(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120019038 A
(43)申请公布日 2025.05.16

(21)申请号 202380070806.5
(22)申请日 2023.10.04
(30)优先权数据
2022-160518 2022.10.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/036298 2023.10.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/075802 JA 2024.04.11
(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
(72)发明人 岸川洋介 星谷尚亨 石原寿美
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 崔立宇 褚瑶杨
(51)Int.Cl.
C07C 43/12(2006.01)
C11D 7/28(2006.01)
C09K 5/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

含氟醚化合物及其制造方法

(57)摘要

提供一种含氟醚化合物,其由通式:R^1-R^2-O-R^3-R^4(式中,R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1～10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2～10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3～10的含氟亚烷基,R^3为单键、碳原子数为1～5的非氟化亚烷基或碳原子数为1～10的氟化亚烷基,R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2)所表示。

CN 120019038 A

1.一种含氟醚化合物,其由通式:R^1-R^2-O-R^3-R^4所表示,

式中,

R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,

R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1～10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2～10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3～10的含氟亚烷基,

R^3为单键、碳原子数为1～5的非氟化亚烷基或碳原子数为1～10的氟化亚烷基,

R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2。

2.如权利要求1所述的含氟醚化合物,其中,R^1为-CH_2F、-CHF_2或-CHFI。

3.如权利要求1或2所述的含氟醚化合物,其中,R^2为:

通式:-$(CHF)_{n1}$-所示的氟化亚烷基,式中,n1为1～10的整数;或

通式:-$(CHF)_{n2}$-CH_2-所示的氟化亚烷基,式中,n2为1～9的整数;或

-$(CHF)_{n7}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-所示的氟化亚烷基,式中,n7为1～7的整数,q为1～6的整数;或

-$(CHF)_{n7}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-所示的氟化亚烷基,式中,n7为1～7的整数,q为1～6的整数。

4.如权利要求1～3中任一项所述的含氟醚化合物,其中,R^1-R^2-为:

CH_2F-CHF-;或

通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n3}$-CH_2-所示的氟化烷基,式中,n3为0～4的整数;或

通式:CHF_2-CHF-$(CHF-CHF)_{n8}$-CH_2-CHX^{11}-$(CH_2)_q$-所示的氟化烷基,式中,n8为0～2的整数,X^{11}为I或H,q为1～6的整数。

5.如权利要求1～4中任一项所述的含氟醚化合物,其中,R^3为:

单键;

碳原子数为1～5的非氟化亚烷基;

通式:-$(CHF)_{n4}$-所示的氟化亚烷基,式中,n4为1～10的整数;或

通式:-$(CHF)_{n5}$-CH_2-所示的氟化亚烷基,式中,n5为1～9的整数。

6.如权利要求1～5中任一项所述的含氟醚化合物,其中,R^4-R^3-为:

碳原子数1～4的非氟化烷基;或

通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n6}$-CH_2-所示的氟化烷基,式中,n6为0～4的整数。

7.如权利要求1～6中任一项所述的含氟醚化合物,其为选自由$CH_2FCHFOCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCHFCFH_2$、$CH_2FCHFCH_2OCH_2CH_3$、$CH_2FCHFCHFCHFCH_2OCH_3$、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCHFCFH_2、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_2CH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3和CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3组成的组中的至少1种。

8.一种组合物,其含有:

权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物;以及

选自由醇类、醚类、烷烃类、烯烃类、全氟化碳类、全氟化叔胺类、全氟化醚类、环烷烃类、酯类、酮类、芳香族化合物类、硅氧烷类、氢氯烃类、氢氯氟烃类和氢氟烃类组成的组中的至少1种。

9.一种传热流体,其含有权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物或权利要求8所

述的组合物。

10.一种清洗用溶剂,其含有权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物或权利要求8所述的组合物。

含氟醚化合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及含氟醚化合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 含氟醚不仅被用作溶剂,而且被用于广泛的用途。

[0003] 作为含氟醚,例如专利文献1中记载了由通式:Rh'(O-Rf)m(式中,m=3~4,Rf独立地为全氟脂肪族基团,Rh'独立地为具有3个~约8个碳原子的直链或支链的烃)所表示的化合物。

[0004] 例如专利文献2中记载了一种氢氟醚化合物,其包含2个末端氟化烷基和介于链中的取代或非取代的氧亚甲基,上述氟化烷基分别仅包含1个氢原子,并且根据情况包含至少1个链中杂原子,其中,上述氢原子为单氟亚甲基部分的一部分。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2008-529975号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2009-507840号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 专利文献1和2中记载了下述内容:这样,与醚化合物的氧键合的2个基团中,至少一个基团由全氟脂肪族基团构成;至少一个基团由仅包含1个氢原子的氟化烷基构成。

[0011] 但是,并不知道与醚化合物的氧键合的2个基团中的至少一个基团由不包含CF_3-(三氟甲基)和-CF_2-所示的单元(二氟亚甲基)的基团构成的含氟醚。

[0012] 本公开中,目的在于提供一种含氟醚化合物,其具有不包含三氟甲基和二氟亚甲基的基团作为与醚化合物的氧键合的2个基团中的至少一个基团。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 根据本公开,提供一种含氟醚化合物,其由通式:R^1-R^2-O-R^3-R^4所表示。

[0015] (式中,

[0016] R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,

[0017] R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1~10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2~10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3~10的含氟亚烷基,

[0018] R^3为单键、碳原子数为1~5的非氟化亚烷基或碳原子数为1~10的氟化亚烷基,

[0019] R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2)

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本公开,可以提供一种含氟醚化合物,其具有不包含三氟甲基和二氟亚甲基的基团作为与醚化合物的氧键合的2个基团中的至少一个基团。

具体实施方式

[0022] 以下,对本公开的具体实施方式进行详细说明,但本公开不限定于下述实施方式。

[0023] 本公开的含氟醚化合物为由通式:R^1-R^2-O-R^3-R^4所示的含氟醚化合物。

[0024] (式中,R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1~10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2~10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3~10的含氟亚烷基,R^3为单键、碳原子数为1~5的非氟化亚烷基或碳原子数为1~10的氟化亚烷基,R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2)

[0025] R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,优选为-CH_2F、-CHF_2或-CHFI,更优选为-CH_2F。本公开的含氟醚化合物的特征之一在于,与醚化合物的氧键合的2个基团中的至少一个基团在末端不具有CF_3-(三氟甲基)。

[0026] R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1~10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2~10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3~10的含氟亚烷基。本公开的含氟醚化合物的特征之一在于,与醚化合物的氧键合的2个基团中的至少一个基团必须包含-CHF-所示的单元,不包含-CF_2-所示的单元。

[0027] 在R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的氟化亚烷基的情况下,作为R^2,例如优选-$(CHF)_{n1}$-(n1为1~10的整数)所示的氟化亚烷基。

[0028] 在R^2为仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的氟化亚烷基的情况下,作为R^2,例如可以举出-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n2}$-$(CH_2)_{m1}$-(n2为1~4的整数,m1为1以上的整数)所示的氟化亚烷基、-$(CHF)_{n7}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-(式中,n7为1~7的整数,q为1~6的整数)所示的氟化亚烷基等。

[0029] 在R^2为仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的氟化亚烷基的情况下,作为R^2,优选-$(CHF)_{n2}$-CH_2-(n2为1~9的整数)所示的氟化亚烷基、或-$(CHF)_{n7}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-(式中,n7为1~7的整数,q为1~6的整数)所示的氟化亚烷基,更优选-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n3}$-CH_2-(n3为0~4的整数)所示的氟化亚烷基、或-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-(式中,n8为0~2的整数,q为1~6的整数)。

[0030] 在R^2为仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的亚烷基的情况下,作为R^2,优选-$(CHF)_{n7}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-(式中,n7为1~7的整数,q为1~6的整数)所示的氟化亚烷基,更优选-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-(式中,n8为0~2的整数,q为1~6的整数)所示的氟化亚烷基。

[0031] 在表示含氟醚化合物的通式中,作为R^1-R^2-所示的基团,优选CH_2F-CHF-、或通式:CH_2F-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n3}$-CH_2-(式中,n3为0~4的整数)所示的氟化烷基、或通式:CHF_2-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CHX^{11}-$(CH_2)_q$-(式中,n8为0~2的整数,X^{11}为I或H,q为1~6的整数)所示的氟化烷基。

[0032] n3优选为0或1。

[0033] R^3为单键、碳原子数为1~5的非氟化亚烷基或碳原子数为1~10的氟化亚烷基。R^3的碳原子数优选为0~5、更优选为0~3、进一步优选为0或1。R^3的非氟化亚烷基的碳原子数优选为1或2。R^3的氟化亚烷基的碳原子数优选为1~5、更优选为1或2。

[0034] 作为R^3,优选单键、碳原子数为1～5的非氟化亚烷基、-$(CHF)_{n4}$-(式中,n4为1～10的整数)所示的氟化亚烷基、或-$(CHF)_{n5}$-CH_2-(式中,n5为1～9的整数)所示的氟化亚烷基。

[0035] R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2,优选-CH_3或-CH_2F。

[0036] 在表示含氟醚化合物的通式中,作为R^4-R^3-所示的基团,优选碳原子数1～4的非氟化烷基、或通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n6}$-CH_2-(式中,n6为0～4的整数)所示的氟化烷基。

[0037] R^4-R^3-所示的基团为非氟化烷基时的非氟化烷基的碳原子数优选为1或2。

[0038] n6优选为0或1。

[0039] 作为含氟醚化合物,优选选自由$CH_2FCHFOCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCHFCFH_2$、$CH_2FCHFCH_2OCH_2CH_3$、$CH_2FCHFCHFCHFCH_2OCH_3$、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-$OCHFCFH_2$、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_2CH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3和CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3组成的组中的至少1种。

[0040] 本公开的含氟醚化合物例如可以通过使CHF＝CHF与通式:R^4-R^3-OH(式中,R^3和R^4如上所述)所示的醇在碱性化合物的存在下反应,从而制造通式:CH_2F-CHF-O-R^3-R^4(式中,R^3和R^4如上所述)所示的含氟醚化合物的制造方法来制造(以下有时称为第1制造方法)。

[0041] 在第1制造方法中,碱性化合物作为催化剂发挥作用。作为碱性化合物,优选无机的碱性化合物,更优选NaOH、KOH、CsOH、LiOH、$Ca(OH)_2$、$Ba(OH)_2$等碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物。

[0042] 碱性化合物的使用量相对于醇1摩尔优选为0.01摩尔～1.0摩尔、更优选为0.2摩尔～0.8摩尔。

[0043] CHF＝CHF与醇的反应可以在溶剂中进行。作为溶剂,可以举出水、二乙醚、甘醇二甲醚类、二噁烷、四氢呋喃、乙腈等极性有机溶剂。

[0044] CHF＝CHF与醇的反应的压力优选为1.0MPaG～2.0MPaG。CHF＝CHF与醇的反应的温度优选为20℃～95℃。

[0045] 本公开的含氟醚化合物例如可以通过下述制造方法来制造(以下有时称为第2制造方法):

[0046] 通过在甲醇上加成CHF＝CHF,制造通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n3}$-CH_2OH(式中,n3为0～4的整数)所示的含氟醇,

[0047] 使含氟醇与R^4-R^3-X(式中,R^3和R^4如上所述,X为卤素原子或-OSO_3R'(式中,R'为非氟化烷基或氟化烷基))所示的化合物反应,制造通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n3}$-CH_2-O-R^3-R^4(式中,n3、R^3和R^4如上所述)所示的含氟醚化合物。

[0048] 在第2制造方法中,首先,通过在甲醇上加成CHF＝CHF而制造含氟醇。

[0049] 含氟醇中的n3表示CHF＝CHF的聚合度。n3为0～4的整数,优选为0或1。

[0050] 甲醇与CHF＝CHF的反应可以在自由基引发剂的存在下进行。在自由基引发剂的存在下进行反应的情况下,自由基引发剂分解而产生自由基,所产生的自由基夺取甲醇的羟基所键合的碳上的氢原子,由此生成甲醇自由基,进行在甲醇自由基上加成CHF＝CHF的反应(所谓的调聚反应)。

[0051] 作为自由基引发剂,优选有机过氧化物,可以举出过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类、2-乙基己酰基(叔丁基)过氧化物、过氧化异丁

酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类、二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等。作为自由基引发剂,其中优选二叔丁基过氧化物。

[0052] CHF=CHF的使用量相对于1摩尔的甲醇优选为0.01摩尔~100摩尔。

[0053] 自由基引发剂的使用量相对于1摩尔的甲醇优选为0.01摩尔~2摩尔。

[0054] 甲醇与CHF=CHF的反应的温度可以适当选择,优选为-78℃~200℃。另外,甲醇与CHF=CHF的反应的温度优选为自由基聚合引发剂的分解温度以上,优选小于基质和产物的分解温度。

[0055] 甲醇与CHF=CHF的反应的压力可以适当选择,优选为0~5.0MPaG。甲醇与CHF=CHF的反应的时间可以适当选择,优选为0.1小时~96小时。

[0056] 在第2制造方法中,接着,通过使所得到的含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物反应,将含氟醇的氧烷基化,制造含氟醚化合物。

[0057] X为卤素原子的情况下,使氢化钠等碱与含氟醇作用,使生成的含氟醇盐与R^4-R^3-X(X为卤素原子)所示的化合物反应,由此可以制造含氟醚化合物。

[0058] 另外,在X为-OSO_3R'(式中,R'为非氟化烷基或氟化烷基)的情况下,例如,在氢氧化物的水溶液中,使含氟醇与R^4-R^3-X(X为-OSO_3R')所示的化合物反应,由此可以制造含氟醚化合物。

[0059] 作为R^4-R^3-X(X为-OSO_3R')所示的化合物,优选$(R^4$-R^3-O-$)_2SO_2$(R^3和R^4如上所述)。

[0060] 含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物的反应的压力优选为0.1MPaG~2.0MPaG。含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物的反应的温度优选为20℃~95℃。

[0061] 本公开的含氟醚化合物例如可以通过下述制造方法来制造(以下有时称为第3制造方法):

[0062] 通过使CHF=CHF与I_2和IF_5反应而制造通式:R^1-CHF-I(式中,R^1为-CHF_2或-CHFI)所示的第1含氟烷基碘化物,通过在第1含氟烷基碘化物上加成CHF=CHF而制造通式:R^1-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-I(式中,R^1如上所述,n8为1或2)所示的第2含氟烷基碘化物,

[0063] 通过使第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与通式:CH_2=CH-$(CH_2)_q$-OH(式中,q为1以上的整数)所示的不饱和化合物反应,制造通式:R^1-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-OH(式中,R^1如上所述,n8为0~2的整数,q为1~6的整数)所示的第1含氟醇,

[0064] 任意地,将第1含氟醇还原,制造通式:R^1-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-OH(式中,R^1如上所述,n8为0~2的整数,q为1~6的整数)所示的第1含氟醇,

[0065] 使第1含氟醇或第2含氟醇与R^4-R^3-X(式中,R^3和R^4如上所述,X为卤素原子或-OSO_3R'(式中,R'为非氟化烷基或氟化烷基))所示的化合物反应,制造通式:R^1-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-CH_2-CHX^{11}-$(CH_2)_q$-O-R^3-R^4(式中,n8为0~2的整数,X^{11}为I或H,q为1~6的整数,R^3和R^4如上所述)所示的含氟醚化合物。

[0066] 在第3制造方法中,首先,通过使CHF=CHF与I_2和IF_5反应而制造通式:R^1-CHF-I(式中,R^1为-CHF_2或-CHFI)所示的第1含氟烷基碘化物,通过在第1含氟烷基碘化物上加成CHF=CHF而制造通式:R^1-CHF-$(CHF\text{-}CHF)_{n8}$-I(式中,R^1如上所述,n8为1或2)所示的第2含氟烷基碘化物。

[0067] I_2和IF_5的使用量相对于1摩尔的CHF=CHF优选为0.5摩尔~2摩尔。

[0068] CHF=CHF与I_2和IF_5的反应可以在溶剂中进行。

[0069] CHF＝CHF与I_2和IF_5的反应的温度可以适当选择,优选为-78℃～200℃。CHF＝CHF与I_2和IF_5的反应的压力可以适当选择,优选为0～5.0MPaG。CHF＝CHF与I_2和IF_5的反应的时间可以适当选择,优选为0.1小时～96小时。

[0070] 第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应是以第1含氟烷基碘化物为调聚剂、以CHF＝CHF为主链物的调聚反应,通过该反应生成第2含氟烷基碘化物。

[0071] 第2含氟烷基碘化物中的n8表示CHF＝CHF的聚合度。n8为1或2,优选为1。

[0072] 第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应可以在自由基引发剂的存在下进行。作为自由基引发剂,可以举出有机过氧化物、偶氮系化合物等。

[0073] 作为有机过氧化物,可以举出过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类、2-乙基已酰基(叔丁基)过氧化物、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类、二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等。

[0074] 作为偶氮化合物,可以举出偶氮二异丁腈等。

[0075] CHF＝CHF的使用量相对于1摩尔的含氟烷基碘化物优选为0.01摩尔～100摩尔。

[0076] 自由基引发剂的使用量相对于1摩尔的含氟烷基碘化物优选为0.01摩尔～2摩尔。

[0077] 第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应的温度可以适当选择,优选为-78℃～200℃。另外,第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应的温度优选为自由基聚合引发剂的分解温度以上,优选小于基质和产物的分解温度。

[0078] 第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应的压力可以适当选择,优选为0～5.0MPaG。第1含氟烷基碘化物与CHF＝CHF的反应的时间可以适当选择,优选为0.1小时～96小时。

[0079] 在第3制造方法中,接着,通过使第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与通式:CH_2＝CH-$(CH_2)_q$-OH(式中,q为1以上的整数)所示的不饱和化合物反应,制造通式:R^1-CHF-(CHF-CHF)$_{n8}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-OH(式中,R^1如上所述,n8为0～2的整数,q为1～6的整数)所示的含氟醇。

[0080] 含氟醇的R^1与第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物的R^1相同,为-CHF_2或-CHFI。

[0081] 含氟醇的n8为0～2的整数,优选为0或1。

[0082] 第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与不饱和化合物的反应可以在产生自由基的化合物的存在下进行。作为这样的化合物,可以举出有机过氧化物、偶氮系化合物等。

[0083] 作为有机过氧化物,可以举出过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类、2-乙基已酰基(叔丁基)过氧化物、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类、二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等。

[0084] 作为偶氮化合物,可以举出偶氮二异丁腈等。

[0085] 不饱和化合物的使用量相对于1摩尔的第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物优选为0.01摩尔～100摩尔。

[0086] 产生自由基的化合物的使用量相对于1摩尔的第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物优选为0.001摩尔～1摩尔。

[0087] 第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与不饱和化合物的反应的温度可以适当选择,优选为50℃～200℃。第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与不饱和化合物的

反应的压力可以适当选择,优选为0.1MPaG～5MPaG。第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与不饱和化合物的反应的时间可以适当选择,优选为0.1小时～96小时。

[0088] 在第3制造方法中,接着,通过使所得到的含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物反应,将含氟醇的氧烷基化,制造含氟醚化合物。

[0089] 在X为卤素原子的情况下,使氢化钠等碱与含氟醇作用,使生成的含氟醇盐与R^4-R^3-X(X为卤素原子)所示的化合物反应,由此可以制造含氟醚化合物。

[0090] 另外,在X为-OSO_3R'(式中,R'为非氟化烷基或氟化烷基)的情况下,例如在氢氧化物的水溶液中,使含氟醇与R^4-R^3-X(X为-OSO_3R')所示的化合物反应,由此可以制造含氟醚化合物。

[0091] 作为R^4-R^3-X(X为-OSO_3R')所示的化合物,优选$(R^4$-R^3-O-$)_2SO_2$(R^3和R^4如上所述)。

[0092] 含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物的反应的压力优选为0.1MPaG～2.0MPaG。含氟醇与R^4-R^3-X所示的化合物的反应的温度优选为20℃～95℃。

[0093] 在第3制造方法中,可以将第1含氟醇还原为第2含氟醇。还原例如可以通过使用金属催化剂和氢、或者使用锌作为还原剂来进行。

[0094] 本公开的含氟醚化合物例如可以通过下述制造方法来制造(以下有时称为第4制造方法):

[0095] 通过使CHF＝CHF与I_2和IF_5反应而制造通式:R^1-CHF-I(式中,R^1为-CHF_2或-CHFI)所示的第1含氟烷基碘化物,通过在第1含氟烷基碘化物上加成CHF＝CHF而制造通式:R^1-CHF-$(CHF-CHF)_{n8}$-I(式中,R^1如上所述,n8为1或2)所示的第2含氟烷基碘化物,

[0096] 通过使第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与通式:CH_2＝CH-$(CH_2)_q$-O-R^3-R^4(式中,q为1以上的整数,R^3和R^4如作为本公开的含氟醚化合物所具有的R^3和R^4在上文中记载的那样)所示的不饱和化合物反应,制造通式:R^1-CHF-$(CHF-CHF)_{n8}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-O-R^3-R^4(式中,R^1、R^3和R^4如上所述,n8为0～2的整数,q为1～6的整数)所示的含氟醚化合物。

[0097] 第1含氟烷基碘化物和第2含氟烷基碘化物的制造方法如在第3制造方法中说明的那样。

[0098] 作为第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与通式:CH_2＝CH-$(CH_2)_q$-O-R^3-R^4所示的不饱和化合物的反应、第1含氟烷基碘化物或第2含氟烷基碘化物与通式:CH_2＝CH-$(CH_2)_q$-OH所示的不饱和化合物的反应,可以通过与在第3制造方法中说明的方法同样的方法来进行。

[0099] 将所得到的含氟醚化合物还原,可以制造通式:R^1-CHF-$(CHF-CHF)_{n8}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-O-R^3-R^4(式中,R^1、R^3和R^4如上所述,n8为0～2的整数,q为1～6的整数)所示的含氟醚化合物。还原例如可以通过使用金属催化剂和氢、或者使用锌作为还原剂来进行。

[0100] 本公开的组合物可以含有上述的含氟醚化合物和溶剂。作为溶剂,可以为选自由醇类、醚类、烷烃类、烯烃类、全氟化碳类、全氟化叔胺类、全氟化醚类、环烷烃类、酯类、酮类、芳香族化合物类、硅氧烷类、氢氯烃类、氢氯氟烃类和氢氟烃类组成的组中的至少1种。

[0101] 另外,本公开的组合物可以含有上述的含氟醚化合物、以及表面活性剂、稳定剂、颜料、染料、着色剂、抗氧化剂、阻燃剂等其他成分。

[0102] 另外,本公开的组合物可以含有上述的含氟醚化合物和与上述的含氟醚化合物不同的其他含氟醚化合物。作为其他含氟醚化合物,例如可以举出氢氟醚化合物。

[0103] 本公开的含氟醚化合物和本公开的组合物可以适合用作传热流体、清洗用溶剂、调整发泡绝热材料的气泡尺寸的气泡尺寸调节剂、灭火剂、载流体、工作用流体、聚合用溶剂、研磨剂、干燥剂、抗蚀剂展开剂、抗蚀剂剥离剂等。例如,可以用于日本特表2009-507840号公报中记载的氢氟醚化合物的用途。

[0104] 以上对实施方式进行了说明,但可以理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行各种变更。

[0105] 本公开的主要实施方式如下。

[0106] <1>根据本公开的第1观点,提供一种含氟醚化合物,其由通式:R^1-R^2-O-R^3-R^4所表示。

[0107] (式中,

[0108] R^1为-CH_3、-CH_2F、-CHF_2、-CH_2I或-CHFI,

[0109] R^2为仅由-CHF-所示的单元构成的碳原子数为1～10的氟化亚烷基、或仅由-CHF-所示的单元和-CH_2-所示的单元构成的碳原子数为2～10的氟化亚烷基、或仅由-CFH-所示的单元、-CH_2-所示的单元和-CHI-所示的单元构成的碳原子数为3～10的含氟亚烷基,

[0110] R^3为单键、碳原子数为1～5的非氟化亚烷基或碳原子数为1～10的氟化亚烷基,R^4为-CH_3、-CH_2F或-CHF_2)

[0111] <2>根据本公开的第2观点,提供基于第1观点的含氟醚化合物,其中,R^1为-CH_2F、-CHF_2或-CHFI。

[0112] <3>根据本公开的第3观点,提供基于第1观点或第2观点的含氟醚化合物,其中,R^2为:

[0113] 通式:-$(CHF)_{n1}$-(式中,n1为1～10的整数)所示的氟化亚烷基;或

[0114] 通式:-$(CHF)_{n2}$-CH_2-(式中,n2为1～9的整数)所示的氟化亚烷基;或

[0115] -$(CHF)_{n7}$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_q$-(式中,n7为1～7的整数,q为1～6的整数)所示的氟化亚烷基;或

[0116] -$(CHF)_{n7}$-CH_2-CHI-$(CH_2)_q$-(式中,n7为1～7的整数,q为1～6的整数)所示的氟化亚烷基。

[0117] <4>根据本公开的第4观点,提供基于第1观点～第3观点中的任一者的含氟醚化合物,其中,R^1-R^2-为:

[0118] CH_2F-CHF-;或

[0119] 通式:CH_2F-CHF-$(CHF-CHF)_{n3}$-CH_2-(式中,n3为0～4的整数)所示的氟化烷基;或

[0120] 通式:CHF_2-CHF-$(CHF-CHF)_{n8}$-CH_2-CHX^{11}-$(CH_2)_q$-(式中,n8为0～2的整数,X^{11}为I或H,q为1～6的整数)所示的氟化烷基。

[0121] <5>根据本公开的第5观点,提供基于第1观点～第4观点中的任一者的含氟醚化合物,其中,R^3为:

[0122] 单键;

[0123] 碳原子数为1～5的非氟化亚烷基;

[0124] 通式:-$(CHF)_{n4}$-(式中,n4为1～10的整数)所示的氟化亚烷基;或

[0125] 通式:-$(CHF)_{n5}$-CH_2-(式中,n5为1～9的整数)所示的氟化亚烷基。

[0126] <6>根据本公开的第6观点,提供基于第1观点～第5观点中的任一者的含氟醚化合

物,其中,R^4-R^3-为:

[0127] 碳原子数1～4的非氟化烷基;或

[0128] 通式:CH_2F-CHF-(CHF-CHF)$_{n6}$-CH_2-(式中,n6为0～4的整数)所示的氟化烷基。

[0129] <7>根据本公开的第7观点,提供基于第1观点～第6观点中的任一者的含氟醚化合物,其为选自由$CH_2FCHFOCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCH_3$、$CH_2FCHFCH_2OCHFCFH_2$、$CH_2FCHFCH_2OCH_2CH_3$、$CH_2FCHFCHFCHFCH_2OCH_3$、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-$OCHFCFH_2$、CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_2CH_3、CHF_2-CHF-CH_2-CHI-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3和CHF_2-CHF-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3组成的组中的至少1种。

[0130] <8>根据本公开的第8观点,提供一种组合物,其含有:

[0131] 基于第1观点～第7观点中的任一者的含氟醚化合物;以及

[0132] 选自由醇类、醚类、烷烃类、烯烃类、全氟化碳类、全氟化叔胺类、全氟化醚类、环烷烃类、酯类、酮类、芳香族化合物类、硅氧烷类、氢氯烃类、氢氯氟烃类和氢氟烃类组成的组中的至少1种。

[0133] <9>根据本公开的第9观点,提供一种传热流体,其含有基于第1观点～第7观点中的任一者的含氟醚化合物或基于第8观点的组合物。

[0134] <10>根据本公开的第10观点,提供一种清洗用溶剂,其含有基于第1观点～第7观点中的任一者的含氟醚化合物或基于第8观点的组合物。

[0135] 实施例

[0136] 接着,举出实施例对本公开的实施方式进行说明,但本公开不仅限于所述实施例。

[0137] 实施例1 1,1,2-三氟-2-碘乙烷的合成

[0138] 在容量300mL的耐压容器中加入碘37.1g、IF_5 16.1g,将上述容器密闭。将该容器冷却至-78℃后,向该容器中导入(E)-1,2-二氟乙烯10g,将该容器在80℃加热20小时。将该容器用冰水冷却后,将耐压容器的内容物用水清洗,之后进一步用5%$Na_2S_2O_4$水溶液清洗,得到标题化合物5.8g。

[0139] ^{19}F NMR(282MHz,$CDCl_3$):δ-169.1～-169.4(m,1F)、-124.0～-124.3(m,1F).

[0140] ^{1}H NMR(400MHz,CDCl3):δ6.79(d with fine coupling,J＝48.0Hz,1H),7.26(td with fine coupling,J＝54.8,3.6Hz,1H).

[0141] LRMS(EI 70eV)m/z(%):210(M+,100),190(8),171(3),83(62),64(37),51(14).

[0142] 实施例2 4,5,5-三氟-2-碘戊醇的合成

[0143] 在容量10mL的耐压容器中加入1,1,2-三氟-2-碘乙烷1.84g、烯丙醇509mg、偶氮二异丁腈288mg。之后,将该容器在80℃加热22小时。将该容器用冰水冷却后,用气相色谱质谱法分析耐压容器的内容物,结果相对于原料1,1,2-三氟-2-碘乙烷的面积比24.1%,以面积比75.9%生成了标题化合物。

[0144] LRMS(EI 70eV)m/z(%):268(M+,1),251(1),185(2),141(95),73(100),51(38).

[0145] 实施例3 1,1,2-三氟-4-碘-8-甲氧基辛烷的合成

[0146] 在容量10mL的耐压容器中加入1,1,2-三氟-2-碘乙烷500mg、6-甲氧基己烯272mg、偶氮二异丁腈117mg。将该容器冷却至-78℃,进行氮气置换后,加入氮气至0.5MPa。将该容器在80℃加热13小时。将该容器用冰水冷却后,得到包含目标化合物的混合物。用气相色谱质谱法分析内容物,结果相对于原料1,1,2-三氟-2-碘乙烷的面积比34.2%,以面积比

65.8%(2种异构体合计)生成了标题化合物。

[0147] LRMS(EI 70eV)m/z(%):197([M-I]$^+$,37),165(100),45(50).

[0148] 实施例4 1,1,2-三氟-8-甲氧基辛烷的合成

[0149] 在容量10mL的玻璃容器中加入1,1,2-三氟-4-碘-8-甲氧基辛烷200mg、甲醇0.4mL、Zn 80.7mg。添加4滴2M HCl水溶液后,将该容器冷却至-78℃,进行氮气置换后,在室温下搅拌2小时。用气相色谱质谱法分析该容器的内容物,结果原料消失,生成了标题化合物。

[0150] LRMS(EI 70eV)m/z(%):166([M-CH_3OH]$^+$,11),138(27),51(9)、45(100).