

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 59/315
C07C 51/363



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00817606. X

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191226C

[22] 申请日 2000.4.20 [21] 申请号 00817606. X
[30] 优先权
[32] 1999.12.22 [33] US [31] 60/470,035
[86] 国际申请 PCT/US2000/010812 2000.4.20
[87] 国际公布 WO2001/046116 英 2001.6.28
[85] 进入国家阶段日期 2002.6.21
[71] 专利权人 德弘公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 K·欣策 裘再明
G·G·I·穆尔
W·施韦尔特费热 J·F·舒尔茨
A·T·沃尔姆 C·L·格罗斯
审查员 李 勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 全氟化酰基氟的制备方法
[57] 摘要

提供了全氟化酰基氟(特别是 3-烷氧基丙酰基氟)的制备方法。该方法产生高产率的酰基氟。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 具有以下分子式的全氟化酰基氟的制备方法



5 其中 R_f 是含 1-20 个碳原子的全氟脂族基, 所述的制备方法包括以下步骤:

(a) 提供具有以下分子式的部分氟化的含氢原料:



其中 R 是可含一个或一个以上氧原子和含 1-20 个碳原子的单价含氢脂族基; Z 选自 -OH、卤素、含 1-20 个碳原子的单价含氢直链或支链烷基或烷氧基、 $-CF_2 CF_2 OR$ 、
10 和选自 $RCOO-$ 或 $ROCF_2 CF_2 COO-$ 的酰氧基; 和

(b) 在足以使所述的原料上的氢原子被氟所取代的条件下, 使所述的原料与氟化剂接触, 使原料氟化, 其中氟化为电化学氟化或直接氟化法。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 Z 的至少一个是部分氟化的。

15 3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 Z 不含氟。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 Z 各自含有 1-5 个碳原子。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的 R 的至少一个含有甲基或乙基, 并且所述的 Z 含有甲氧基或乙氧基。

20 6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的 Z 是卤素。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的原料具有以下分子式



其中 R'' 是含 1-20 个碳原子的单价含氢烷基, R 的定义和权利要求 1 中相同。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 R'' 是部分氟化的。

25 9. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 R'' 不含氟。

10. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 R'' 各自含有 1-5 个碳原子。

11. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的 R 和 R'' 的至少一个是甲基或乙基。

30 12. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的 R 是烷基。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的氟化步骤包括将原料与未

氟化的共反应物在合适的容器中混合，并通过直接氟化将原料氟化成氟化产物，还包括将氟化产物转化为全氟化酰基氟。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于未氟化的共反应物至少为原料与未氟化的共反应物总重量的 10 重量%。

5 15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述的未氟化的共反应物是低分子量的未氟化的、无羟基的化合物。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述的未氟化的共反应物是醚。

17. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述的未氟化的共反应物是烃酯。

全氟化酰基氟的制备方法

5 发明领域

本发明涉及全氟化酰基氟、特别是全氟化的 3-烷氧基丙酰氟和这种化合物的制备方法。这些化合物是例如乙烯基醚的重要中间体，它能用于制备多种氟聚合物，包括具有增强的低温性能的氟聚合物。

10 发明背景

已经发现氟化的乙烯基醚适用于多种氟聚合物中。例如，它们可以与四氟乙烯 (TFE) 共聚而制成改性的聚四氟乙烯 (mPTFE)。同样地，它们也可与多种其它氟化单体共聚而制成氟塑料和/或氟弹性聚合物。在氟聚合物中使用乙烯基醚的一些好处述于大量评论文章中。例如，Polymer Science (聚合物科学)，1997 中 John Scheirs, Wiley Series 著的 Modern Fluoropolymers (现代氟聚合物)。还有 Emel 'yanov 等，Zh. Org. Khim (1994)，30 (8)，1266-70。

制备氟化乙烯基醚有许多路线。通常，这些路线以使用氟化酰基氟开始。例如 Polymer Science (聚合物科学)，1997 中 John Scheirs, Wiley Series 著的 Modern Fluoropolymers (现代氟聚合物) 和在此所述的其它文献。

20 虽然氟化酰基氟常用于合成氟化的乙烯基醚，但只知道极少的合成路线能由含氢前体开始产生氟化的 3-烷氧基丙酰氟。。

例如，美国专利 2, 713, 593 披露了由未氟化的羧酰基氯的电化学氟化反应形成全氟化酰基氟。

其它合成路线披露于 V. V. Berenblit 等，Zh, Prikl. Khim. (Leningrad)，
25 (1975) 48 (3) 709-11。在此路线中，烃酯经电化学氟化成全氟化酰基氟。

这些合成路线由于酰基氟的产率低，例如小于 15 重量%，所以不能完全令人满意。这与电化学氟化反应时通常低的醚产率符合。

合成酰基氟的第三条路线披露于 EPA 148, 482 (Ohsaka 等) 和 EPA 290, 848 (Oka 等)。在此路线中，四氟氧杂环丁烷与至少部分氟化酰基氟反应。所产生的中间体
30 经氟化成为氟化酰基氟。此合成路线有至少两个缺点。第一，必须合成四氟氧杂环丁烷。这为酰基氟的合成增加了额外的步骤、时间和费用。第二，至少部分氟化酰

基氟与氧杂环丁烷的反应会产生低聚物，从而降低所需的酰基氟的产率。

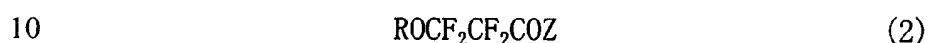
发明概述

本发明提供了由部分氟化的含氢原料制备全氟化酰基氟的方法。本发明的方法提供具有以下分子式的全氟化酰基氟



其中 R_f 是含 1-20 个（优选 1-5 个）碳原子的全氟化的直链或支链单价脂族基，优选是烷基。本发明的方法包括以下步骤

(a) 提供具有以下分子式的部分氟化的含氢原料：



其中 R 是可含氧原子的和含 1-20 个（优选 1-5 个）碳原子的单价含氢直链或支链脂族基（优选是烷基）；Z 选自 -OH、卤素（如氯或氟）、含 1-20 个（优选 1-5 个）碳原子的单价含氢直链或支链烷基或烷氧基、 $-CF_2 CF_2 OR$ 、和选自 $RCOO-$ 或 $ROCF_2 CF_2 COO-$ 的酰氧基；

(b) 在足以使原料上的氢原子被氟所取代的条件下，使原料与氟化剂接触，使原料氟化，其中氟化为电化学氟化或直接氟化法；和

(c) 可选地将步骤(b)的产物转化为全氟化酰基氟。

如有需要，R 和 Z 可部分氟化。另外，R 和 Z 可含有一个或多个氧原子。

本文所用的术语“全氟化”是指所有和碳原子相连的氢原子都被氟取代。

令人惊奇地是，本发明的方法提供了高产率（优选不小于 50 摩尔%）的式(1)的全氟化酰基氟。制造式(1)的酰基氟的先有技术一般只能产生率基本小于 50 摩尔%、一般小于 25 摩尔%的酰基氟。另外，本发明的方法使用简单。它以直接的方式提供了所需的酰基氟。

详细描述

本发明方法的原料是以下分子式的含氢化合物

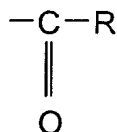


其中 R 和 Z 如上所述。R 和 Z 可相同也可不同。优选 R 和 Z 中至少有一个为甲基或乙基。式(2)的原料优选是酯、酸酐或酮。

当本发明方法的原料是酯或酸酐时，它具有以下分子式



其中 R" 是含 1-20 个(优选 1-5)个碳原子的单价含氢烷基或

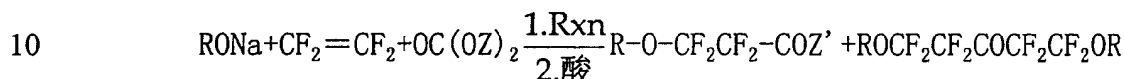


当原料是酮时, 它优选具有以下分子式:



5 其中 R 如上所述。

用于本发明的原料已于以前描述过。参见例如美国专利 2, 988, 537 (Wiley), 它披露了四氟乙烯 (TFE) 与烷氧基钠在碳酸二烷酯的存在下的反应。此反应形成了然后能用无水酸处理而产生式 (2) 的部分氟化的含氢原料的化合物。此反应的顺序可用下式来表示:



其中 Z' 选自卤素, 或含 1-20 个碳原子的含氢的单价直链或支链烷基, R 的定义如上。

还参见美国专利 5, 235, 094 (Darst 等), 它披露了合成式 (3) 的部分氟化的酯的另一路线。

15 用本领域中的技术人员公知的方法可将式 (3) 的部分氟化的酯转化成相应的酸酐。

部分氟化的原料是通过与氟接触而氟化成中间体的, 此中间体中所有存在于原料上的氢原子都被氟所取代。这是在适合取代原料上的氢原子、而不会因太过剧烈而破坏原料主链的条件下进行的。

20 可用多种技术完成原料的氟化。有用的氟化技术的例子包括电化学氟化法 (ECF) 和直接氟化法 (DF)。

电化学氟化法是公知的技术, 披露于许多公报中, 包括美国专利 2, 713, 593 和 W098/50603。它是使用氟化氢的方法。原料的电化学氟化反应直接产生了所需的式 (1) 的氟化酰基氟。结果, 无需再转化此步骤的产物。令人惊奇的是, 使用式
25 (2) 的部分氟化的前体作为原料会产生产率出乎意料高的酰基氟。

直接氟化法是另一公知的技术。此技术披露于许多文章和专利中。参见例如美国专利 5, 488, 142 (Fall 等); 美国专利 4, 523, 039 (Lagow 等); Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk Othmer 化学技术百科全书), 第 3

版, 卷 10, 636、840-855 页, 纽约 John Wiley & Sons 有限公司, 纽约(1980); Lagow 等的 Progress in Inorganic Chemistry(无机化学的进步), 26, 161-210(1979); 美国专利 4,859,747(Bierschenk 等)。

在直接氟化时, 可用惰性液体或气体稀释的氟和原料在合适的容器(如搅拌槽
5 反应器或管式反应器)中接触。选择各自的量, 使氟为化学计量过量。使氟化反应进行足以使前体上的所有氢都被氟所取代的时间。

部分氟化的原料的直接氟化反应优选在未氟化的共反应物的存在下进行。共反应物通常选自某些常用有机溶剂。共反应物优选能提供引发原料和氟化剂的自由基连锁反应的反应性氢的来源。

10 已经发现, 在本发明中, 通过正确选择未氟化的反应物, 可将酰基氟的产率大大提高到超过其它方法所获得的产率。优选的能提供这种令人惊奇的产率上的改进的未氟化反应物是未氟化的、无羟基的化合物。最优选为醚。低分子量的材料(如重均分子量不大于 150)是最优选的。

用于本发明的实施中的未氟化反应物的例子包括极性的质子惰性化合物和非
15 极性的质子惰性化合物。极性的质子惰性化合物的代表例子包括烃酯, 无环醚, 如乙醚、乙二醇二甲基醚和二乙二醇二甲基醚; 环醚, 如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、二氧戊环和 4-甲基二氧戊环; 酮, 如丙酮和 2-丁酮; 羧酸酯, 如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯和丁内酯。如有需要, 可使用极性的质子惰性化合物的混合物。可用的非极性的质子惰性化合物
20 物的代表例子包括甲苯、苯、己烷、庚烷等。如有需要, 可用非极性的质子惰性化合物的混合物。如有需要, 可将极性的质子惰性化合物与非极性的质子惰性化合物混合。选择时涉及的因素包括未氟化反应物与要氟化的原料之间的相容性和分离全氟化产品的容易性。

未氟化的共反应物和式(2)的部分氟化的化合物优选同时加入氟化反应容器
25 中。发现少到 10 重量%的共反应物对产率有良好的效果。

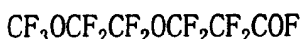
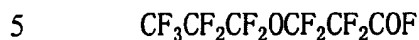
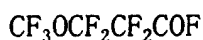
原料的直接氟化反应形成了氟化中间体, 然后用本领域中公知的技术将此中间体转化为全氟化酰基氟。例如, 可像美国专利 5,466,877(Moore)所述的那样将中间体转化为酰基氟。当然, 也可将其它技术用于此转化。

可在质子惰性的极性溶剂中使用的亲核试剂的例子包括金属氟化物(如氟化
30 铯、氟化钾)或叔胺(如三烷基胺、吡啶)。

像电化学氟化反应一样, 原料的直接氟化反应会产生产率出乎意料高的酰基

氟。

能用本发明方法制成的全氟化酰基氟的例子包括：



10 如先前所述，由本发明方法制成的酰基氟用于制备全氟化的乙烯基醚。这些醚在多种聚合物中用于共聚单体，如披露于美国专利 4,599,386 (Carlson 等)；美国专利 5,115,038 (Ihara 等)；美国专利 4,774,304 (Kuhls 等)；美国专利 5,696,616；美国专利 5,639,838；美国专利 4,931,511；美国专利 4,418,186；和美国专利 5,891,965 的那些。

15

实施例

实施例 1

将和美国专利 No. 2,713,593 中所述的类型相似的 1000 毫升电化学氟化池装上一个 0.037 米² (0.40 英尺²) 的镍阳极、一个 -40℃ 的冷凝器和一个为 -80℃ 的冷凝器，两个都集中排入 0.3 升 不锈钢倾析器中。池中装载约 900 毫升无水 HF，保持
20 在 2.4 兆帕 (35 磅/英寸²) 和 58℃，同时在 218.9 小时内加入 2224.5 克 90 重量 % CH₃OCF₂CF₂CO₂CH₃、5% (CH₃OCF₂F₄)₂C=O 和 5% 二甲基二硫醚的混合物。在反应过程中再加入 HF，使液面保持在 900 毫升。

像 W098/50603 中实施例 1 所述那样进行氟化。在 19.5 安培的平均电流和 6.0
25 伏特的平均电压下操作该池。在池达到稳态后，定时和有规律地中断电流。电流以 19.5 安培的第一电流流动 80 秒的第一时间 (T_e)。然后电流停止 4 秒的第二时间 (T_i)。

从倾析器中定时收集氟化产品原液，总量为 2384.6 克。并且，发现倾析器中的 HF 相 (总量为 618.3 克) 含有 25 摩尔% (重量/重量) 的产品。由 GC/IR、GC/MS
30 和 19F/1H NMR 测得 CF₃OCF₂CF₂C(O)F 的总产率约为理论产率的 55 摩尔%。此外，产生的副产物 CHF₂OCF₂CF₂C(O)F 的产率约为 15 摩尔%。

当用炔酯(即未经部分氟化)作为原料重复此实施例时, 酰基氟的总产率为 21 摩尔%。

实施例 2

5 使用和美国专利 5,488,142 中 Fall 和 Guerra 所述的类型相似的管式直接氟化装置, 向 5472.7 克全氟(N-甲基吗啉)的快速循环配料中以 10 毫升/小时的速度加入 108.9 克 90%(重量/重量) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ -10%THF, 在其中连续通入由 400 毫升/分钟的 F_2 和 1600 毫升/分钟的 N_2 组成的气流。在 9.3 小时的反应期间, 将温度保持在在 20°C 。用 $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ NMR 分析粗产品, 测得全氟化酯的产率按原料计为 75 10 摩尔%。全氟化酯通过与含有催化量的吡啶接触, 转化为酰基氟。当不用 THF 重复此实施例时, 产率为 51 摩尔%。

当用炔酯(即未经部分氟化)作为原料重复此实施例时, 酰基氟的总产率为 31 摩尔%。

15 实施例 3

将和美国专利 No. 2,713,593 (Brice 等)中所述的类型相似的 1000 毫升电化学氟化池装上一个 0.037 米^2 (0.40 英尺^2) 的镍阳极、一个 -40°C 的冷凝器和一个为 -80°C 的冷凝器, 两个都集中排入 0.3 升 不锈钢倾析器中。在池中装载约 900 毫升无水 HF, 保持在 2.4 兆帕 (35 磅/英寸^2) 和 58°C , 同时在 93.0 小时内加入 977.9 20 克 95 重量% $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 和 5% 二甲基二硫醚的混合物。在反应过程中再加入 HF, 使液面保持在 900 毫升。

像 W098/50603 中实施例 1 所述那样进行氟化。在 19.5 安培的平均电流和 6.1 伏特的平均电压下操作该池。在该池达到稳态后, 定时和有规律地中断电流。电流以 17.8 安培的第一电流流动 80 秒的第一时间(T_e)。然后电流停止 4 秒的第二时间 25 (T_i)。

从倾析器中定时收集氟化产品原液, 总量为 1269.9 克。并且, 发现倾析器中的 HF 相(总量为 364.1 克)含有 2 摩尔%(重量/重量)的产品。由 GC/IR、GC/MS 和 $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ NMR 测得 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ 的总产率约为理论值的 50 摩尔%。

实施例 4

由 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ 制成部分氟化的酸酐 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$ 。用 NaOH 水溶液和 MeOH 滴定酯 (83 克, 0.438 摩尔) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$, 除去 MeOH。加入浓 HCl 水溶液, 获得产率为 88% 的 68 克沸点为 76-78°C/毫米的 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 。用 P_2O_5 使 48 克

5 $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOH}$ 脱水, 获得 36 克沸点为 72-76°C/15 毫米的 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$ 。然后用和 Fall 和 Guerrain 的美国专利 5,488,142 所述类型相似的管式直接氟化装置使所得的部分氟化的化合物直接氟化。25°C 下在全氟 (N-甲基吗啉) 中 19.6 克 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$ 与作为共溶剂的 10% THF 进行直接氟化, 获得 14.5 克 $(\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CO})_2\text{O}$, 由 ^{19}F NMR 测得产率为 56%。可用公知技术将全氟化酸酐转化为

10 酰基氟。例如, 可将它与 KF 反应, 形成酰基氟和相应钾盐的混合物。然后在随后的反应中将盐转化为酰基氟。或者, 可通过将酸酐与催化量的吡啶接触, 使酸酐与 HF 反应而获得酰基氟。