

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 409/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01122061.9

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297538C

[22] 申请日 2001.5.25 [21] 申请号 01122061.9

[30] 优先权

[32] 2000.5.25 [33] US [31] 60/207004

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·D·布洛特斯 B·E·基普

C·J·内尔克 R·E·乌肖尔德

R·C·维兰德

[56] 参考文献

US3100803A 1963.8.13 C07C409/16

US2771492A 1956.11.20 C07C409/34

US5831131A 1998.11.3 C07C409/00

审查员 吕 青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

在二氧化碳中合成二酰基过氧化物

[57] 摘要

本发明涉及一种在液体或超临界二氧化碳中，通过酰基卤与过氧化物配合物接触合成二酰基过氧化物的方法。

1. 一种合成二酰基过氧化物的方法，包括在液体或超临界二氧化碳中使有机酰基卤与过氧化物配合物接触，所述配合物不包括过硫酸盐或单过硫酸盐。

2. 权利要求1的方法，还包括收集含二酰基过氧化物的液体或超临界二氧化碳。

3. 权利要求1的方法，其中过氧化物配合物选自无机过氧化物配合物和有机过氧化物配合物及其混合物。

4. 权利要求1的方法，其中过氧化物配合物在液体或超临界二氧化碳中基本上不溶，并在反应中以固相存在。

5. 权利要求1的方法，其中过氧化物配合物选自过碳酸钠、过硼酸钠、脲/过氧化氢加合物及其混合物。

6. 权利要求1的方法，其中过氧化物配合物中过氧化物与有机酰基卤的摩尔比至少为约一比一。

7. 权利要求1的方法，其中该方法在约-40℃~约40℃的反应温度之间进行。

8. 权利要求1的方法，其中该方法在约-20℃~约20℃的反应温度之间进行。

9. 权利要求1的方法，其中该方法在约-10℃~约10℃的反应温度之间进行。

10. 权利要求1的方法，其中该方法在选定的反应温度下进行，使反应时间不大于二酰基过氧化物在反应温度下的半衰期的四分之一。

11. 权利要求1的方法，其中有机酰基卤选自氟代有机酰基卤。

12. 权利要求1的方法，其中有机酰基卤选自全氟有机酰基卤。

13. 权利要求1的方法，其中有机酰基卤为异丁酰基卤。

14. 一种连续合成二酰基过氧化物的方法，包括使在液体或超临界二氧化碳中含有有机酰基卤的进料流与含有过氧化物配合物的床连续接触，形成在液体或超临界二氧化碳中含有二酰基过氧化物的产物流，所述配合物不包括过硫酸盐或单过硫酸盐。

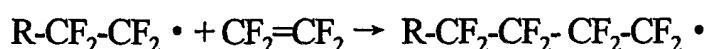
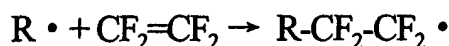
15. 权利要求14的方法，其中过氧化物配合物选自过硼酸盐、过碳酸盐、脲/过氧化氢加合物及其混合物。

16. 权利要求14的方法，还包括收集所述的产物流。

在二氧化碳中合成二酰基过氧化物

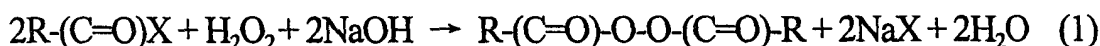
本发明是在液体或超临界二氧化碳中从酰基卤合成二酰基过氧化物的领域。

二酰基过氧化物在商业化制备聚烯烃，特别是氟代烯烃如四氟乙烯中是常用的引发剂。其可表示为 $R-(C=O)-O-O-(C=O)-R$ 。过氧化物分解得到 R ，已知作为自由基，其与烯烃单体反应开始聚合循环。以四氟乙烯作为例子：



引发剂产生的 R 基团称为聚合物的“端基”。

经典合成二酰基过氧化物的方法是含水合成。过氧化氢的碱性水溶液和与酰基卤的水不混溶溶液接触。S. R. Sandler 和 W. Karo, (1974) 聚合物合成 (Polymer Synthesis), 第 1 卷, Academic Press, Inc., Orlando Florida, 451 页以及美国专利 5,021,516 中描述了这样的实例。这是一种两个液相，水相和非水相，的反应。反应式(1)描述了该反应：



从(1)的化学计量可清楚知道，一摩尔过氧化氢与二摩尔酰基卤反应产生一摩尔二酰基过氧化物。酰基卤加入在低溶解性溶剂中。二酰基过氧化物当其形成时吸收于溶剂中。由此，使酰基卤与二酰基过氧化物暴露于碱水相中降至最小，而由于水既水解了有机酰基卤原料又水解了二酰基过氧化物产物，因此这是人们所希望的。水解降低了产率并产生了作为杂质的副产物如酸和过酸。反应的最后，具有二酰基过氧化物溶解在其中的非水溶剂被分离和干燥，并按所需进行纯化。

二氧化碳 (CO_2) 是聚合反应最经济和环境友善的非水溶剂。如果引发剂在 CO_2 中供给则可简化 CO_2 中的聚合反应。在液体或超临界二氧化碳中使用二酰基过氧化物是已知的 (J.T.Kadla 等, 聚合物制备 (Polymer Preparation), 39 卷, 第 2 期, 835-836 页, 1998)。但是该过氧化物用含水碱性过氧化物方法制备并吸收在 $CF_2Cl-CFCl_2$ (CFC-113) 中。仅当此时才加入到二氧化碳中。

需要一种在二氧化碳中直接合成二酰基过氧化物的方法。

本发明的一方面涉及一种合成二酰基过氧化物的方法，包括在液体或超临界

二氧化碳中使有机酰基卤与过氧化物配合物接触。

本发明的第二方面涉及一种连续合成二酰基过氧化物的方法，包括在液体或超临界二氧化碳中使含有有机酰基卤的进料物流与含有过氧化物配合物的床连续接触，形成在液体或超临界二氧化碳中含有二酰基过氧化物的产物物流。

本发明涉及一种在液体或超临界二氧化碳中合成二酰基过氧化物的方法，即通过有机酰基卤与过氧化物配合物在液体或超临界二氧化碳介质中接触。如上所述，常用的二酰基过氧化物的合成方法是通过含水碱性过氧化物与酰基卤反应。令人惊讶地是，已经发现二氧化碳，一种路易斯酸，是一种通过酰基卤与过氧化物配合物反应制备二酰基过氧化物的有效溶剂。此外，在本发明优选的形式中，含有得到的二酰基过氧化物的液体或超临界二氧化碳作为反应产物收集。该混合物可直接用于其它方法，如用于在二氧化碳中进行聚合反应的引发剂原料。本发明的这种形式提供了一条在二氧化碳中以良好收率合成二酰基过氧化物的路径，使存在的水降至最少，并消除了任何在合成路径中不可避免的任何其它有机溶剂，所述路径先在另一种溶剂中制备二酰基过氧化物，随后通过任何方式用二氧化碳代替该溶剂。

有机酰基卤是由结构 $R-(C=O)X$ 所代表的化合物，其中 X 代表卤素：氟、氯、溴或碘。最易于得到的酰基卤通常是酰基氯或酰基氟。 R 代表与一种或多种用于在合成条件下进行本发明的过氧化物配合物相容的任何有机基团。可相容的 R 基团是一种不含有在反应期间易于被其它组分氧化或与之反应或在反应混合物中得到不希望的产物的原子或原子基团。本发明中可接受的 R 基团包括脂族和脂环族基、具有醚官能团的这些相同基团、芳基和取代芳基，其中取代基与一种或多种在合成条件下的本发明过氧化物配合物相容。 R 基团可被部分或全部卤代。如果全部被卤代， R 基团可仅为一种卤素形式，如全氟代的基团，或可有几种类型，例如氯氟代的基团。

R 基团也可含有某些官能团或原子，如 $-COOCH_3$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 I 、 Br 或 H 。 R 基团在聚合物链的末端引入到聚合物中，即作为端基。这往往利于通过端基与其它分子，例如其它单体或聚合物进一步反应聚合物，或能够在端基中引入离子官能团以促进与极性表面如金属、金属氧化物、颜料，或与极性分子如水或醇相互作用以促进分散。一些上述的官能团，例如 $-COOCH_3$ 和 $-SO_2F$ （氟代磺酰基）易于水解，特别是碱催化的水解，并与亲核试剂反应。但是，因为在本发明优选的形式中不存在水相且由于用于进行本发明的过氧化物配合物的特殊性，所以这些官能团未受影响，且可制备对应于这些酰基卤的二酰基过氧化物。例如无需将磺酰氟官能团水解

为磺酸即可从 $\text{FSO}_2\text{CF}_2(\text{C}=\text{O})\text{F}$ 制备 $\text{FSO}_2\text{CF}_2(\text{C}=\text{O})\text{-O-O-(C=O)CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。本发明方法的另一优点在于这种对水解敏感的基团可引入到二酰基过氧化物中，从而在聚合物中作为端基引入。

在根据本发明合成二酰基过氧化物中，常使用不多于一种有机酰基卤。尽管多于一种有机酰基卤使反应将令人满意地进行，并将得到多于一种二酰基过氧化物。例如，如果使用两种有机酰基卤， A-(C=O)X 和 B-(C=O)X ，预计得到三种二酰基过氧化物： $\text{A-(C=O)-O-O-(C=O)-A}$ 、 $\text{B-(C=O)-O-O-(C=O)-B}$ 和 $\text{A-(C=O)-O-O-(C=O)-B}$ ，一种混合的二酰基过氧化物。通过相对浓度和加入有机二酰基卤的次序可将过氧化物的比率控制到一定程度。这种过氧化物的混合物常常是不希望的，因为不同的过氧化物通常具有不同的分解速率。但是，如果希望得到混合的二酰基过氧化物，则可使用本发明的方法，如果需要的话再通过分离或纯化步骤以降低或除去伴随产生的不希望有的过氧化物。

其中酰基为烃基的二酰基过氧化物可根据本发明制备。当存在的烃端基是可接受或希望时，这些烃基二酰基过氧化物有益于引发烯烃聚合，包括氟代烯烃聚合。当需要低温烃引发剂时，优选异丁酰基过氧化物。它可以从异丁酰基卤，优选异丁酰基氯制备。

根据本发明的二酰基过氧化物的合成特别有利于制备用于氟代烯烃聚合反应的引发剂，氟代烯烃如四氟乙烯、六氟丙烯、全氟（烷基乙烯基醚）、一氯三氟乙烯、1,1-二氟乙烯和氟乙烯，或为均聚物，或为彼此的或与其它烯烃，如乙烯和全氟烷基乙烯的共聚物。如果存在具有不稳定碳-氢键的化合物，氟代烯烃聚合易于进行链转移，因此希望引发剂没有这种键。此外，因为含氟聚合物在高温时进行反应并使用，所以聚合物端基的热稳定性和水解稳定性是重要的。引发剂的 R 基团是一种这类端基的来源。因此，除了在希望聚合物末端的特定反应性的情况下，为了使引发剂的链转移活性降至最低，并提供较之聚合物链具有热稳定性和水解稳定性的端基，则希望 R 基团没有能够进行链转移的键或比聚合物本身更低的热稳定性或水解稳定性的键。在氟代单体聚合中，全卤代的 R 基团，优选全氟代的 R 基团符合这种需求。因为在卤代和氟代有机基团中的醚官能团具有良好的热稳定性和氧化稳定性，如果氧在全卤代或全氟代的碳原子之间，或在被全卤代烷基或全氟代烷基取代的碳原子之间，这种醚官能团也是可以接受的。

本发明二酰基过氧化物合成的另一优点在于氟代有机酰基卤，即其中 R 基团被至少部分氟代的酰基卤，特别是全氟有机酰基卤，易于反应形成相应的二酰基过

氧化物。用于本发明的全氟有机酰基卤的一个例子是全氟(2-甲基-3-氧杂-己酰基氟)，也称为六氟氧化丙烯(HFPO)二聚酰基氟亦或DAF。其具有下式：



其它合适的全氟有机酰基卤包括 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{C}=\text{O})\text{Cl}$ (七氟丁酰基氯) 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}=\text{O})\text{F}$ (五氟丙酰基氟)。

用于进行本发明的过氧化物配合物包括 a) 过氧化氢与无机化合物的配合物，此处称为无机配合物，以及 b) 过氧化氢与有机分子的配合物，此处称为有机过氧化物配合物。这些配合物包括那些其中过氧化氢与无机或有机化合物通过键结合的物质，键强度应足以允许化合物的分离，尽管这些键可以比那些在过氧化氢组分或与之配合的化合物之间的键更弱或具有不同的性质。根据这个标准，可认为“过碳酸钠”，其是可分离的，并具有组成 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ ，是过氧化氢的配合物，而不是过氧化氢水溶液，尽管其具有随浓度变化的水合程度。配合物，如此处所用的术语，也包括诸如过硼酸钠的化合物，其中报导的过氧化物物质是分子的整体部分。本发明的配合物不包括过硫酸盐或单过硫酸盐，如单过硫酸钾(KHSO_5)，其被发现是无效的。相信在过硫酸盐中的氧—硫键的稳定性非常大使得过硫酸盐不能提供该合成所需的过氧化氢物质。除了这些规定，对配合物的结构没有什么暗示。它们可以是过氧化氢与无机化合物或有机分子的结合，其中过氧化物通过弱或强的键连接。或者，它们可以是过氧化物与化合物或分子的反应产物，其中过氧化物的元素引入到化合物或分子的结构中，并可用于和酰基卤的反应。对于一些配合物，结构可以是未知的。优选配合物是干燥的。更优选配合物是无水的。术语“干燥”指基本上没有水，但可存在结晶水。“无水”指基本上没有包括结晶水的水。在美国专利 5,820,841 中描述了大量过氧化物配合物及其合成。

优选过氧化物配合物基本上不溶于液体或超临界二氧化碳中，并在反应期间作为固相存在。这类过氧化物配合物易于在反应后过滤除去，或以床的形式使用，在液体或超临界二氧化碳中的酰基卤通过该床。类似的，优选反应后用过的配合物保持不溶性并存在于固相中。

常用于合成本发明二酰基过氧化物的无机过氧化物配合物是过碳酸盐和过硼酸盐。其最易于得到的是钠盐，可用于洗涤工业中。其它过碳酸或过硼酸的碱金属盐，例如钾盐也可根据本发明方法使用。本领域熟练技术人员认识到过碳酸和过硼酸的碱土金属盐，例如钙盐，尽管因为难以得到而不太希望，但也可用于本发明的方法。为达到本发明的目的，尽管过碳酸和过硼酸的碱金属和碱土金属盐均可用于

合成二酰基过氧化物，但优选碱金属盐，更优选钠盐。为了方便，此处过碳酸盐和过硼酸盐简称为过碳酸盐和过硼酸盐。

过碳酸钠， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ 被水分水解，为了在合成本发明的二酰基过氧化物中具有最好的结果，过碳酸盐应保持干燥。过硼酸钠，尽管以 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示且有时称为过硼酸钠一水合物，记作 $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_8\text{H}_4)$ ，因此是无水盐。类似的，所谓过硼酸钠四水合物报导为三水合物： $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_8\text{H}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。优选错误命名的过硼酸钠一水合物形式以用于进行本发明。

本发明的有机过氧化物配合物包括那些在二氧化碳中具有一定溶解性，或至少为可挥发的，使得难以从二氧化碳中分离的配合物。优选的有机配合物是那些不溶的且其残余物在二氧化碳中不溶的，并且在合成中以固相存在的配合物。因此，它们易于从二酰基过氧化物溶液中分离。还希望有机配合物没有不稳定的原子或基团，或没有可与本发明方法的反应物或产物反应的键，特别是如果这种反应降解了有机分子且这种降解产物进入到反应混合物中。

脲/过氧化氢加合物（脲· H_2O_2 ）是更优选的有机过氧化物配合物。其是可市购得到的（Aldrich Chemical Co., Milwaukee Wisconsin, USA）。其为固体且基本上不溶于本文指定的溶剂，并为少量的可通过过滤或其它方式进入二酰基过氧化物溶液。对于自由基链转移剂没有活性的脲对聚合影响很小或没有影响。

有机过氧化物配合物的一个重要优点在于它们没有将金属离子引入到反应混合物中，从而得到没有来自反应物的金属离子的二酰基过氧化物。在聚合反应中，这种由有机过氧化物配合物制得的二酰基过氧化物没有将金属离子引入到聚合物中。对于一些需要高纯度的应用，如半导体工业，需要具有低金属含量或没有金属离子的聚合物，特别是含氟聚合物。

本发明过碳酸盐、过硼酸盐和脲/过氧化氢加合物，以及反应后残余的碳酸盐、硼酸盐和脲的一个重要特征在于它们不溶于二氧化碳且在合成中为固相。因为其是固体，所以易于经过滤从反应混合物中分离。为此，过碳酸盐、过硼酸盐和脲/过氧化氢加合物可用于连续合成二酰基过氧化物的固定床中。

选择反应温度以平衡快速反应和需要防止二酰基过氧化物由于热分解而带来的过量损失。因为二酰基过氧化物的半衰期不同（过氧化物消耗到一半所需的时间，其是温度的函数），反应温度也不同，但有利的温度是约-40℃~约40℃的范围。对于过氧化物如 HFPO 二聚过氧化物、七氟丁酰基过氧化物、异丁酰基过氧化物和双[全氟(氟代磺酰基)乙酰基]过氧化物，当使用过碳酸钠或过硼酸钠时，约-20

°C~约20°C的温度范围是合适的,优选约-10°C~约10°C,更优选约-5°C~约5°C。当脲/过氧化氢加合物用于制备这些二酰基过氧化物时,约0°C~约10°C是更优选的温度。通过反应时间为二酰基过氧化物在反应温度下的半衰期的分数,使由热分解而导致的二酰基过氧化物的损失最好减至最小。优选反应时间不大于在反应温度下的二酰基过氧化物半衰期的四分之一。

因为残余的酰基卤在产物二酰基过氧化物中是杂质,此外并且是引起腐蚀的酸源,所以希望进行合成使二酰基过氧化物的产率尽可能地多。产率优选至少约25%,更优选至少约50%,仍更优选至少约70%,且最优选至少约90%。

用于本发明溶剂的二氧化碳在合成优选的二酰基过氧化物的优选反应温度下是液态的。但是,如果希望反应在高于二氧化碳的临界温度(31°C)之上进行时,这可以进行,其中在此情况下二氧化碳为超临界态。

当根据本发明以间歇方式合成二酰基过氧化物时,反应物有机酰基卤与过氧化物配合物混合在含有包含二氧化碳的介质的容器中。令人惊讶地是,发现二酰基过氧化物的产率随着在过氧化物配合物中的过氧化物与有机酰基卤的摩尔比增加而增加。优选摩尔比至少为约一比一。更优选摩尔比至少为约二比一。最优选摩尔比至少为约四比一。因为过氧化物配合物中的过氧化物含量取决于配合物的性质,含一摩尔过氧化物或其等同物的配合物的重量取决于所考虑的配合物的组分。

为了根据本发明以连续反应制备二酰基过氧化物,在液体或超临界二氧化碳中的含有有机酰基卤的进料物流连续与含有过氧化物配合物的床接触以形成在液体或超临界二氧化碳中含有二酰基过氧化物的产物物流。该床可为填充过氧化物配合物和任选的惰性材料的柱的形式。惰性材料的目的在于促进流动和控制温度。如上所述,应该以得到高收率的二酰基过氧化物进行合成。优选连续方法,因为其使二酰基过氧化物按所要求制备,并迅速地消耗。如果希望的话,可收集在液体或超临界二氧化碳中的二酰基过氧化物并以该形式有利地直接使用。连续法使得新鲜的二酰基过氧化物总是可以得到,并消除了二酰基过氧化物贮存的需要,所述贮存常需要低温,从而易承受能量消耗和设备失效的影响。此外,对于任何氧化剂看起来都可以有效地使所提供的二酰基过氧化物的数量最小化。间歇和连续方法均在实施例中阐述。

本发明制备的二酰基过氧化物可用于在二氧化碳中引发聚合反应。但是,在二氧化碳中制备引发剂的一个优点是引发剂可便利地转移到另一种溶剂中,即通过将在二氧化碳中的引发剂加入到所述溶剂并使二氧化碳蒸发。如果需要的话,通过

喷射例如用氮气，或在减压下可去除任何残余的微量二氧化碳。采用这种“溶剂转移法”，任何所希望浓度的二酰基过氧化物溶液可安全并容易地制备，即使在不适用于二酰基过氧化物合成的溶剂中。因此，根据本发明在二氧化碳中合成的二酰基过氧化物可以是在宽范围溶剂中的引发剂溶液的来源。

实施例

术语

HFPO=六氟氧化丙烯

HFPO 二聚过氧化物=



HFPO 二聚酰基氟= $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{F}$

DAF=HFPO 二聚酰基氟

Vertrel®XF= $\text{CF}_3\text{CFHCHFCF}_2\text{CF}_3$ (2,3-二氢全氟戊烷), 购自 DuPont 公司 Wilmington, Delaware, 美国

测试方法

按下列标准步骤，通过过氧化物滴定可分析本发明方法形成的二酰基过氧化物。在一松松塞住的锥形瓶中，向 25ml 冰醋酸中加入几克干冰，从而从体系中除去氧气。加入 5.0ml 在 70ml 去氧的水中的 30g 碘化钾溶液，然后加入 5.0ml 预分析的过氧化物溶液。混合物搅拌 30 分钟以使过氧化物与碘化物反应。加入 100ml 脱氧的水，用 0.1N 硫代硫酸钠将具有深碘颜色的反应混合物滴定到淡黄色。然后加入 0.5g Thyodene® (Fisher Scientific Co.) 碘指示剂使反应混合物变蓝。用 0.1N 硫代硫酸钠连续进行滴定至无色终点。过氧化物的摩尔浓度是向反应中所加入的 0.1N 硫代硫酸钠溶液的总毫升数的 0.01 倍。

实施例 1

在液体二氧化碳中合成 HFPO 二聚过氧化物

在干的氮气吹扫下，将一装有桨式搅拌器和计量管的 300ml 不锈钢高压釜通过加热到 100°C 数小时而干燥。加入干的过碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$) (2g (12.7mmol)) 并密闭高压釜，排空、冷却到约 -20°C。

在 1 升不锈钢圆筒中单独装入 5.2ml (24.7mmol) HFPO 二聚酰基氟 (DAF)。该圆筒在干冰中冷却并排空，加入约 220g 二氧化碳。然后将圆筒用 1/8 英寸 (3.2mm) 直径不锈钢管连接到高压釜中。倒置该圆筒将圆筒中的全部物质转移到高压釜中。高压釜的预真空以及高压釜预冷却促进了良好的转移。约 199g HFPO

二聚酰基氟/液体二氧化碳混合物从不锈钢圆筒中转移到高压釜中。

高压釜中的物质在 0°C 以约 5000rpm 搅拌四小时。在该期间温度从 -2°C ~ 0.5°C 缓慢波动。高压釜中的内压从 -2°C 的 477 psi (3.29MPa) 变化到 0.5°C 的 520 psi (3.59MPa)。约四小时后, 搅拌高压釜中的物质使高压釜冷却到 -27°C。冷却到 -27°C 降低了高压釜的内压至 184psi (1.27MPa)。将 1 升耐压圆筒排空并在液氮浴中冷却。然后将圆筒用 18 英寸 (45cm) 长, 1/8 英寸 (3.2mm) 直径的不锈钢管连接到高压釜的计量管出口上。然后高压釜中的物质通过计量管转移到不锈钢圆筒中。在转移的最后, 圆筒中的压力为 0.2atm (20kPa)。除去圆筒顶部的阀并加入 100ml Vertrel®XF 使二氧化碳中的二酰基过氧化物可转移到 Vertrel®XF 中以便于反应产率的测定。将该阀放回到圆筒中。从液氮浴中取出圆筒。圆筒中的物质加热直至快速的二氧化碳逸出停止。通过周期性地打开和关闭圆筒阀并注意压力变化来判断二氧化碳的逸出。

一旦二氧化碳不再快速逸出并冻结在圆筒一侧时, 则表明第一个融化的信号 (约 30—45 分钟), 从圆筒顶部除去该阀。圆筒中的物质, 一种浑浊的灰色/蓝色流体倒入到在干冰上冷却的聚乙烯瓶中。

此时打开 300ml 高压釜显示在高压釜产底部有残余的白色固体, 在高压釜的壁上有少量白色的薄膜。目测观察到高压釜中剩余的固体量约与开始加入的过碳酸钠的体积量相同。

从反应器中回收的灰色/蓝色流体测定为 85ml 体积。5.0ml 过氧化物的滴定用去 5.95ml 0.1N 硫代硫酸盐。这种滴定相应于 41% 产率的 HFPO 二聚过氧化物。

剩余的灰色/蓝色流体, 测定为 80ml 体积, 从 -78°C 加热到室温并用水在分液漏斗中洗涤三次。这种水洗除去了任何未反应的过碳酸钠和过氧化氢, 其滴定与 HFPO 二聚过氧化物相同。现在 5ml 的溶液部分在过氧化物滴定中用去了 6.40ml 0.1N 硫代硫酸盐 (过氧化物浓度的增加可反映在水洗期间一些 Vertrel®XF 溶剂的蒸发)。

实施例 2

在液体二氧化碳中连续合成 HFPO 二聚过氧化物

将一 150ml 不锈钢圆筒排空并加入 7.90g 全氟 (2-甲基-3-氧杂-己酰基) 氟 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$) (“DAF”) 和 50g 二氧化碳。倒置装有压力计的圆筒并立着固定放置平衡。将 1/16 英寸 (1.6mm) 直径的不锈钢管从圆筒连结到约 0.56cm 直径和 10cm 长的不锈钢柱的顶部。向该柱装入 10.0g 过碳酸钠。柱底部的玻璃棉

塞子保持过碳酸钠在柱中。将该柱浸渍在 0℃ 的恒温浴中。短的长为 1/16 英寸 (1.6mm) 不锈钢管从柱底部的阀, 经橡胶隔板, 进入浸渍在干冰/丙酮浆液中的冷阱中, 排到大气。收集器含有约 50g Vertrel®XF。

打开圆筒阀使得液体 DAF/CO₂ 混合物装入柱中。然后缓慢打开柱的底部与冷阱之间的阀使得受控的物质以 0.154g/min 的速率经过该柱。柱中的空体积为 6.0ml, 将空体积除以物质经过柱的流速作为接触时间。接触时间为 39 分钟。在冷阱中收集未挥发的流出物以形成在 Vertrel®XF 中的溶液。冷阱中的低温保护了形成的二酰基过氧化物, 且溶剂提供了后续产物分析的适当介质。大多数 CO₂ 从冷阱中自然排放到大气中。实验的最后, 将冷阱在冰水中加热到 0℃, 并剧烈搅拌直至收集器的重量保持恒定以除去任何剩余的 CO₂。冷阱中溶液部分的过氧化物滴定表示形成 4.81g 过氧化物。由二酰基过氧化物中的羰基产生的红外光谱在 1858cm⁻¹ 和 1829cm⁻¹ 处的吸收证明了该物质。收集的产物中剩余 DAF 的量为 2.19g, 这由酰基氟羰基产生的在 1881cm⁻¹ 的红外吸收特性而确定。从这些数据计算过氧化物产率为 68.7%。

实施例 3

在液体二氧化碳中连续合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 2 所述的步骤和装置, 除了在圆筒中装入 4.74g DAF, 进料速率为 0.129g/min, 接触时间为 46 分钟。收集的产物为 4.02g, 且柱中残留 0.67g。产物由 2.94g 过氧化物和 1.41g 回收的 DAF 组成, 产率为 67.6%。

实施例 4

在液体二氧化碳中连续合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 2 所述的步骤和装置。进料速率为 0.0697g/min, 接触时间为 86 分钟。收集的产物为 7.01g, 且柱中残留 1.53g。产物由 6.23g 过氧化物和 0.43g 回收的 DAF 组成, 产率为 93.56%。

实施例 5

在液体二氧化碳中连续合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 2 所述的步骤和装置, 除了柱周围的浴温保持在 10℃, 进料速率为 0.165g/min, 接触时间为 32 分钟。收集的产物为 5.87g, 且柱中残留 1.89g。产物由 5.36g 过氧化物和 0.43g 回收的 DAF 组成, 产率为 91.3%。

实施例 6

在液体二氧化碳中连续合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 2 所述的步骤和装置,除了柱周围的浴温保持在 15℃,进料速率为 0.242g/min,接触时间为 20 分钟。收集的产物为 5.92g,且柱中残留 1.69g。产物由 5.13g 过氧化物和 1.02g 回收的 DAF 组成,产率为 83.4%。

实施例 2—6 的总结

表 1 总结了连续合成二酰基过氧化物的实施例的结果。产率随着接触时间或反应温度的增加而增加。

表 1

实施例	接触时间 (min)	温度 (°C)	产率(%)
2	39	0	68.7
3	46	0	67.6
4	86	0	93.6
5	32	10	91.3
6	20	15	83.4

实施例 7

用脒过氧化氢加合物在二氧化碳中

合成 HFPO 二聚过氧化物

将 125ml 带夹套的高压釜加热到 60℃,并以氮气吹扫数小时。然后将该高压釜冷却到室温并在氮气流下加入 3.0g (30.9mmol H_2O_2 当量)脒/过氧化氢加合物 (Aldrich Chemical Co.),所述加合物经过氧化物滴定测定含 35.0% H_2O_2 。关闭高压釜,排空,并冷却到-20℃。一装有 16.0g HFPO 二聚酰基氟 (48.2mmol) 和 60g 二氧化碳的圆筒中连结到高压釜上,并将圆筒中的物质转移到高压釜中。然后高压釜的温度升至 0℃,同时搅拌其中的物质 6 小时。高压釜底部安装具有 15 微米孔的烧结金属过滤器以维持脒和未使用的脒/过氧化氢加合物。将高压釜中的物质倒入一浸渍在干冰/丙酮浴中的精确称重氮气冲洗的冷阱中。该冷阱含有约 50g Vertrel®XF。溶剂用于吸收反应混合物,大多数二氧化碳排放到大气中。这也提供了一种用于在室温和大气压下红外分析反应混合物的便利介质。

冷阱及其中的物质在冰浴中加热到 0℃,同时摇晃以排出 Vertrel®XF 溶液中剩余的二氧化碳。干燥冷阱并称重,以用于测定得到的产物溶液的重量。然后一部分

溶液放置在液体红外皿中并测定其光谱。从产物混合物中减去在相同的液体皿中预先得到的 Vertrel®XF 参照光谱,测定了 HFPO 二聚过氧化物在 1858cm^{-1} 和 1829cm^{-1} 处, HFPO 二聚酰基氟在 1880cm^{-1} , HFPO 二聚酸在 1774cm^{-1} 产生的强谱带。采用已知浓度的溶液测定的校正曲线从产物混合物的光谱中适当的红外谱带的强度,计算各种化合物的量。我们发现重 13.35g 的产物混合物中有 60.6%HFPO 二聚过氧化物, 36.5%HFPO 二聚酰基氟和 3.0%HFPO 二聚酸。

实施例 8

用脲过氧化氢加合物在二氧化碳中

合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 7 所用的步骤,除了高压釜的温度升至 5°C 。我们发现重 15.32g 的产物混合物中有 83.0%HFPO 二聚过氧化物, 12.5%HFPO 二聚酰基氟和 4.5%HFPO 二聚酸。

实施例 9

用脲过氧化氢加合物在二氧化碳中

合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 7 所用的步骤,除了高压釜的温度升至 10°C , 且搅拌持续 3 小时。我们发现重 12.36g 的产物混合物中有 76.1%HFPO 二聚过氧化物, 15.5%HFPO 二聚酰基氟和 8.4%HFPO 二聚酸。

实施例 10

用脲过氧化氢加合物在二氧化碳中

合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 7 所用的步骤,除了向高压釜中加入 2.9g 脲并以脲/过氧化氢加合物用作弱碱吸收反应期间产生的 HF。高压釜的温度也升至 5°C 。我们发现重 7.11g 的产物混合物中有 81.4%HFPO 二聚过氧化物, 15.4%HFPO 二聚酰基氟和 3.2%HFPO 二聚酸。

实施例 11

用脲过氧化氢加合物在二氧化碳中

合成 HFPO 二聚过氧化物

按实施例 7 所用的步骤,除了加入高压釜中的脲/过氧化氢加合物的量为 5.0g ($51.5\text{mmol H}_2\text{O}_2$ 当量), 且高压釜的温度升至 5°C 。我们发现重 16.39g 的产物混合物中有 87.8%HFPO 二聚过氧化物, 6.4%HFPO 二聚酰基氟和 5.8%HFPO 二聚

酸。

实施例 7—11 的总结

表 2 总结了用脲/过氧化氢加合物合成二酰基过氧化物的实施例的结果。产率随着接触时间或反应温度的增加而增加。增加脲/过氧化氢加合物与酰基氟(DAF)的比率可增加产率。加入的脲有一点或没有影响。

表 2

实施例	接触时间 (小时)	温度 (°C)	DAF:H ₂ O ₂ (mmol)	产率(%)
7	6	0	48.2:30.9	47.2
8	6	5	48.2:30.9	83.0
9	3	10	48.2:30.9	76.1
10*	6	5	48.2:30.9	81.4
11	6	5	48.2:51.5	87.8

*脲作为弱碱加入