或至少约80％，例如至少约90％的起始四氟丙烯转化为3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷。

[0026] 溴氧化反应通常在大气压下在液相中进行。可使用约60至约100℃，例如约70至约90℃，如约80℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常，如果反应压力高于或低于大气压，那么相应地使用更低或更高的温度。

[0027] 可使用任何合适的溶剂，或者反应可在不存在任何溶剂的情况下进行。优选地，不需要溶剂，这意指反应剂可充当溶剂，但不使用额外的溶剂。合适的溶剂意指反应物溶解于其中的溶剂。溶剂应对溴氧化反应稳定，并且不应在规定的温度、压力等范围内与反应物或

产物发生反应。

[0028] 在室温和常压下,四氟丙烯如1234yf和1234ze为气体。它们可进料到溶液中,所述溶液包含酰化剂,如乙酸;硫酸和溴化剂,如呈液体或蒸气的N-溴代琥珀酰亚胺。

[0029] 本发明还提供化合物2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇。

[0030] 本发明还提供用于由3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷制备2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇,以及由3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷制备其它2-溴-四氟丙-3-醇,如由3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷制备2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇的方法。

[0031]



3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷	2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇
R = F, R_1 = H	R = F, R_1 = H
3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,3-四氟丙烷	2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇
R = H, R_1 = F	R = H, R_1 = F

[0032] 2-溴-四氟丙-3-醇可通过用酸性物质的水溶液水解3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷来制备。

[0033] 术语‘酸性物质’包括pKa小于7,如pKa小于约5或小于约3的化合物或分子的含义。

[0034] 2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇可通过用酸性物质如硫酸的水溶液水解3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷来制备。

[0035] 酸的水溶液通常由用水(例如去离子水)稀释的浓酸溶液来制备。这类制备对于本领域技术人员来说为众所周知的。

[0036] 在本发明中,3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷的水解可分批或连续进行。可使用任何合适的设备,如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌的汽液分离容器。

[0037] 来自水解反应的2-溴-四氟丙-3-醇产物可经历一个或多个纯化步骤。纯化可通过例如通过一个或多个蒸馏、冷凝或相分离步骤来分离一种或多种所期望的产物或反应剂和/或通过用水或含水碱洗涤并且用例如分子筛、沸石或其它干燥剂干燥来实现。任何保持未反应的3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷可再循环回到反应中。

[0038] 水解反应通常将至少约40%,优选至少约60%,例如约80%的起始3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷转化为2-溴-四氟丙-3-醇。

[0039] 水解反应通常在大气压下在液相中进行。可使用使得反应能够回流的任何温度和压力组合。举例来说,可使用在大气压下约60℃至约400℃,例如约100℃至约350℃,如约330℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常,如果反应压力高于或低于大气压,那么相应地使用更低或更高的温度。

[0040] 可使用任何合适的溶剂,或者反应可在不存在任何溶剂的情况下进行。优选地,不需要溶剂,这意指反应剂可充当溶剂,但不使用额外的溶剂。合适的溶剂意指反应物溶解于其中的溶剂。溶剂应对水解反应稳定,并且不应在规定的温度、压力等范围内与反应物或产物发生反应。

[0041] 本领域技术人员将理解,在适当的条件下,溴氧化和水解步骤可同时进行以形成

所需的2-溴-四氟丙-3-醇产物。

[0042] 在本发明的一个方面，通过3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷的溴氧化制备2-溴-四氟丙-3-醇的方法使用如前所述制备的3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷。

[0043] 本发明提供一种用于制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法，其包含使2-溴-四氟丙-3-醇与碱金属或碱土金属氢氧化物溶液反应。举例来说，本发明提供用于由2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇制备2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷和由2-溴-四氟丙-3-醇制备其它四氟-1,2-环氧丙烷，如由2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇制备1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的方法。



[0044]

2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇	2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷
R = F, R_1 = H	R = F, R_1 = H
2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇	1,3,3,3-四氟-1,2,-环氧丙烷
R = H, R_1 = F	R = H, R_1 = F

[0045] 四氟-1,2-环氧丙烷可通过2-溴-四氟丙-3-醇的脱溴化氢来制备。

[0046] 2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷可通过2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇的脱溴化氢来制备。本发明还提供作为2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的化合物。

[0047] 通常，脱溴化氢包含使2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇或2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇与碱金属或碱土金属氢氧化物，例如氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液(例如用去离子水)反应。

[0048] 在本发明中，2-溴-四氟丙-3-醇的脱溴化氢可分批或连续进行。可使用任何合适的设备，如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌的汽液分离容器。在优选实施例中，四氟-1,2-环氧丙烷在形成时通过蒸馏从反应器中除去。这可使产率增至最大并且防止原位聚合。

[0049] 2-溴-四氟丙-3-醇的脱溴化氢也可使用多相反应器系统进行，其中有机物质主要可溶于一相而无机物质主要可溶于另一相。通过反应物在相之间的转移发生反应，这可利用相转移催化剂如冠醚或穴醚或表面活性剂如Aliquat 336来促进。这类接触方法被认为有助于防止不必要的环氧化物产物原位聚合。

[0050] 来自脱溴化氢反应的粗四氟-1,2-环氧丙烷产物可经历一个或多个纯化步骤。纯化可通过例如通过一个或多个蒸馏、冷凝或相分离步骤来分离一种或多种所期望的产物或反应剂和/或通过用水或含水碱洗涤并且用例如分子筛、沸石或其它干燥剂干燥来实现。任何保持未反应的2-溴-四氟丙-3-醇可再循环回到反应中。

[0051] 脱溴化氢反应通常在液相中进行。可使用约60℃至约120℃，例如约80℃至约110℃，如约90℃或约100℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常，如果反应压力高于或低于大气压，那么使用更低或更高的温度。

[0052] 反应通常在含水环境中进行。可使用任何合适的额外的溶剂，或者反应可在不存在额外的溶剂的情况下进行。优选地，不需要额外的溶剂，这意指反应剂可充当溶剂，而不使用额外的溶剂。合适的包括一种或多种反应物至少部分地溶解于其中的溶剂的含义。额外的溶剂应对脱溴化氢稳定，并且不应在规定的温度、压力等范围内与反应物或产物发生

反应。

[0053] 本发明还提供用于通过用碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液(如氢氧化钠)处理3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷,由3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷直接形成的四氟-1,2-环氧丙烷,如由3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷直接形成的2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的制备的方法。

[0054] 在本发明中,3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷的碱水解可分批或连续进行。可使用任何合适的设备,如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌的汽液分离容器。

[0055] 来自水解反应的四氟-1,2-环氧丙烷产物可经历一个或多个纯化步骤。纯化可通过例如通过蒸馏、冷凝或相分离步骤中的一个或多个来分离一种或多种所期望的产物或反应剂来实现。任何保持未反应的3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷可再循环回到反应中。

[0056] 水解反应通常在液相中进行。可使用约60℃至约120℃,例如约80℃至约110℃,如约90℃或约100℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常,如果反应压力高于或低于大气压,那么使用更低或更高的温度。

[0057] 反应通常在含水环境中进行。可使用任何合适的额外的溶剂,或者反应可在不存在额外的溶剂的情况下进行。优选地,不需要额外的溶剂,这意指一种或多种反应剂可充当溶剂,而不使用额外的溶剂。合适的包括反应物至少部分地溶解于其中的溶剂的含义。额外的溶剂应对水解稳定,并且不应在规定的温度、压力等范围内与反应物或产物发生反应。

[0058] 在本发明的一个方面,通过2-溴-四氟丙-3-醇的脱溴化氢制备四氟-1,2-环氧丙烷的方法使用如前所述制备的2-溴-四氟丙-3-醇或3-乙酰氧基-2-溴-四氟丙烷。

[0059] 本发明还提供用于经由四氟丙烯氧化物(如1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的聚合来制备部分氟化聚醚聚合物的方法。



[0060] R = F 或 H

$R_1 = CF_3$

R2 = F 或 H

$R_3 = H$

[0061] 对于1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷和聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷),R为H,R_1为CF_3,R_2为H和R_3为F,并且n为5至100,如20至60。对于2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷和聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷),R为F,R_1为CF_3,R_2为H和R_3为H,并且n为5至100,如20至60。

[0062] 本发明还提供通过四氟丙烯氧化物(如1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的聚合可获得的部分氟化聚醚聚合物。举例来说,本发明提供聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)和聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)。

[0063] 四氟丙烯氧化物的聚合优选为开环聚合,产生分子量为约200至约250000的聚合物。还可获得低聚物、二聚物和三聚物。

[0064] 开环聚合通常使用阳离子、阴离子或有机金属介导的聚合来进行，尽管也可使用其它聚合方法并且所述聚合方法将为本领域技术人员已知的。

[0065] 阳离子介导的聚合的实例为通过使用酸如H_2SO_4、$HOSO_2CF_3$和$HClO_4$。

[0066] 阴离子介导的聚合的实例包括使用碱金属叔丁醇(如叔-C_4H_9OLi、叔-C_4H_9OK、叔-C_4H_9ORb和叔-C_4H_9OCs)、氢氧化钾、金属氯化物(如氯化铝或氯化铁)以及金属氟化物(如氟化铯或氟化钾)。

[0067] 有机金属介导的聚合的实例包括使用有机锌化合物，如$Zn(C_2H_5)_2$、$(C_2H_5ZnOCH_3)_4$、$[Zn(OCH_3)_2\cdot(C_2H_5ZnOCH_3)_6]$、$(Zn(OCH_3)_2)_n$和$[C_2H_5ZnMP]_2[ZnMP_2]_2$(其中MP为$CH_3OCH_2CH(CH_3)O$-)；和有机铝化合物，如三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝。

[0068] 还可以使用区域选择性、对映选择性或等选择性催化剂，如Thomas等人在《美国化学会志》,2010,132,16520-16525中描述的双金属钴催化剂，立体特异性地执行聚合反应。

[0069] 在本发明中，聚合可分批或连续进行。可使用任何合适的设备，如静态混合器、管式反应器、搅拌釜反应器或搅拌的汽液分离容器。

[0070] 通常，聚合在不存在氧的情况下(如在氮气氛下)进行。

[0071] 来自1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的聚合的产物可经历一个或多个纯化步骤。纯化可通过例如通过一个或多个蒸馏、冷凝或相分离步骤来分离一种或多种所期望的产物或反应剂和/或通过用酸/溶剂混合物(如盐酸与丙酮或甲醇)处理，接着用水洗涤来实现。任何保持未反应的环氧化物可再循环回到反应中。

[0072] 通常，通过用含有少量(如约0.1％至约10％)的酸(如盐酸)的合适的溶剂(如甲醇或丙酮)处理来终止聚合。然后将沉淀的聚合物过滤、洗涤并且干燥。通过添加水(如去离子水)可辅助沉淀。

[0073] 聚合反应通常将至少约15％，优选至少约40％，例如约80％的起始氧化物转化为部分氟化聚醚聚合物。

[0074] 聚合反应通常在大气压下在液相中进行。可使用约-50℃至约100℃，例如约-5℃至约90℃，如约80℃或0至5℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常，如果反应压力高于或低于大气压，那么使用更低或更高的温度。

[0075] 可使用任何合适的溶剂，或者反应可在不存在任何溶剂的情况下进行。合适的意指反应物溶解于其中的溶剂。额外的溶剂应对聚合反应稳定，并且不应在规定的温度、压力等范围内与反应物或产物发生反应。

[0076] 本领域技术人员将理解，这些部分氟化聚醚可彼此共聚和/或与氟烯烃的其它环氧化物(例如1,1,1-三氟-1,2-环氧丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟-1,2-环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷)共聚。

[0077] 部分氟化聚醚可经由其中形成2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的反应和形成部分氟化聚醚的反应在同一反应容器进行的方法获得。

[0078] 作为实例，用氢氧化钠或氢氧化钾(例如氢氧化钠或氢氧化钾水溶液)将2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇或2-溴-1,1,1,3-四氟丙-3-醇闭环以形成2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷或1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷可伴有原位聚合成聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)或聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)。对于这类“一锅”反应，可使用约-50℃至约100℃，例如约-5℃至约90℃，如约80℃或0至5℃的温度。可使用更低和更高的温度。通常，如果反应压

力高于或低于大气压，那么使用更低或更高的温度。

[0079] 已发现衍生自1234yf或1234ze的本发明的聚合物质可溶于1234yf和1234ze，并且适用于润滑剂组合物中，例如适用于与包含这些HFO流体的制冷剂组合物一起使用。

[0080] 本发明还提供有效量的部分氟化聚醚聚合物在润滑剂组合物和/或传热组合物中的用途，这是由于它们的热稳定性和机械稳定性、润滑性、粘度、倾点、抗氧化和抗腐蚀特性。

[0081] 本发明还提供包含使用本发明的方法获得的部分氟化聚醚聚合物的润滑剂组合物和传热组合物在需要润滑剂组合物和传热组合物的应用(如空气调节、制冷和传热系统)中的用途。部分氟化聚醚聚合物通常可与润滑剂材料和/或传热化合物或组合物混溶。这类润滑剂组合物可含有根据本发明获得的与一种或多种已知的润滑剂材料组合的部分氟化聚醚。同样，这类传热组合物可含有根据本发明获得的与一种或多种已知的传热化合物或组合物组合的部分氟化聚醚。作为实例，根据本发明获得的部分氟化聚醚可与1234yf组合使用，例如在传热组合物中。举例来说，聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)可包括于包含1234yf的组合物中。

附图说明

[0082] 图1:示出在KOH添加完成后1小时获取的实例4a的反应混合物样品的GC质谱分析。

[0083] 图2:示出其中洗脱2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷，在反应进行期间以一定间隔取样的GC质谱迹线中的区域。

[0084] 图3:示出在实例4b中获得的2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的^{19}FNMR谱。

[0085] 图4:示出在实例4b中获得的聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的^{19}FNMR谱。

[0086] 图5a:示出在实例4b中获得的在1234yf中的聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的^{19}FNMR谱的含有与CF_3基团相关联的共振的区域，出于参考目的包括单独的1234yf和聚合物的谱。

[0087] 图5b:示出在实例4b中获得的在E-1234ze中的聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的^{19}FNMR谱。

[0088] 图6a:示出如实例5a和5b中所使用的三氟甲基区域中的1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的^{19}FNMR谱。

[0089] 图6b:示出在实例5a中获得的三氟甲基区域中的聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的^{19}FNMR谱。

[0090] 图6c:示出在实例5b中获得的三氟甲基区域中的聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的^{19}FNMR谱。

[0091] 现将通过以下非限制性实例说明本发明。

[0092] 实例

[0093] 实例1:四氟丙烯的溴氧化以形成乙酰氧基-溴-四氟丙烷:3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷的合成

[0094] 将N-溴代琥珀酰亚胺(57.2g,0.322mol)添加到装配有冷凝器和温度计的500mL烧瓶中。在室温下添加过量的浓乙酸(247mL)和浓硫酸(0.1当量,0.0322mol)。搅拌混合物并且将其加热至80℃。然后在5天时段内将1234yf间歇地从压力缸经由流量控制器鼓泡到溶

液中，直到反应物变成非常浅的黄色。一旦反应物冷却至60℃，就将其转移至分液漏斗中并且用去离子水稀释。分离透明的油状物，并且含水层用乙醚洗涤两次。合并的有机物用饱和$NaHCO_3$洗涤，用$MgSO_4$干燥，在真空下过滤并且浓缩，得到乙酰基-溴醇，产率为21％(25.94g，0.103mol)C^{13}NMR(DMSO)：δ＝168.9,120.9,98.6,63.0,20.5;F^{19}NMR(DMSO)：δ＝0.5,-58.1MS:m/z 43.0,73.0,173.0,253.0

[0095] 实例2:乙酰氧基-溴-四氟丙烷的水解以形成溴-四氟丙醇:2-溴-1,1,1,2-四氟丙-3-醇的合成。

[0096] 将浓硫酸(3.4mL,0.0638mol)和去离子水(34.4mL)添加到装配有冷凝器的50mL三颈圆底烧瓶中。在室温下于搅拌下添加3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1,2-四氟丙烷(12.84g，0.051mol)。将反应物加热至回流，持续24小时。一旦冷却，就将内容物转移至分液漏斗中，并且用乙醚萃取两次，合并的有机物用饱和$NaHCO_3$洗涤，用$NaSO_4$干燥，过滤并且浓缩，得到醇，产率为68％(7.3g,0.0346mol)。C^{13}NMR(DMSO)：δ＝120.6,101.1,64.0;F^{19}NMR(DMSO)：δ＝0.03,-58.2;MS:m/z 69.0,159.9,189.9,209.9。

[0097] 参考实例3:溴-氟丙醇闭环以形成氟化环氧丙烷:1,1,1-三氟-1,2-环氧丙烷的合成

[0098] 将2-溴-1,1,1-三氟丙-3-醇(10g,0.0524mol)放置在装配有蒸馏装置的2颈圆底烧瓶中，并且然后加热至95℃。在0℃下于搅拌下将氢氧化钠(3g,0.0754mol)溶解于水(12g)中。一旦溶液均匀，然后就在快速搅拌下经由滴液漏斗将其逐滴添加到2-溴-1,1,1-三氟丙-3-醇中。当头部温度达到60℃时，将透明液体收集在接收烧瓶(4.2g)中。GC面积％：1,1,1-三氟-1,2-环氧丙烷(52％)、2-溴-3,3,3-三氟丙烯+乙醚(26％)、3-乙酰氧基-2-溴-1,1,1-三氟丙烷(7％)、丙酮(2％)、未知(13％)。

[0099] 实例4a:1,1,1,2-四氟-2-溴丙醇闭环以形成2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷

[0100] 将1,1,1,2-四氟-2-溴丙醇(20g,0.095mol)以及二乙醚(40g)放置在3颈圆底烧瓶中。将此溶液搅拌并且在冰浴中冷却至0-5℃之间，并且然后在大约1小时内逐滴添加氢氧化钾水溶液(13g水中6.26g KOH)。将混合物再搅拌7小时。在KOH添加完成后1小时取出样品并且通过GC-MS进行分析。基于在二乙醚溶剂之前洗脱的物质的质谱分析，确认反应混合物中存在2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷，参见图1。

[0101] 实例4b:1,1,1,2-四氟-2-溴丙醇闭环以形成2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷并且将其原位聚合成聚(3,3,3,2-四氟-1,2-环氧丙烷)

[0102] 将1,1,1,2-四氟-2-溴丙醇(8g,0.038mol)以及石油醚(40-60,21g)和2-3滴Aliquat 336放置在3颈圆底烧瓶中。使溶液达到回流(45℃)，并且然后在大约1小时内逐滴添加氢氧化钠水溶液(20g水中1.6g NaOH)。将混合物保持再回流6小时，并且周期性地取出有机层样品，用于通过GC-MS和^{19}FNMR光谱进行分析。图2示出其中洗脱2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的GC迹线中的区域。在实验结束时，通过蒸馏从反应混合物中获得未反应的2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的石油醚溶液，并且通过^{19}F NMR光谱进行分析。2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的^{19}F NMR谱如图3所示。

[0103] 通过这些方法，已示出所期望的产物2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷在石油醚层中形成和积聚，但在高温/碱性条件下，主要开始原位聚合和形成聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)。

[0104] 在水洗涤并且萃取到二氯甲烷中后，从反应混合物蒸馏残余物中获得聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)产物，其为粘性黄色油状物，产量为3.24g(66％)。聚合产物的^{19}F NMR谱在图4中说明，其示出聚合物材料所特有的宽的、复杂的信号。

[0105] 发现所得聚合油状物可溶于1234yf和E-1234ze，从而证实其在包含1234yf和/或E-1234ze的传热组合物中的效用。

[0106] 制备聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的1234yf溶液，并且通过^{19}F NMR光谱进行分析，其NMR谱的含有与这些物质中的CF_3-基团相关联的共振的区域在图5a中所说明。出于参考目的，还包括单独的1234yf和聚合物的谱。

[0107] 制备聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的E-1234ze溶液，并且通过^{19}F NMR光谱进行分析，如图5b所示。

[0108] 实例5:1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷的聚合

[0109] 5a:叔丁醇钾引发剂

[0110] 将引发剂(2g)以及溶剂(THF，52g)和1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷(30g)称量到100ml容量的高压釜中。将高压釜密封并且在搅拌下将内容物加热至100℃，持续7小时。在冷却后，回收内容物并且真空除去溶剂。将残余油状物溶解于二氯甲烷中，并且用水洗涤溶液，然后用无水硫酸钠干燥。真空除去溶剂，得到粘性黄色油状物。油状物的^{19}F NMR谱在图6b中说明，与起始材料的^{19}F NMR谱一起用于比较。

[0111] 5b:硫酸引发剂

[0112] 将1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷(23g)添加到配备有干冰冷凝器的含有引发剂(98wt％，1ml)的50ml圆底烧瓶中。将所得混合物搅拌7小时，并且然后蒸馏出过量的环氧化物。将所得油状残余物用水洗涤并且萃取到乙醚中。乙醚溶液用无水硫酸钠干燥，并且真空除去乙醚，得到粘性红色油状物。油状物的^{19}F NMR谱在图6c中说明，与起始材料的^{19}F NMR谱一起用于比较。

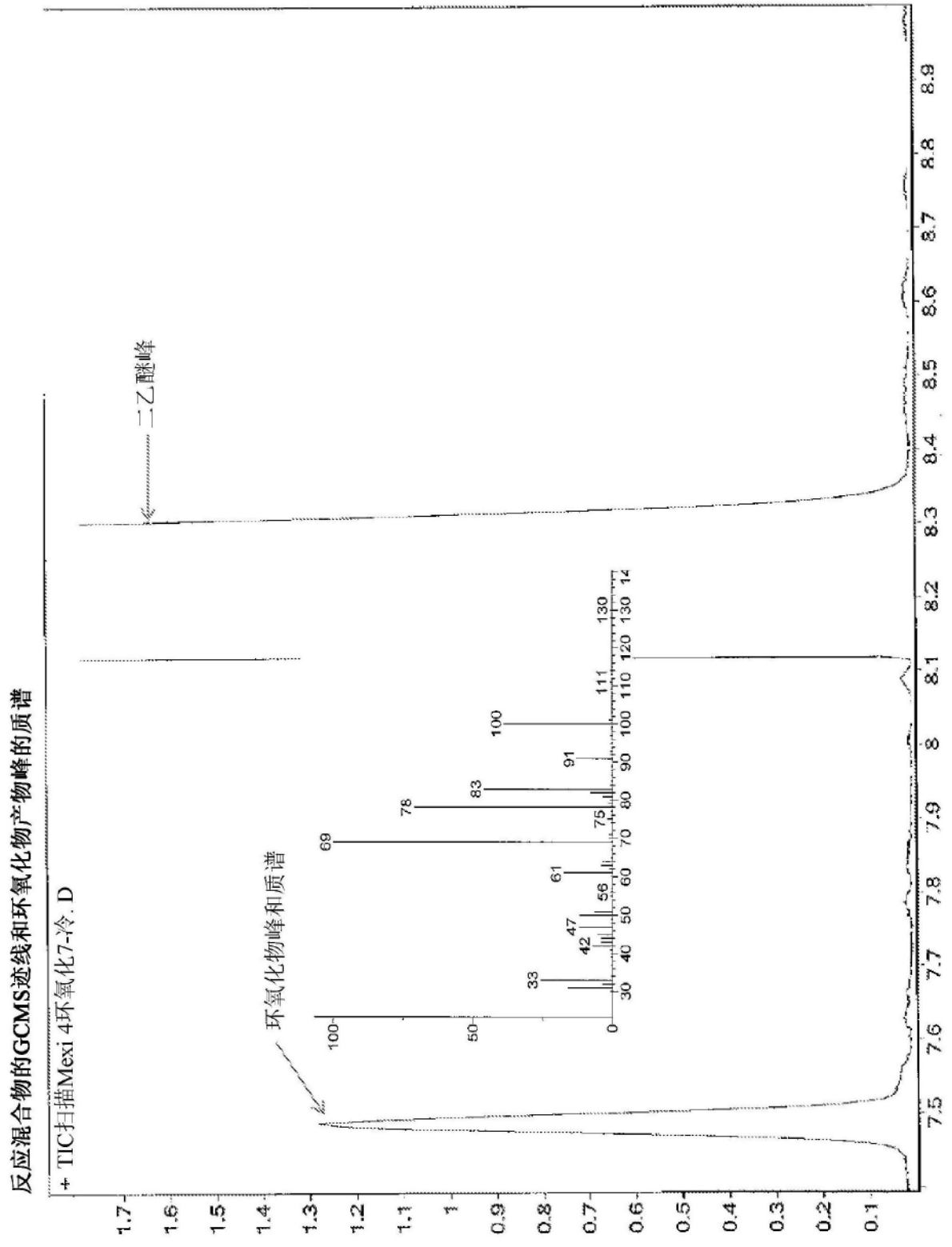

反应混合物的GCMS迹线和环氧化物产物峰的质谱
+ TIC扫描Mexi 4环氧化7-冷. D
二乙醚峰
环氧化物峰和质谱

图1

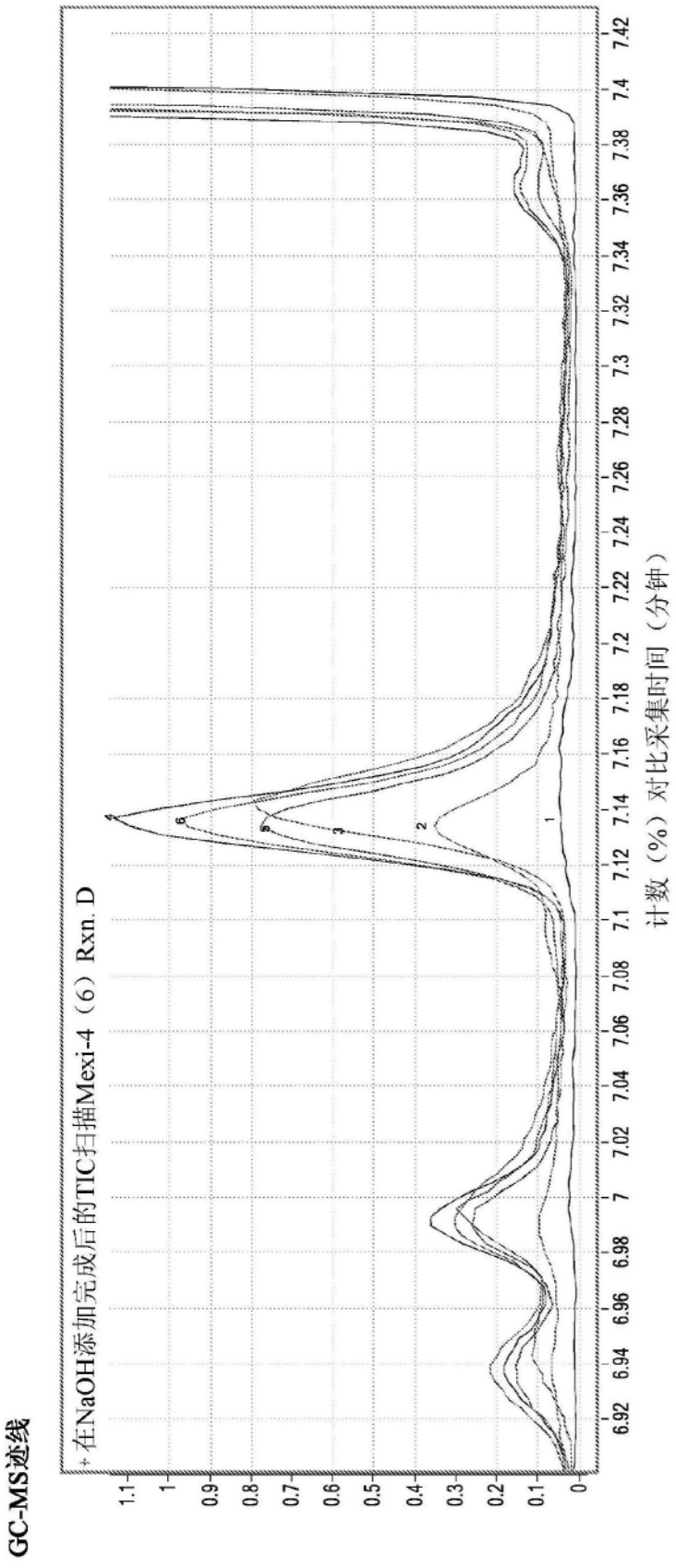

GC-MS迹线
在NaOH添加完成后的TIC扫描Mexi-4（6）Rxn. D
计数（%）对比采集时间（分钟）
图例：
1=初始的1,1,1,2-四氟-2-溴丙醇的石油醚溶液
2=在碱添加完成后立即取样
3=在1小时后取样
4=在2小时后取样
5=在4小时后取样
6=在6小时后取样

图2

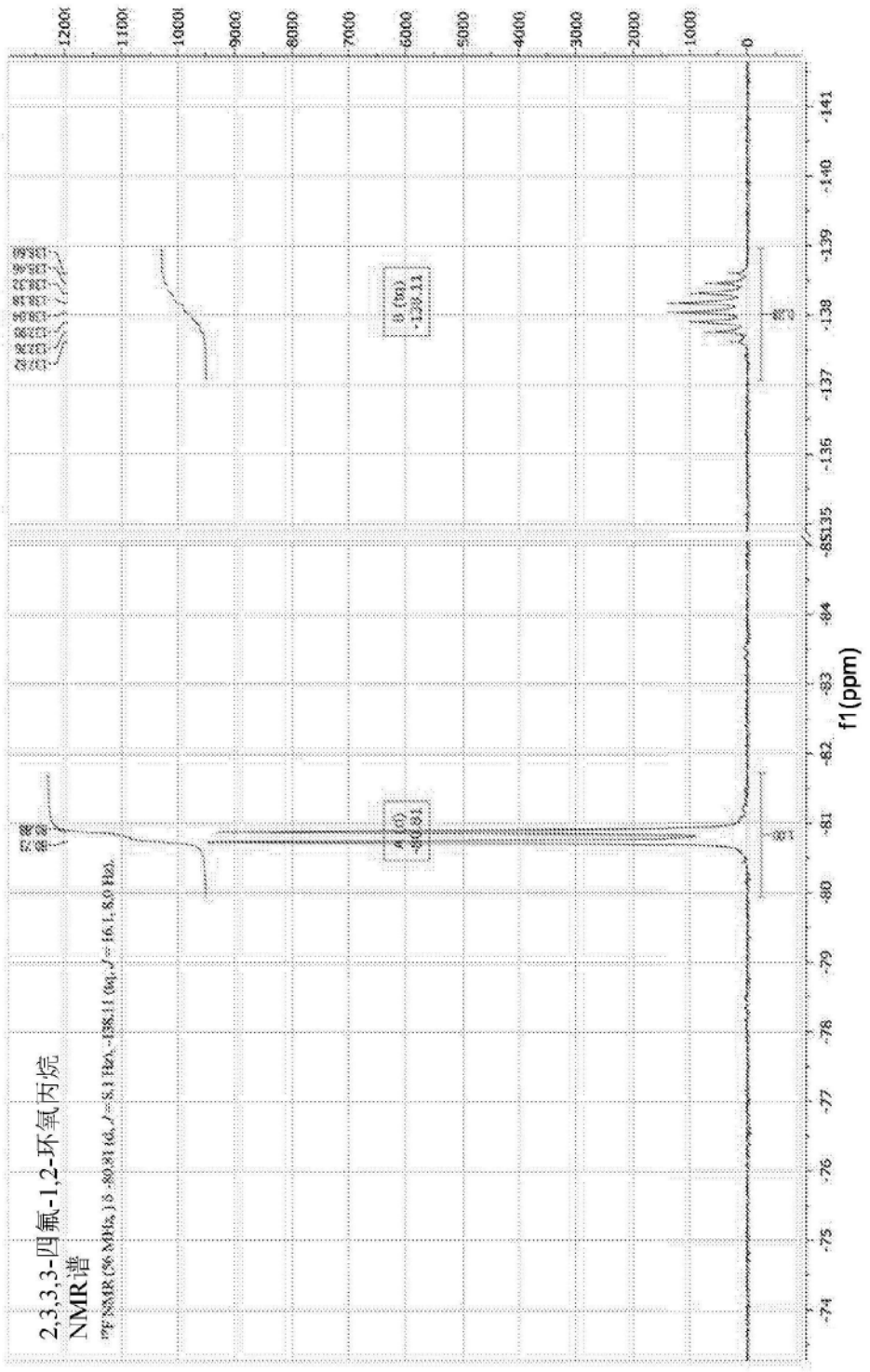


图3

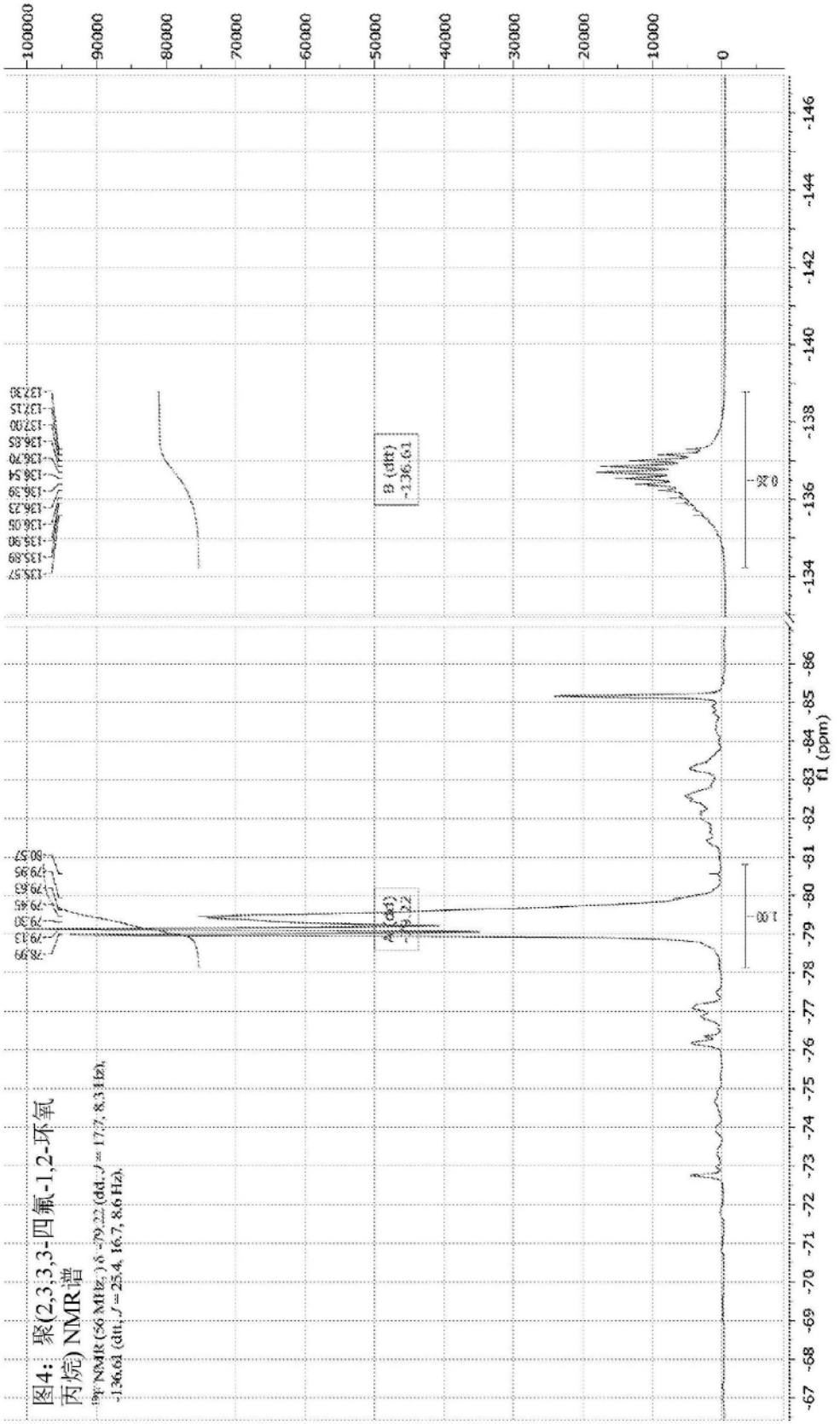


图4

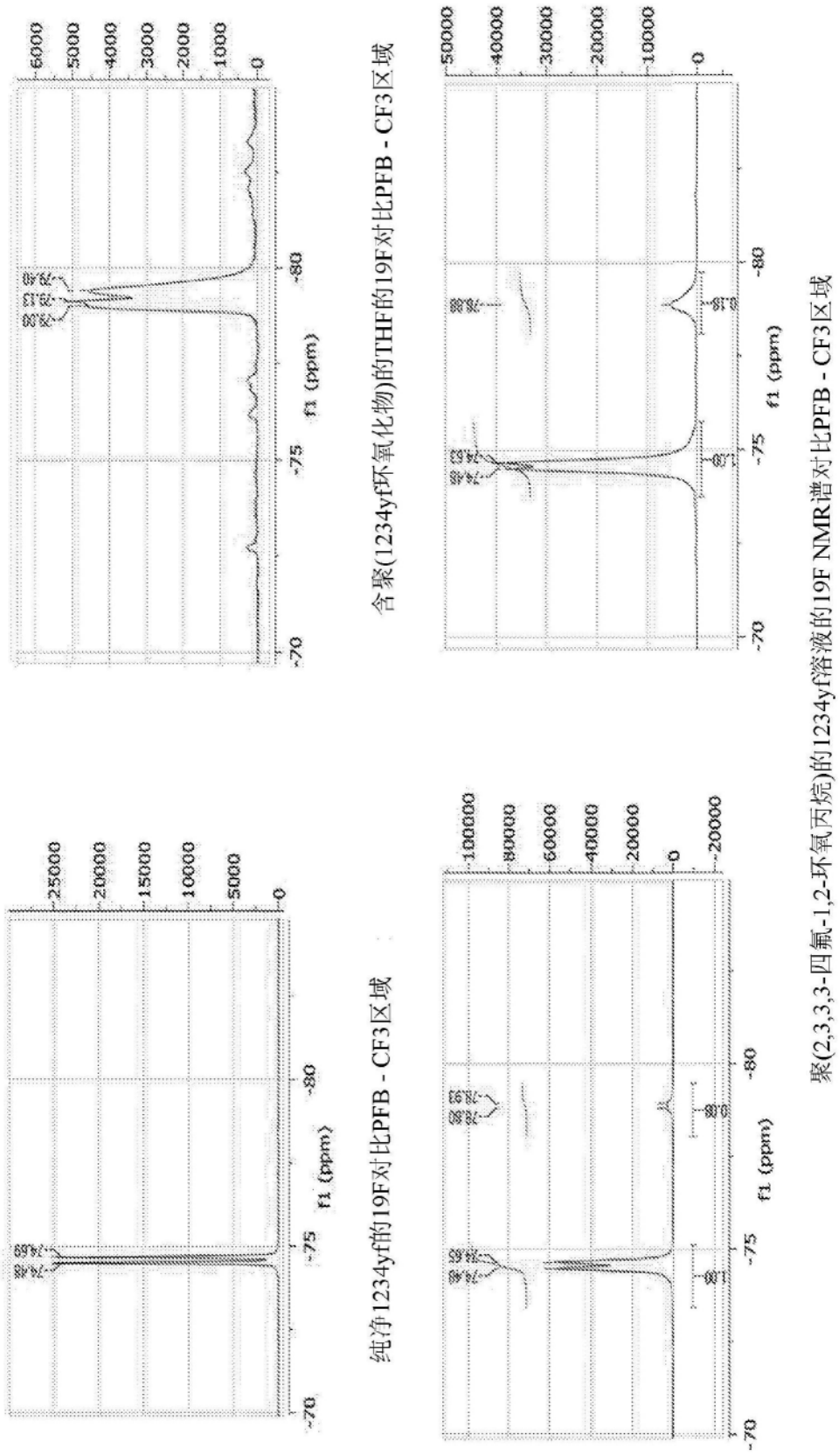

含聚(1234yf环氧化物)的THF的19F对比PFB - CF3区域
纯净1234yf的19F对比PFB - CF3区域
聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的1234yf溶液的19F NMR谱对比PFB - CF3区域
f1 (ppm)

图5a

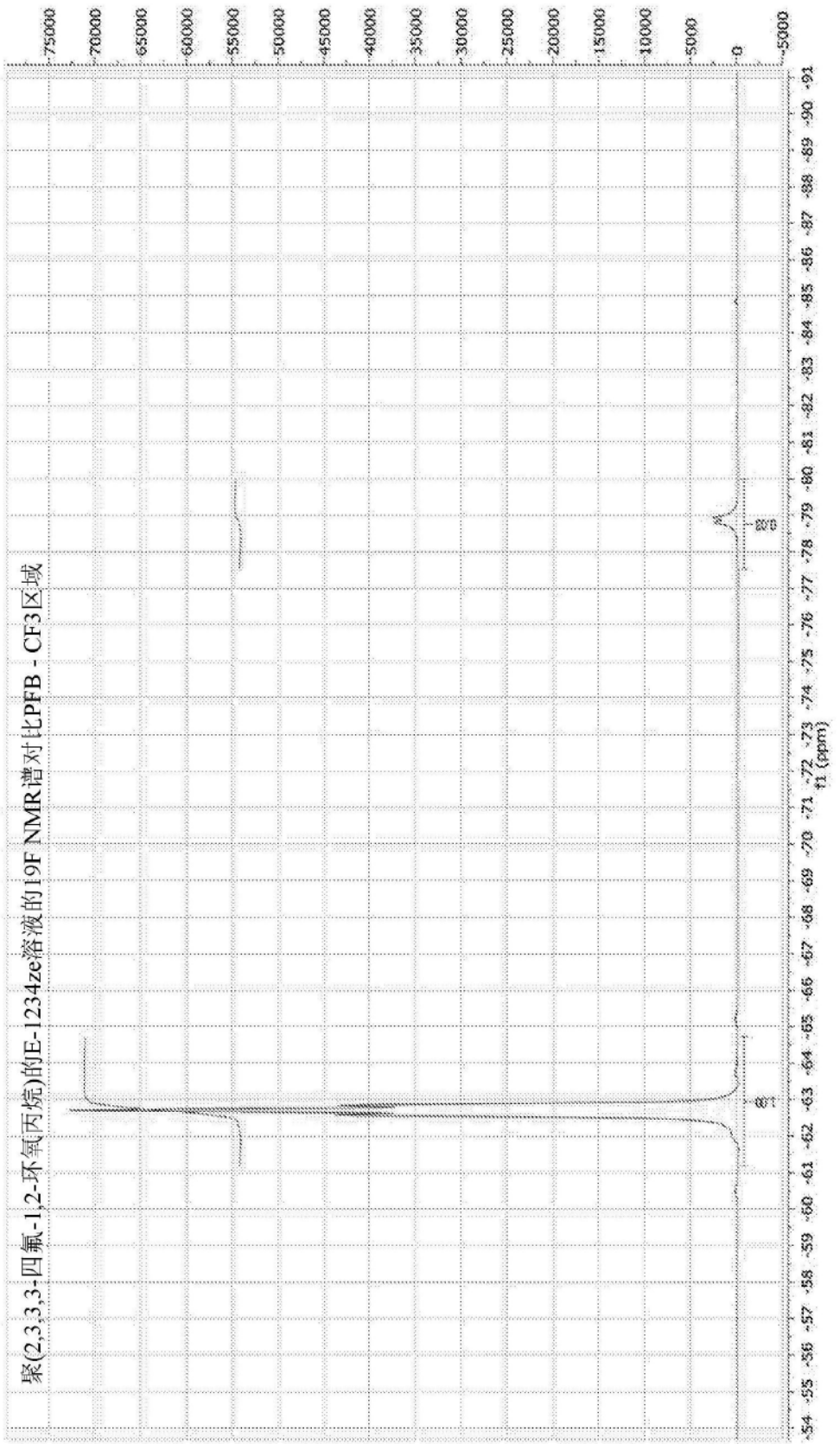

聚(2,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)的E-1234ze溶液的19F NMR谱对比PFB - CF3区域
-87.8
-63.1
f1 (ppm)

图5b

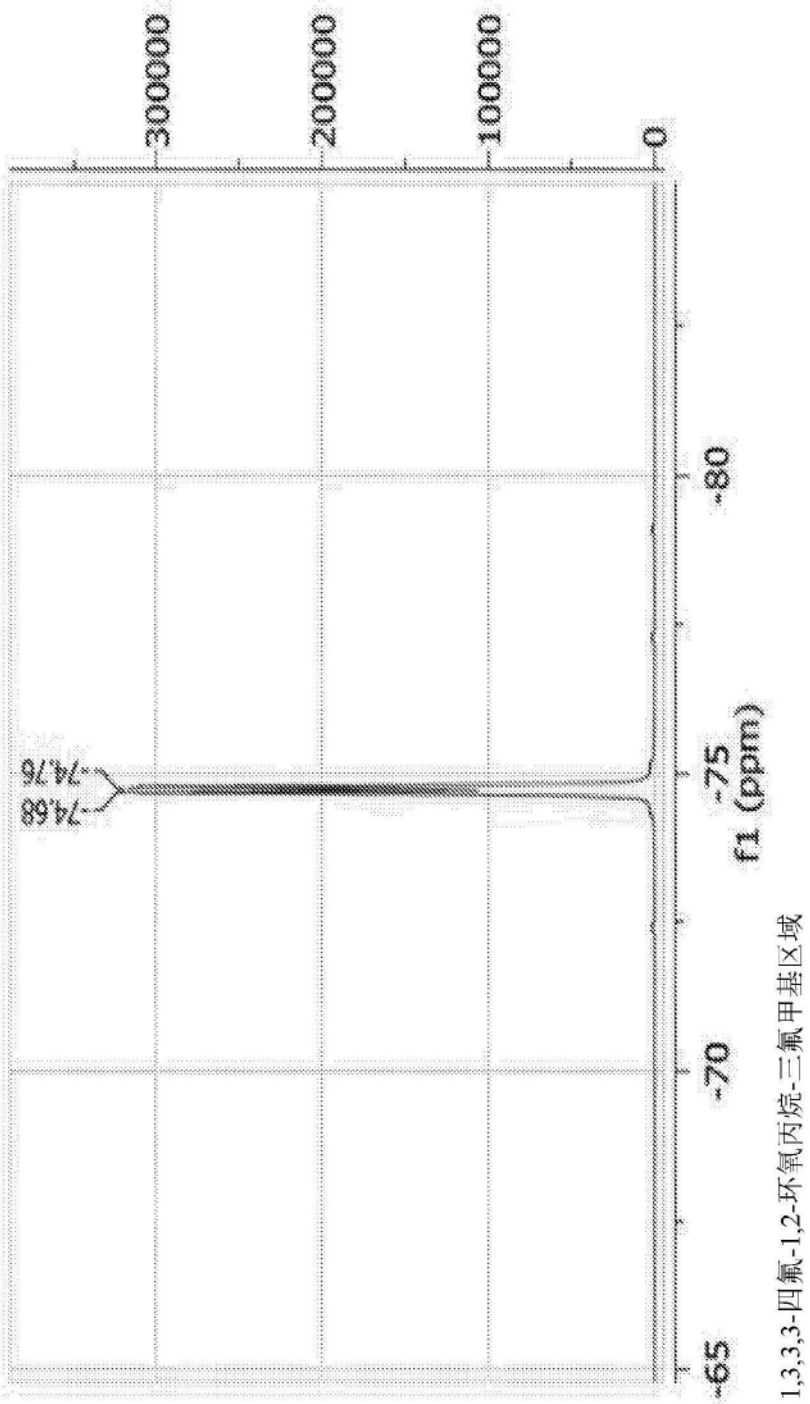

300000
200000
100000
0
-80
-75
-70
-65
f1 (ppm)
-74.68
-74.76
1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷-三氟甲基区域

图6a

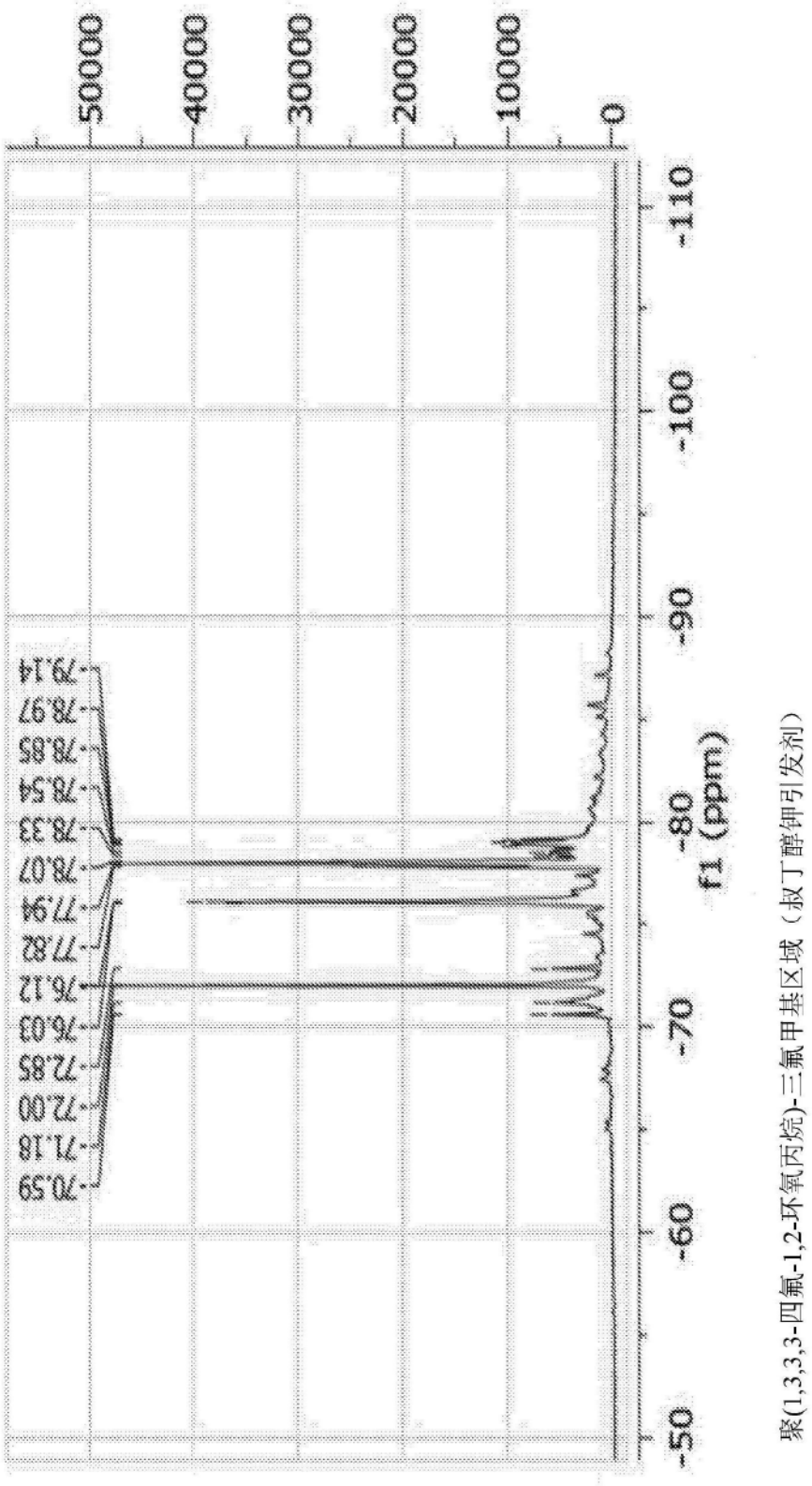

50000
40000
30000
20000
10000
0
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
f1 (ppm)
-79.14
-78.97
-78.85
-78.54
-78.33
-78.07
-77.94
-77.82
-76.12
-76.03
-72.85
-72.00
-71.18
-70.59
聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)-三氟甲基区域（叔丁醇钾引发剂）

图6b

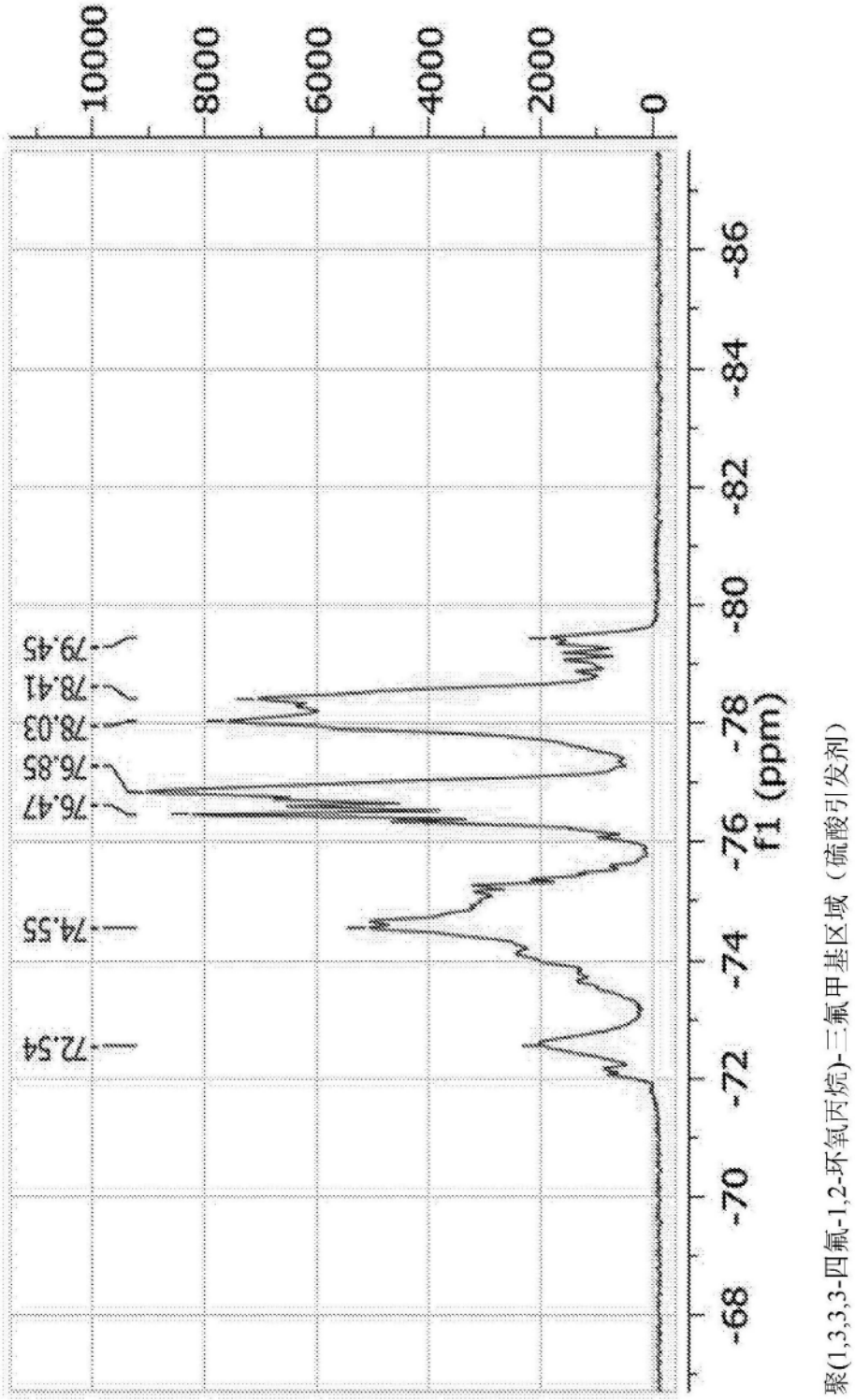

10000
8000
6000
4000
2000
0
-68
-70
-72
-74
-76
-78
-80
-82
-84
-86
f1 (ppm)
79.45
78.41
78.03
76.85
76.47
74.55
72.54
聚(1,3,3,3-四氟-1,2-环氧丙烷)-三氟甲基区域（硫酸引发剂）

图6c