

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9726083

※申請日期：92.12.19

※IPC 分類：C07D³¹⁷/₄₂
(2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造 4-氟-1,3-二噁烷-2-酮之方法

Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-1,3-dioxolan-2-on

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商索爾威佛洛爾及迪瑞威特有限公司

Solvay Fluor und Derivate GmbH

代表人：(中文/英文)

馬汀·歌斯曼博士 / Dr. Martin GOSMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 30173 漢諾威市漢斯-伯克萊路 20 號

Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 / GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中文/英文) ID :

歐拉夫·布斯

Olaf BÖSE

住居所地址：(中文/英文)

德國 30167 漢諾威市夫利德街 2 號

Fliederstraße 1, 30167 Hannover, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 / GERMANY

2. 姓 名：(中文/英文) ID：

迪克·榭佛

Dirk SEFFER

住居所地址：(中文/英文)

德國 31535 諾斯達市伯克路 14 A 號

Boelckestraße 14 A, 31535 Neustadt, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德 國 / GERMANY

3. 姓 名：(中文/英文) ID：

卡恰·彼得寇德

Katja PETERKORD

住居所地址：(中文/英文)

德國 30449 漢諾威市拉坡特路 12 號

Laportestraße 12, 30449 Hannover GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德 國 / GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2003 年 2 月 26 日；103 08 149.6
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮 (4-Fluor-1,3-dioxolan-2-on)之方法，該方法具有高選擇性。4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮可藉由用氟化鉀將氯乙烯碳酸鹽(Chlorethylencarbonat)依化學計量轉換之製造得出。該反應持續之時間總計約 24 小時。

【先前技術】

JP 2000 309583 描述一種藉由氟將乙烯碳酸鹽加以轉換以製造 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之方法。由於直接氟化反應為強烈之放熱反應，因此將乙烯碳酸鹽溶解於有機溶劑之中，並將氟氣或含氟之混合物導入該乙烯碳酸鹽中。該反應溫度則介於 20°C 至 100°C 範圍內。由於直接氟化反應為強烈之放熱反應，因此必須謹慎將該反應之溫度維持於可掌控之範圍內。根據 JP 2000 309583，被導入之氣體相將被冷卻。

【發明內容】

本發明之任務為提供一改良之製造 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之方法。此方法之突顯特點為具有高選擇性及良好之溫度表現。

根據本發明，乙烯碳酸鹽將加入 3 至 20 重量百分比之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮(依乙烯碳酸鹽之用量)。該溶液可先加熱至大約 35 °C，以完全溶解乙烯碳酸鹽。於該反應溶液中則導入氟氣或一於一惰性氣體中含有氟之混合氣體。氟於化學計量下依所含有之乙烯碳酸鹽使用，目的為限制所形成之副成分，例如氟之用量為 60 至 95 莫耳百分比，主要為 70 至 95 莫耳百分比之範圍內(依所含有之乙烯碳酸鹽)。於整個反應持續時間內，該反應溶液將冷卻至 15°C 至 45°C 之溫度。僅於氟化反應開始時，該溶液之溫度短暫超過乙烯碳酸鹽之熔點(37°C 至 39°C)。90%以上之氟化反應時間，該溶液之溫

度均低於乙烯碳酸鹽之熔點。於一實施形式中，該溶液之溫度為 20℃ 至 35℃。此所得之反應溶液在謹慎中和所生成之氫氟酸之後於真空下以多次蒸餾方式加以純化。含有乙烯碳酸鹽之餾出物 (Fraktionen) 即可做為根據本發明方法之起始物質使用。而沒有被轉換之乙烯碳酸鹽可以於製程中再循環使用。

根據本發明之方法所需之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之首以用量可根據一習知之方法加以製造。

可發現該反應混合物之熔點可藉由添加 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮而降低。因此可以此方法使反應物於低於乙烯碳酸鹽熔化溫度下彼此相互反應。

另一之發現為添加 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮不僅能降低反應混合物之溫度，且此方法也可同時使反應活性減低。

反應之選擇性可因此有相當程度之改善，其中顯示必須使用更少量之氟，以及轉換成產物之氟之產率增加。而副產物之形成同樣因此而限制。因此藉由所使用氟之用量減半即可達到根據該習知方法之產率。

本發明方法之另一優點為不需額外之惰性溶劑，其必須於合成 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮後再度加以分離去除。由此將使所得之反應溶液之純化單純化。

【實施方式】

以下範例乃將說明本發明，並不對其加以限制。

範例 1

乙烯碳酸鹽具有 37℃ 至 39℃ 之熔點，而 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮顯示之熔點約為 17℃。藉由添加 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮至乙烯碳酸鹽可以降低其熔點。結果一含有 87% 乙烯碳酸鹽以及 13% 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之混合物所顯示出之熔點大約為 20℃。

範例 2

將 2000 克之乙烯碳酸鹽於室溫下預先置入一 PFA 容器中。之後加入 616 克含有 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之溶液，其含有乙烯碳酸鹽。該總反應溶液含有 95.03 重量百分比之乙烯碳酸鹽(2483.4 克；28.22 莫耳)以及 4.88 重量百分比之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮(129.3 克；1.22 莫耳)。

該懸浮溶液加熱至 35°C，此時預先加入之乙烯碳酸鹽完全溶解。

接著由具有 PTFE-熔結片之潛入式通氣管導入一氟/氮-氣體混合物(5：95 體積%)。

結果共導入 25.23 莫耳之氟(以 100%氟做計算)。

於氟化反應進行之初，溶液之溫度短暫高於乙烯碳酸鹽之熔點。而 90%以上之氟化反應時間，該溶液之溫度均低於乙烯碳酸鹽之熔點，主要於 30°C 至 35°C 之範圍內。

於該反應結束之後，該反應溶液被純化，其方法為，首先將丙酮加入該溶液。接著將該溶液用碳酸氫鉀於攪拌下加以中和。所獲得之懸浮溶液以一吸濾器吸掉，殘留物再次以丙酮洗滌。所獲得之溶液數次於真空下蒸餾。

於此獲得 1839 克(17.34 莫耳)之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮。扣除原含有 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之用量後，得到 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之產率為 63.9%，以所使用氟之用量為根據。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造 4-氟-1,3-二噁烷-2-酮之方法。

根據本發明，乙烯碳酸鹽加入 3 至 20 重量百分比之 4-氟-1,3-二噁烷-2-酮(依乙烯碳酸鹽之用量)做為乙烯碳酸鹽之溶劑，並於 15°C 至 45°C 下導入氟氣或一含有氟於惰性氣體之混合氣體至該溶液中。

該方法之特點具有高選擇性。

陸、英文發明摘要：

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-1,3-dioxolan-2-on.

Erfindungsgemäß wird Ethylencarbonat mit 3 bis 20 Gew.-% 4-Fluor-1,3-dioxolan-2-on (bezogen auf Ethylencarbonat) als Lösungsmittel für Ethylencarbonat versetzt und in diese Lösung bei 15 bis 45°C Fluor oder ein Gemisch, das Fluor in einem inertgas enthält, eingeleitet.

Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Selektivität aus.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 092136083 號專利案申請專利範圍修正本

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之方法，該方法係以氟元素將乙烯碳酸鹽加以轉換，其特徵為，於一反應容器內將乙烯碳酸鹽與做為乙烯碳酸鹽溶劑之 3 至 20 重量百分比之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮(依乙烯碳酸鹽之用量)混合，並於 15°C 至 45°C 下導入氟氣或一含有氟於惰性氣體之混合氣體至該反應溶液中。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之製造 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮之方法，其特徵為，於該乙烯碳酸鹽中加入 4 至 14 重量百分比之 4-氟-1, 3-二噁烷-2-酮(依乙烯碳酸鹽之用量)做為乙烯碳酸鹽之溶劑。
3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其特徵為，該反應不添加其他溶劑。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，該反應於低於乙烯碳酸鹽之熔點下進行。
5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，使用依化學計量用量上之氟，主要為 60 至 95 莫耳%，依所含有之乙烯碳酸鹽，目的為侷限所形成之副成分。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，無轉換之乙烯碳酸鹽用量可以於製程中再循環使用。