

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 41/01

C07C 43/17 C07C 27/00

C07C 51/58



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810528.9

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1431985A

[22] 申请日 2001.3.6 [21] 申请号 01810528.9

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 2 [33] JP [31] 166773/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/01735 2001.3.6

[87] 国际公布 WO01/94285 日 2001.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.2

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 冈添隆 渡边邦夫 立松伸

佐藤正邦 室伏英伸 篠濂互一

铃木泰弘

[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 3 页 说明书 19 页

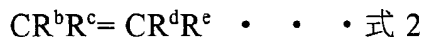
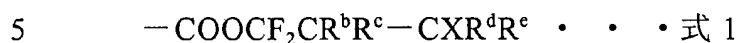
[54] 发明名称 由热分解反应制造不饱和化合物的方法

[57] 摘要

本发明以(式 1)为初始物质,以短工序和高产率制造作为氟树脂原料有用的不饱和化合物(式 2)。即,本发明提供了通过使含有 1 个以上  $\text{CF}_3$   $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  等由  $-\text{COOCF}_2\text{CR}^b\text{R}^c - \text{CXR}^d\text{R}^e$  (式 1) 所表示的部分结构的化合物热分解,来制造  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  等由  $\text{CR}^b\text{R}^c = \text{CR}^d\text{R}^e$  (式 2) 所表示的化合物的方法。其中  $\text{R}^b \sim \text{R}^e$  表示氢原子、卤原子或不随热分解反应而变化的 1 价有机基。

ISSN 1008-4274

1. 下式 2 所表示的化合物的制造方法，它包括使含有 1 个以上由下式 1 所表示的部分结构的化合物热分解，



其中

$\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ ：各自独立地表示氢原子、卤原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基；而且，选自  $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  的 2 个基团互相连结成为不会随热分解而变化的 2 价有机基，其余 2 个基团也可互相连结成为不会随热分解而变化的 2 价有机基，或者其余 2 个基团可各自独立地为氢原子、卤原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基；

X：卤原子。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述含有 1 个以上由式 1 15 所表示的部分结构的化合物为下式 1A 所表示的化合物，



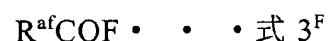
其中， $\text{R}^a$  表示氢原子、卤原子或 1 价有机基； $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$  和 X 与上述定义相同。

3. 如权利要求 2 所述的制造方法，其特征在于，在制得所述式 2 所表示的 20 化合物的同时，还得到式 3 所表示的化合物，



其中， $\text{R}^a$  与上述定义相同。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的制造方法，其特征在于，所述式 1A 所表示的 25 化合物为下式  $1A^F$  所表示的化合物，所述式 2 所表示的化合物为下式  $2^F$  所表示的化合物，所述式 3 所表示的化合物为下式  $3^F$  所表示的化合物，



其中

$R^{af}$ : 氟原子或全氟 1 价有机基。

其中,  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$ : 各自独立地表示氟原子或不随热分解反应而变化的含氟 1 价有机基; 而且, 选自  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$  和  $R^{ef}$  的 2 个基团互相连结成为不会随热分解而变化的含氟 2 价有机基, 其余 2 个基团也可互相连结成为不会随热分解而变化的含氟 2 价有机基, 或者其余 2 个各自独立地氟原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基;

X: 卤原子。

5.如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 所述含有 1 个以上由式 1 所表示的部分结构的化合物为下式 1B 所表示的化合物,



其中

$R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  和 X 与上述定义相同。

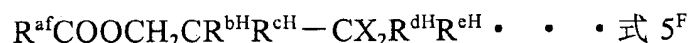
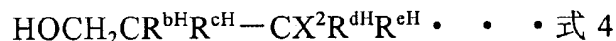
6.如权利要求 5 所述的制造方法, 其特征在于, 所述式 1B 表示的化合物为下式 1B<sup>F</sup>所表示的化合物,



其中,  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$ : 各自独立地表示氟原子或不随热分解反应而变化的含氟 1 价有机基; 而且, 选自  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$  和  $R^{ef}$  的 2 个基团互相连结成为不会随热分解而变化的含氟 2 价有机基, 其余 2 个基团也可互相连结成为不会随热分解而变化的含氟 2 价有机基, 或者其余 2 个基团可各自独立地为氟原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基;

X: 卤原子。

7.如权利要求 4 所述的制造方法, 其特征在于, 所述式 1A<sup>F</sup>所表示的化合物是, 使由下式 3<sup>F</sup>所表示的化合物与下式 4 所表示的化合物反应生成下式 5<sup>F</sup>所表示的化合物, 使该式 5<sup>F</sup>所表示的化合物经液相氟化而得到的化合物。



其中

$R^{af}$  和 X: 定义和上述相同。

$R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$ ：各自独立地为可由液相氟化而分别氟化为  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$  的基团。

8.如权利要求 7 所述的制造方法，其特征在于，将用权利要求 4 所述的方法制得的式 3<sup>F</sup> 所表示的化合物，作为与式 4 所表示的化合物反应的式 3<sup>F</sup> 所表示的化合物。

9.如权利要求 1~8 中任何一项所述的制造方法，其特征在于，所述式 1A 所表示的化合物的常压下沸点在 350℃ 以下。

10.如权利要求 1~9 中任何一项所述的制造方法，其特征在于，该方法通过将所述式 1A 所表示的化合物加热到 250℃ 以上~450℃ 来进行热分解反应。

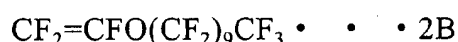
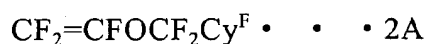
11.如权利要求 1~10 中任何一项所述的制造方法，其特征在于，所述的热分解反应以气相反应方式来进行。

12.如权利要求 11 所述的制造方法，其特征在于，在玻璃、碱金属盐、或碱土金属盐的存在下进行所述的热分解反应。

13.如权利要求 1~12 中任何一项所述的制造方法，其特征在于，通过从流化床反应器底部连续供入所述式 1 所表示的化合物来进行热分解反应。

14.聚合物的制造方法，其特征在于，使权利要求 1~13 中任何一项所述的方法制成的式 2 所表示的化合物聚合、或使该化合物和可与该化合物聚合的可聚合单体聚合。

15.下式 2A 所表示的化合物或下式 2B 所表示的化合物，



其中， $Cy^F$  表示全氟环己基。

---

由热分解反应制造不饱和化合物的方法

5 技术领域

本发明涉及可作为有用树脂原料的不饱和化合物的制造方法、以及用该不饱和化合物制造聚合物的制造方法。

背景技术

10 全氟(烷基烯基醚)等不饱和化合物作为氟树脂的原料单体是有用的。氟树脂具有耐热性与耐药剂性良好的性质,所以可应用于广泛领域中。迄今,在工业上制造全氟(烷基烯基醚),是通过全氟环氧化物类物质的二聚反应、或通过全氟链烷酰氟在碱金属氟化物的存在下与全氟环氧化物类物质反应,生成全氟(2-烷氧基羧酸)氟化物,然后在玻璃珠或者是纯碱等碱金属盐的存在下通过加  
15 热使之反应来进行的。(Methods of Organic Chemistry(有机化学方法),4,卷 10b,第 1 部分,第 703 页等)。

另外,作为使酯键因热而分解的反应,已知有将碳原子数在 16 以上的全氟烷酯化合物加热得到酰氟化合物的反应(J. Am. Chem. Soc., 120, 7117(1998))。

20

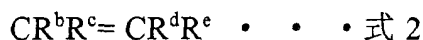
发明内容

迄今为止的全氟(烷基烯基醚)的制造方法中,存在着反应控制困难、原料价格高、作为工业上的制造方法在经济上不利等问题。

25 实施发明的最佳方式

本发明的目的是提供用价格低廉的化合物作为原料、并且用一个工序就能制得不饱和化合物的制造方法,该发明如下。

即,本发明提供了下式 2 所表示的化合物的制造方法,它包括使含有 1 个以上由下式 1 所表示的部分结构的化合物热分解。



其中

5  $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ ：各自独立地表示氢原子、卤原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基。而且，选自  $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  的 2 个基团互相连结成为不会随热分解而变化的 2 价有机基，其余 2 个基团也可互相连结成为不会随热分解而变化的 2 价有机基，或者其余 2 个基团可各自独立地为氢原子、卤原子或不会随热分解反应而变化的 1 价有机基。

X：卤原子。

10 本说明书中，将式 1A 所表示的化合物记为化合物(1A)。其他式所表示的化合物也采用同样的方法标记。

本说明书中的有机基可以是必须含有碳原子的基团，也可以具有饱和或者不饱和的任一结构。作为有机基，较好的是烃基、含杂原子的烃基、卤代烃基或者是卤代(含有杂原子的烃基)。

15 烃基可以是脂肪族烃基也可以是芳香族烃基，较好的是脂肪族烃基。脂肪族烃基中的碳碳键可以是单键、双键或者是三键。脂肪族烃基可以是直链结构、支链结构、环状结构或者含有部分环状结构的结构。

20 作为烃基，较好的是饱和烃基。作为 1 价饱和烃基，较好的是烷基、环烷基、含有环烷基部分的 1 价饱和烃基(环烷基烷基等)。作为烷基，较好的是碳原子数为 1~10 的烷基，特别好的是甲基、乙基、丙基。作为环烷基，较好的是 3~6 元环的环烷基或环烷基的 1 个以上氢原子被烷基所取代的基团。作为环烷基烷基，较好的是碳原子数为 1~3 的烷基中有 1 个氢原子被前述环烷基所取代的基团，例如环己基甲基。

25 作为 2 价饱和烃基，可举出亚烷基、含有环亚烷基部分的基团、含有环烷基部分的 2 价饱和烃基(环烷基亚烷基)等。

作为卤原子，有氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，其中氟原子、氯原子或溴原子较好，尤其是氟原子或氯原子特别好。

卤代烃基指的是上述烃基中有 1 个以上氢原子被卤原子所取代的基团。卤代烃基中可存在也可不存在氢原子。作为卤代烃基中的卤原子，较好的是氟原

子或氯原子。另外，烃基中存在的部分氢原子被卤原子所取代的基团，称为部分卤代烃基。部分卤代烃基中存在氢原子。而全卤代烃基是指基团中存在的全部氢原子都被卤原子所取代的基团。全卤代烃基中不存在氢原子。卤代基以及全卤代基中存在的卤原子可以是1种，也可以是2种以上。

5 作为卤代1价饱和烃基，可以是直链结构也可以是支链结构，还可以是部分含有环状结构的结构，例如氟代烷基或氟代(部分氯代烷基)等。卤代1价烃基的碳原子数为1~20较好。作为全卤代1价饱和烃基，较好的是全氟烷基或全氟(部分氯代烷基)(即，部分氯代烷基中的氢原子全部被氟化的基团)。卤代1价饱和烃基中的碳原子数为1~20较好。作为这些基团的具体例子，可以举出  
10 以下的示例中所述的基团。

作为卤代2价饱和烃基，可以是直链结构也可以是支链结构，还可以部分地含有环状结构，较好的是氟代亚烷基或氟代(部分氯代亚烷基)。作为全卤代2价饱和烃基，较好的是全氟亚烷基或全氟(部分氯代亚烷基)(即，部分氯代亚烷基中的氢原子全部被氟化的基团)。

15 作为含有杂原子的烃基，是指由氧原子、氮原子或硫原子等杂原子与碳原子和氢原子构成的基团。杂原子可以是单个杂原子，也可以是杂原子结合而成的杂原子团。杂原子和杂原子团最好都不随热分解反应而变化，杂原子中特别好的是醚性氧原子(-O-)。含有杂原子的烃基的碳原子数为1~20较好。作为含有杂原子的烃基，较好的是在前述烃基的碳-碳原子之间插入2价杂原子或  
20 2价杂原子团的基团、或在前述烃基的碳原子上连结杂原子的基团、或在前述烃基的键末端的碳原子上连结2价杂原子或2价杂原子团的基团。作为含有杂原子的基团，从化合物的有用性来看，较好的是含有醚性氧原子的基团，特别好的是键末端上存在醚性氧原子的基团。

作为含有杂原子的1价烃基，从容易得到、容易制造以及产物的有用性方面来看，较好的是含有醚性氧原子的烷基，特别好的是烷氧基烷基或烷氧基。  
25 含有杂原子的2价烃基，是指含有杂原子的1价烃基中的1个氢原子为连结键的基团，较好的是含有醚性氧原子的亚烷基。

作为卤代(含有杂原子的烃基)，较好的有氟代(含有杂原子的烃基)或氟代(部分氯代(含有杂原子的烃基))。卤代(含有杂原子的烃基)的碳原子数为1~20

较好。作为全卤代(含有杂原子的烃基),较好的是全氟(含有杂原子的烃基)或者是全氟(部分氯代(含有杂原子的烃基))。

卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)可以是直链结构也可以是支链结构。作为卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基),较好的是氟代(含有杂原子的烷基)或氟代  
5 (部分氯代(含有杂原子的烷基))。作为全卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基),较好的是全氟(烷氧基)或者是全氟(部分氯代(烷氧基))。

作为卤代(含有杂原子的 2 价饱和烃基),指的是卤代(含有杂原子的 1 价饱和和烃基)中的 1 个氢原子变为连结键的基团,较好的是氟代(含有醚性氧原子的 2 价亚烷基)、氟代(部分氯代(含有醚性氧原子的 2 价亚烷基))。作为全卤代(含有  
10 杂原子的 2 价饱和烃基),较好的是全氟(含有醚性氧原子的 2 价亚烷基)、全氟(部分氯代(含有醚性氧原子的 2 价亚烷基))。

本发明中,使含有 1 个以上由式 1 所表示的部分结构的化合物(以下称为化合物(I))热分解。

当化合物(I)中的  $R^b \sim R^e$  分别是不随热分解而变化的有机基时,该有机基  
15 是指在本发明中的热分解反应前后其化学结构没有变化的有机基。作为这种有机基,可举出该基团中不存在  $[\text{COOCF}_2\text{C}-\text{CX}^a]$  (其中  $\text{X}^a$  是卤原子)] 结构部分的基团(以下把该基团称为基团(A。))、和不含有在热分解反应条件下化学性质不稳定的结构的基团。

$R^b \sim R^e$  为不随热分解而变化的有机基时,可举出烃基或者是卤代烃基。含  
20 有杂原子的烃基或卤代(含有杂原子的烃基),除了基团中的杂原子或杂原子团随热分解反应而变化的基团(例如基团(A)等)以外,是通常不随热分解而变化的基团。关于在热分解反应前后化学结构没有变化的有机基的上述说明,无论在该有机基是 1 价还是 2 价时都适合,以下关于  $R^b \sim R^e$  的说明中不包括基团(A)。

作为  $R^b \sim R^e$ ,较好的是饱和烃基、卤代饱和烃基、含有杂原子的饱和烃基、  
25 卤代含有杂原子的饱和烃基。而且,  $R^b \sim R^e$  是含有氟原子的基团为宜,较好的是全氟饱和烃基、全氟(含有醚性氧原子的饱和烃基)、全氟(部分氯代饱和烃基)或全氟(部分氯代(含有醚性氧原子的烃基))(以下把这些基团统称为基团( $R^f$ ))。

当基团( $R^f$ )是 1 价基时,碳原子数为 1~20 较好。作为该基团,较好的是全氟烷基、全氟(含有醚性氧原子的烷基)、全氟(部分氯代烷基)或全氟(部分氯

代(含有醚性氧原子的烷基))(以下把这些基团统称为基团( $R^{F1}$ ))。

当基团( $R^F$ )是2价基时,碳原子数为1~20较好。作为该基团,较好的是全氟亚烷基、全氟(含有醚性氧原子的亚烷基)、全氟(部分氯代亚烷基)或全氟(部分氯代(含有醚性氧原子的亚烷基))(以下把这些基团统称为基团( $R^{F2}$ ))。

- 5 这些基团( $R^F$ )的例子将在后述的具体化合物中具体列出。本发明中使化合物(I)热分解。化合物(I)中可以存在2个以上由式1所表示的部分结构,这时生成对应于该部分结构的化合物(2)。一般情况下,含有1个由式1所表示的部分结构较好。而且,用化合物(1A)作为化合物(I)较好。



- 10 其中  $R^a$  表示氢原子、卤原子或1价有机基。式中  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  和 X 与前述含义相同。X 为氟原子较好,但是从热分解反应容易进行的方面来看氯原子更好。

- 在这里,当  $R^a$  是1价有机基时,较好的是  $R^1\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $R^2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $R^3\text{CF}_2\text{CF}_2-$  或  $R^4\text{OCF}_2\text{CF}_2-$  (其中  $R^1 \sim R^4$  各自独立地表示1价有机基,在为1  
15 价基时基团( $R^F$ )较好,基团( $R^{F1}$ )特别好)。当  $R^a$  是这些基团时,由热分解反应生成的  $R^a\text{COF}$  (式3)所表示的化合物(3)在热分解反应条件下,可化学转化成  $R^1\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $R^2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $R^3\text{CF}=\text{CF}_2$  或  $R^4\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。具有  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  结构的这些化合物,是含有可聚合不饱和键的有用化合物。 $R^a$  为  $\text{CXR}^d\text{R}^e-\text{CR}^b\text{R}^c-$  (其中  $R^d \sim R^e$  与前述含义相同、X 为卤原子。)所表示的基团较好,该基团为  $R^1\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $R^2\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $R^3\text{CF}_2\text{CF}_2-$  或  $R^4\text{OCF}_2\text{CF}_2-$  特别好。  
20

此外,本发明的反应作为生成含氟不饱和化合物的方法特别有用。化合物(I)是化合物(1A)较好,是化合物(1B)特别好。



其中

- 25  $R^{af}$ : 氟原子或全氟1价有机基。

其中,  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$ : 各自独立地表示氟原子或不会随热分解反应而变化的含氟1价有机基。而且,选自  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$  的2个基团互相连结成不会随热分解反应而变化的含氟2价有机基,其余2个基团也可互相连结成不会随热分解反应而变化的含氟2价有机基,或者其余2个基团各自独立地为氟

原子或不会随热分解反应而变化的含氟 1 价有机基。含氟 2 价有机基可以是 1 个也可以是 2 个，为 1 个较好。

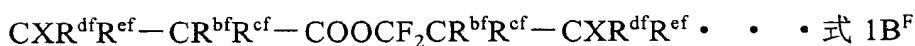
X: 卤原子。

特别是当  $R^a$  为  $CXR^dR^e-CR^bR^c-$  时，下式 1B 所表示的化合物由热分解反应而产生的产物中，化合物(2)为主产物，所以较好。在这种情况下，反应过程中生成的  $FCO-CR^bR^c-CXR^dR^e$  (式 3B) 在热分解反应的条件下转化成化合物(2)。当化合物(3B)基本上全部转换成化合物(2)时，基本上产物只有化合物(2)，所以可省略分离精制的工序。



10 其中  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  和 X 与前述含义相同。

此外，作为化合物(1B)，从产物的有用性方面来看，化合物(1B<sup>F</sup>)较好。

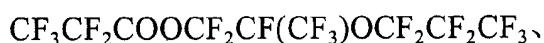


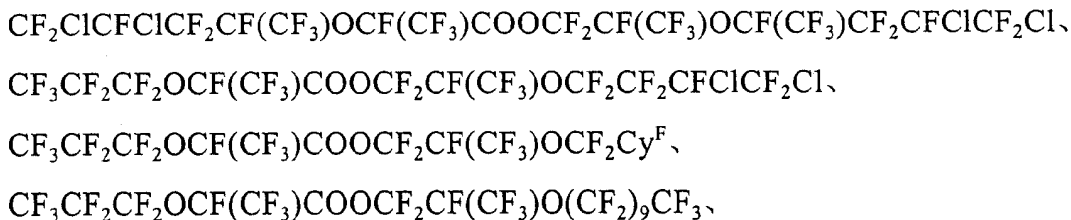
其中  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$ 、 $R^{ef}$  以及 X 与前述含义相同。

而且，化合物(1A)和化合物(1B)中，从生成的化合物(2)的有用性方面来看，15 较好的是选自  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  的 1 个以上基团最好是末端有醚性氧原子的基团(例如全氟(烷氧基)或全氟(部分氯代(烷氧基))较好。)、并且存在其余基团时该基团是氟原子。特别好是选自  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  的任意一个基团是全氟(烷氧基)或全氟(部分氯代(烷氧基))、并且其余 3 个基团是氟原子。另外， $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  形成 2 价有机基时，该 2 价有机基的两个键末端有醚性氧原子较好。

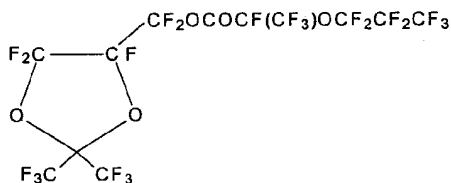
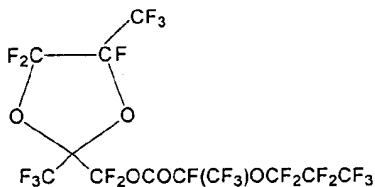
20 另外，在选择化合物(1A)中的  $R^a$  以使由热分解反应生成的化合物(3)与化合物(2)沸点差大的情况下，化合物(2)与化合物(3)的分离变得容易，所以较好。这种情况可例举  $R^a$  为氟原子时或增大  $R^a$  的分子量时。该沸点差在 2°C 以上较好，20°C 以上特别好。而且，通过增大  $R^a$  分子量使化合物(3)的沸点比化合物(2)高 2°C 以上较好，高 20°C 以上特别好。

25 作为化合物(1A)的具体例子，可举出以下化合物。其中  $Cy^F$  表示全氟(环己基)。





5



本发明中，通过化合物(I)的热分解反应得到化合物(2)。热分解反应通过  
10 加热来实施。该反应通常以气相反应方式或液相反应方式进行，以气相反应方式来进行更有效。热分解反应的方法以及反应温度最好根据化合物(I)的沸点和稳定性来选择。

还有，因为化合物(I)以气相反应方式来进行热分解反应，所以常压下沸  
15 点在 350℃ 以下较好。而且化合物(I)的沸点在 50℃ 以上较好。气相反应最好以连续式反应来进行。连续式反应通过先使化合物(I)通过经加热的反应管中、生成的化合物(2)以出口气体的形式得到、然后使其凝缩、连续回收的方法来进行较好。

以气相反应方式进行热分解时的反应温度，可根据化合物(I)的结构来适  
20 当改变，但通常在 150℃ 以上较好，200~500℃ 特别好，250~450℃ 尤其好。如果反应温度过高，会引起产物的分解反应，导致产率降低。而如果反应温度过低，则  $\text{FCOCR}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}-\text{CXR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{e}}$  的产量变多，所以也不好。

另外，本发明中，以气相反应方式来进行热分解时，使用管状反应器较好。  
使用管状反应器时的滞留时间，按照空塔基准为 0.1 秒~10 分左右较好。对于  
25 反应压力没有特别的限定。而且，化合物(I)为高沸点化合物时，在减压条件下进行反应较好。化合物(I)为低沸点化合物时，在加压条件下进行反应特别

好，因为这能抑制产物分解，并且提高反应率。

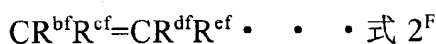
使用管状反应器进行气相反应时，在反应管中填充玻璃、碱金属盐或碱土金属盐来促进反应较好。作为碱金属盐或碱土金属盐，较好的是碳酸盐或氟化物。作为玻璃，可举出常用的钠玻璃，特别是通过加工成珠状来提高流动性的玻璃珠较好。作为碱金属盐，可举出碳酸钠、氟化钠、碳酸钾或碳酸锂。作为碱土金属盐，可举出碳酸钙、氟化钙或碳酸镁等。而且，在反应管中填充玻璃、碱金属盐或碱土金属盐等填充物质时，如果使用玻璃珠、碳酸钠的轻苏打等粒径在 100~250 微米的物质，就可采用流化床型的反应形式，所以特别好。

对这些填充物质预先进行脱水处理较好。脱水处理通过在反应管中进行气相反应的反应温度下流过氮气等惰性气体的方法来进行较好。通过进行该脱水处理，可以显著提高热分解反应的产率。

气相反应中，为了促进化合物(I)汽化，在不直接残余热分解反应的惰性气体的存在下进行反应较好。作为惰性气体，可举出氮气、二氧化碳、氦气、氩气等。惰性气体量，为化合物(I)的 0.01~50 体积%左右较好。如果惰性气体量过多，产物的回收量会降低，所以不好。在化合物(I)的沸点高时，热分解可以液相反应进行。

化合物(1A)的热分解反应中，当  $R^a$  为不随热分解反应而变化的基团时、或化合物(3)没有化学转化时，化合物(2)会和化合物(3)同时生成。另外当  $R^a$  为随热分解反应而变化的基团时、或化合物(3)发生化学转化时，化合物(2)为主要产物。本发明热分解反应的产物仅为化合物(2)或为化合物(2)与化合物(3)都好。化合物(2)和化合物(3)中的  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  是与所用的化合物(1A)中的对应基团。

作为化合物(2)，为由化合物(1A<sup>F</sup>)的热分解反应所生成的化合物(2<sup>F</sup>)较好。

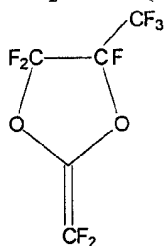


而且，作为化合物(2)，从使该化合物聚合为聚合物时容易聚合的观点来看，较好的是选自  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  中的 1 个以上基团是键末端有醚性氧原子的基团(例如较好的是全氟(烷氧基)或全氟(部分氯代(烷氧烷烃)))，并且存在其余基团时该基团是氟原子。特别好的是选自  $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  中的任意一个基团是全氟(烷氧基)或全氟(部分氯代(烷氧基))，并且其余 3 个基团为氟原子。另外，

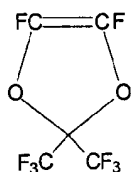
$R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  和  $R^e$  形成 2 价有机基时, 该 2 价有机基的键两末端有醚性氧原子较好。

作为化合物(2)的具体例子, 可举出以下化合物。以下化合物中, 化合物(2A)和化合物(2B)是可用作制造氟树脂用的单体的有用新型化合物。

- 5  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ 、  
 $CF_2=CFOCF_2CF_2CFCICF_2Cl$ 、  
 $CF_2=CFOCF_2Cy^F \cdot \cdot \cdot$  式 2A  
 $CF_2=CFO(CF_2)_9CF_3 \cdot \cdot \cdot$  式 2B



10



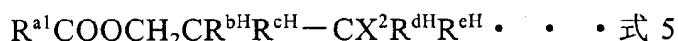
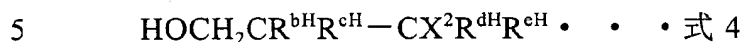
而作为化合物(3)的具体例子, 可举出以下化合物。

- $(CF_3)_3CCF_2COF$ 、  
 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$ 、  
 15  $CF_3CF_2COF$ 、  
 $CF_3(CF_2CICFCICF_2CF_2O)CFCOF$ 、  
 $CF_2CICFCICF_2CF(CF_3)OCF(CF_3)COF$ 、  
 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$ 。

除了热分解反应的产物基本上只有化合物(2)的情况以外, 用常用方法对热  
 20 分解反应的产物进行分离精制较好。作为分离精制法, 可举出蒸馏法、硅胶柱  
 层析法等。化合物(2)和化合物(3)的分子量比热分解反应的原料化合物小, 通常  
 为低沸点化合物, 所以未反应的原料化合物可通过蒸馏法而被有效除去。

获得本发明的化合物(I)的方法没有特别的限制, 可以使用市售化合物或  
 用公知方法制成的化合物。特别好是化合物(1A<sup>F</sup>), 是通过由化合物(3<sup>H</sup>)与化合

物(4)反应而制成的化合物(5)进行液相氟化反应后而制成的。通过在液相中进行液相氟化制造化合物(1A<sup>F</sup>)的方法,由于原料(化合物(3<sup>H</sup>))廉价,并且可以得到各种结构的化合物,所以较好。



其中

$R^{a1}$ : 与  $R^{af}$  相同的基团或可由液相氟而氟化为  $R^{af}$  的基团。

$R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$ : 各自独立地为可由液相氟化而分别氟化为  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、  
10  $R^{df}$ 、 $R^{ef}$  的基团。

$X^1$ : 各自独立地为氢原子或卤原子,从后述连续制造方法容易进行的观点来看氟原子较好。

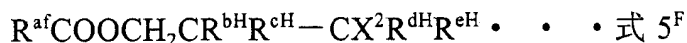
$X^2$ : 对应于  $X$  的原子, $X$  为氟原子时为氢原子或氟原子; $X$  为除氟原子以外的卤原子时为与该卤原子相同的卤原子。

15  $R^{a1}$  是可被氟化的基团时,较好的是选自烷基、含有醚性氧原子的烷基、部分氯代的烷基、以及部分氯代(含有醚性氧原子的烷基)的基团、该基团中有 1 个以上氢原子可被氟原子取代的基团、该基团中有 1 个以上的碳-碳单键可被碳-碳双键或碳-碳三键取代的基团(以下把这些基团统称为基团( $R^{H1}$ ))、或氢原子。

20  $R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$  各自独立地为基团( $R^{H1}$ )、氢原子或氟原子较好。或者,是选自  $R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$  的 2 个基团互相连结为亚烷基、含有醚性氧原子的亚烷基、部分氯代的亚烷基、以及部分氯代的(含有醚性氧原子的亚烷基)、该基团中有一个以上氢原子可被氟原子取代的基团、或该基团中有一个以上的碳-碳单键可被碳-碳双键或碳-碳三键取代的基团(以下把这些基团统称为基团( $R^{H2}$ ))较好。这时其余 2 个基团也可互相连结成基团( $R^{H2}$ ),或者其余 2 个  
25 基团各自独立地为基团( $R^{H1}$ )、氢原子或氟原子。此外,要得到  $R^{bf}$ 、 $R^{cf}$ 、 $R^{df}$  和  $R^{ef}$  中存在全氟环己基或全氟环亚己基的化合物(1A<sup>F</sup>)时,可以使用  $R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$  中的对应部分为苯基或者亚苯基的化合物(4)。

此外,化合物(3<sup>H</sup>)是  $R^{a1}$  为  $R^{af}$ 、 $X^1$  为氟原子的化合物(3<sup>F</sup>)较好。作为化合

物(5)，较好的是以下化合物(5<sup>F</sup>)。作为该化合物(3<sup>F</sup>)，可使用为热分解反应产物的化合物(3)。



5 化合物(3<sup>F</sup>)和化合物(4)的反应在通常的酯化反应条件下进行。由酯化反应生成的化合物(5)，通过液相氟化生成化合物(1A<sup>F</sup>)。该酯化反应通过对化合物(4)使用超过等倍摩尔的化合物(3<sup>F</sup>)来进行较好。这时，化合物(3<sup>F</sup>)还起着作为酯化反应溶剂的作用，酯化反应的产物是化合物(5<sup>F</sup>)与化合物(3<sup>F</sup>)的混合物。而且，后述的液相氟化反应直接用该混合物进行较好。这种情况下，可以省略后处理的  
10 的工序，并且化合物(3<sup>F</sup>)在液相氟化反应中起着液相的作用，所以特别好。

化合物(5)的液相氟化反应，通过将化合物(5)在液相中与氟气(F<sub>2</sub>)反应的液相氟化法来进行较好。液相氟化反应能以高产率得到化合物(1A<sup>F</sup>)，并且反应容易控制，所以较好。

氟化反应中所用的氟量，以相对于化合物(5)中的氢原子量通常为过剩当量  
15 (即超过 1 倍摩尔)的氟量通入氟气较好。连续通入氟气时，从选择率来看，通常以相对于化合物(5)中的氢原子量通常为 1.5 倍当量以上(即超过 1.5 倍摩尔)的量通入氟气特别好。而将化合物(5)通入反应体系时，采用连续通入的方法较好。此时化合物(5)可稀释后再通入，也可以直接通入。将化合物(5)连续通入时，氟气量相对于化合物(5)中的氢原子量为通常过剩量较好。

20 在使化合物(5)在液相中与氟反应的方法中，采用将化合物(5)连续通入液相的方法较好。氟可以预先存在于液相中，也可将氟气连续通入反应体系，从调节氟气相对于化合物(5)的量来看，后一方法较好。而且，特别好的是使氟气预先存在于液相中，并将氟气连续通入反应体系中。

25 作为液相，不含 C—H 键但必须含 C—F 键的溶剂较好。具体来说，较好的是全氟烷烃类、或结构中含有选自氯原子、氮原子和氧原子中 1 种以上原子的公知有机溶剂全氟化而成的有机溶剂。用对化合物(5)溶解性高的溶剂作为溶剂较好，特别好的是用可将化合物(5)溶解 1 质量%以上、特别是 5 质量%以上的溶剂。

作为用作液相的溶剂，从氟气能溶解、并且对氟气呈惰性的溶剂中选择为

宜，较好的是全氟烷烃类(商品名：FC-72 等)、全氟醚类(商品名：FC-72、FC-77 等)、全氟聚醚类(商品名：クライトックス、フオンブリン、ガルデン、デムナム等。)、含氯氟烃类(商品名：フロソループ)、氯氟聚醚类、全氟烷基胺(例如全氟三烷基胺等)、惰性流体(商品名：フロリナート)、全卤代酯化物(例如化合物(1A<sup>F</sup>))、全氟醚类或含氟聚醚类等末端为-COF 基团的溶剂(例如化合物(3<sup>F</sup>))。选择上述化合物(3)或化合物(1A<sup>F</sup>)作为溶剂时，因为能满足上述条件，并且无需分离氟化反应后的产物，所以特别好。用酯化反应中过剩地的所用化合物(3<sup>F</sup>)作为液相特别好。

作为液相的溶剂的量，较好的是为化合物(5)的 5 倍质量以上，为 10~100 倍质量更好。

使化合物(5)在液相中与氟反应时，化合物(5)具有可使其充分溶解于液相中的氟量，并且将化合物 5 的结构调节为分子量在能抑制气相反应的程度以上的化合物较好。即，通常用容易溶解氟气的溶剂作为液相。为了使化合物(5)易溶于该溶剂中，化合物(5)是含氟化合物较好，为化合物(5F)特别好。化合物(5)的氟含量在 10 质量%以上较好，10~86 质量%特别好，30~76 质量%尤其好。另外，化合物(5)具有足够高的分子量时，可以防止它在氟化反应时挥发到气相中而引起的分解反应，所以化合物(5)的分子量为 200~1000 较好。该化合物(5)中 R<sup>af</sup> 为和 R<sup>af</sup> 为相同的基团较好。

氟化反应时，反应体系中还可存在作为 HF 捕获剂的碱金属氟化物(NA<sup>F</sup>、KF 较好)。而且，通过在氟化反应的后期，添加可产生氟自由基的化合物，然后在反应体系中照射紫外线，可以提高氟化反应产物的产率。作为可产生氟自由基的化合物，可举出苯、甲苯等芳香族化合物。

作为本发明的制造方法，较好的是以下方法：通过使用相对于化合物(4)超过 1 倍摩尔量的化合物(3<sup>F</sup>)进行酯化反应，得到化合物(5<sup>F</sup>)与化合物(3<sup>F</sup>)的混合物，使该混合物进行液相氟化反应，得到化合物(1A<sup>F</sup>)与化合物(3<sup>F</sup>)的混合物，再使该混合物热分解的方法。而且，在该方法中，当 R<sup>af</sup> 为 -CR<sup>bf</sup>R<sup>cf</sup>-CXR<sup>df</sup>R<sup>ef</sup> 时，可以省略用于分离热分解反应产物的工序，所以特别好。该优选方法中，起着作为酯化反应的溶剂和氟化反应液相的作用的化合物(3<sup>F</sup>)，经热分解反应成为所需的不饱和化合物(2)，所以特别好。

按照本发明的制造方法,可由1个阶段的反应就以高产率制成具有所需结构的化合物(2)。该热分解反应的产率在50%以上较好,75%以上特别好。另外,在诸如反应温度低的情况下,有可能生成副产物 $\text{FCO}-\text{CR}^b\text{R}^c\text{CXR}^d\text{R}^e$ (3B),所以最好设定反应条件,以使化合物(3B)的产率在10%以下。

5 因为得到的化合物(2)中存在可聚合不饱和基团,所以使化合物(2)聚合、或使化合物(2)和能与化合物(2)聚合的可聚合单体共聚,可制成有用的聚合物。

对能与化合物(2)聚合的可聚合单体,没有特别的限制,可从公知的可聚合单体中选择。聚合反应的方法也可以直接采用公知的反应方法。例如化合物(2)为全氟(烷基乙烯醚)时,作为能与它聚合的可聚合单体可举出: $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、  
10  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等氟代乙烯类, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 等氟代丙烯类, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等含有碳原子数为4~12的全氟烷基的(全氟烷基)乙烯类, $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 或 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等含有可转化成羧基或磺酸基的基团的乙烯醚类,乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃等。

15 本发明中得到的聚合物,可成为有用的树脂。另外,当化合物(2)为含氟化合物时,有它聚合而成的含氟聚合物是有用的氟树脂。氟树脂因为具有良好的耐热性与耐药剂性,所以用于广泛领域中。

本发明中,虽然并不一定要明确化合物(I)的热分解反应的反应机理,但认为是以下二个反应机理。

20 (反应机理1) 化合物(I)分解而成的 $\text{FCOCR}^b\text{R}^c-\text{CXR}^d\text{R}^e$ 脱去 $\text{FCOX}$ ,生成化合物(2)。

(反应机理2) 化合物(I)经分解,产生 $\text{FCOCR}^b\text{R}^c-\text{CXR}^d\text{R}^e$ ,其中 $-\text{COF}$ 基团与碱金属盐、碱土金属盐或玻璃表面反应,转化为 $-\text{COOM}$ (M是碱金属原子、碱土金属原子或 $\text{Si}\equiv$ ),然后通过脱去二氧化碳与 $\text{MX}$ ,生成化合物(2)。

25 热分解反应由化合物(I)中的 $-\text{COOCF}_2\text{C}-\text{CX}-$ 结构引起,通过利用该反应,可以容易制造各种化合物(2)。

以下将详细说明本发明,但是本发明并不限于这些实施例。

而且,在以下记述中,升用L表示,不锈钢用SUS表示,气相色谱法用GC表示,高分辨率质谱仪用HR-MS表示,气相色谱法质谱仪用GC-MS表

示, 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷用 R-113 表示。压力用表压记述。

### 实施例 1

#### CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> 的制造例(其一)

- 5 在 GC 恒温槽中, 设置串联的内径 3 毫米、长度 6 米的 SUS 制层析柱与内径 3 毫米、长度 3 米的 SUS 制层析柱, 后者填充有平均粒径为 160 微米的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(7 克), 将恒温槽的温度调到 250℃, GC 注射器的温度调到 150℃。在 GC 中以 50 毫升/分钟通入氮气, 在 GC 出口设置干冰/乙醇阱(trap)。

用注射器注入后述实施例 4 中制造的 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOC

- 10 F<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(纯度 99%, 50 微升)时, 没检测出 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COF, 可确认 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> 以定量生成。产物的 <sup>19</sup>F-NMR(564.6 兆赫、溶剂 CDCl<sub>3</sub>、基准: CFCI<sub>3</sub>)峰与标样一致。

### 实施例 2

- 15 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> 的制造例(其二)

将内径 20 毫米、长度 1 米的 SUS 制层析柱与填充有 280 克平均粒径为 160 微米的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的内径 45 毫米、高度 400 毫米的 SUS 制流化床反应器串联后设置在盐浴内(碱金属硝酸盐), 将盐浴内的温度调到 270℃。在反应器中以 1520 毫升/分钟通入氮气, 用定量泵将后述实施例 4 中制造的

20 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C

F<sub>3</sub> (纯度 99%)以 60.2 克/小时进料 1.8 小时。在反应器出口处设置干冰/乙醇阱, 回收产物。没有检出 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COF, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> 以 80%的产率生成。产物的 <sup>19</sup>F-NMR(564.6 兆赫、溶剂 CDCl<sub>3</sub>、基准: CFCI<sub>3</sub>)峰与标样一致。

25

### 实施例 3

#### 聚合物的制造例

使用由实施例 2 的方法所得的化合物, 采用和特开平 6-340719 中记载的方法相同的方法进行聚合反应。即, 将内容积为 1.2L 的不锈钢制反应容器抽真

空后装入水(470 克)、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHClF}$ (292 克)和甲醇(19 克), 以及由实施例 2 的方法所得的  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (35 克)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (80 克)。温度保持在  $50^\circ\text{C}$ , 装入作为聚合引发剂的 1 重量%过氧化二(全氟丁酰)的全氟己烷溶液, 开始反应。

- 5 在反应过程中, 往体系内通入  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , 使反应压力保持在 13.5 千克/厘米<sup>2</sup>。为使聚合速度保持一定, 断断续续地放入聚合引发剂, 投入量共计 7 毫升。3.2 小时后, 得到 125 克淤浆状的白色共聚物。该共聚物的熔点为  $307^\circ\text{C}$ 、热分解起始温度为  $480^\circ\text{C}$ , 它在  $340^\circ\text{C}$  的成形温度下提供了良好的压缩成形品。成形品的拉伸强度为 392 千克/厘米<sup>2</sup>, 拉伸率为 367%。

10

#### 实施例 4

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  的制造例(其 1)

(例 4-1)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  的制造例

- 15 将  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{OH}$ (16.5 克)装入烧瓶中, 在吹入氮气的同时进行搅拌。在内温保持  $26 \sim 31^\circ\text{C}$  的同时, 用 2 小时滴入  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (46.5 克)。滴入完毕后, 在室温下搅拌 2 小时, 在内温  $15^\circ\text{C}$  下加入饱和碳酸氢钠水溶液(50 毫升)。还加入水(50 毫升)、氯仿(135 毫升), 然后经分液得到作为有机层的氯仿层。再用水(50 毫升)洗净该有机层, 用硫酸镁干燥后, 经过滤得到粗液。

- 20 用蒸发器浓缩该粗液, 接着经减压蒸馏, 得到  $23 \sim 52^\circ\text{C}/4.0$  千帕的馏分(1)(29 克)、 $52 \sim 61^\circ\text{C}/3.6 \sim 4.0$  千帕的馏分(2)(19 克)、 $52 \sim 70^\circ\text{C}/1.3 \sim 3.6$  千帕的馏分(3)(4 克)。GC 纯度分别为, 馏分(1)是 68%、馏分(2)是 98%、馏分(3)是 97%。测定馏分(2)的 NMR 谱图, 确定主要成分是  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , 并确认是非对映异构体的
- 25 混合物。

馏分(2)的 NMR 谱图

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 兆赫, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ , 基准 TMS)  $\delta$  (ppm): 0.90(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H), 1.20(d,  $J=5.4\text{Hz}$ , 3H), 1.50—1.60(m, 2H), 3.33—3.50(m, 2H), 3.64—3.74(m, 1H), 4.23—4.29(m, 1H), 4.34—4.41(m, 1H)。

$^{19}\text{F}$ -NMR(376.6 兆赫、溶剂  $\text{CDCl}_3$ 、基准:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):  
 -80.9(1F), -82.3(3F), -83.1(3F), -87.4(1F), -130.7(2<sup>F</sup>),  
 ), -132.7(1F)。

另外, 由 GC 确定了馏分(1)与馏分(3)中所含的主要成分为  
 5  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 。

(例 4-2)由氟化反应制造  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$   
 $\text{CF}_2\text{CF}_3$  的制造例

将例 4-1 中制造的馏分(2)和馏分(3)混合后, 取 19.5 克溶解在 R-113(250  
 克)中, 得到馏分溶液。另一方面, 将  $\text{NA}^{\text{F}}$ (26.1 克)加入 500 毫升的镍制高压釜  
 10 中, 再加入 R-113(324 克), 进行搅拌, 然后冷却到  $-10^\circ\text{C}$ 。吹入 1 小时的氮  
 气后, 以 5.66 升/小时吹入用氮气稀释到 20%的氟气 1 小时, 然后在保持相同  
 流速下吹入氟气的同时, 用 19.4 小时注入前述馏分溶液。

接着, 在保持上述流速下吹入用氮气稀释到 20%的氟气的同时, 注入苯的  
 R-113 溶液(0.01 克/毫升), 关闭高压釜的出口阀, 压力变为 0.12 兆帕时关闭  
 15 高压釜的入口阀, 连续搅拌 1 小时。

然后, 在从  $-10^\circ\text{C}$  升温到室温的过程中重复 4 次该操作, 随后在室温下重  
 复 5 次该操作。其间注入共计 0.291 克的苯和 45.0 克的 R-113。之后, 吹入 2  
 小时的氮气, 用倾析法取出反应混合物。用蒸发器浓缩所得的粗液, 然后用  $^{19}\text{F}$   
 -NMR 对产物定量, 得到产率为 69%。对一部分粗液进行减压蒸馏, 得到精  
 20 制的  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOC}$   
 $\text{F}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。产物是非对映异构体的混合物。

沸点:  $46\sim 51^\circ\text{C}/5.2$  千帕。

HR-MS(CI 法)664.9496(M+H. 理论值:  $\text{C}_{12}\text{HF}_{24}\text{O}_4=664.9492$ )。

$^{19}\text{F}$ -NMR(564.6 兆赫、溶剂  $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基准:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -80.6(1F),  
 25 -80.8 和 -80.9(3F), -81.6~ -83.1(2<sup>F</sup>)  
 ), -82.6(6F), -82.8(3F), -86.7(1F), -87.4(1F), -87.5(1F), -130.6(4F),  
 -132.2(1F), -145.7 和 -145.9(1F)。

$^{13}\text{C}$ -NMR(150.8 兆赫、溶剂  $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基准:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 100.26  
 和 100.28, 102.8, 106.8, 107.0, 116.0, 116.2, 116.5 和 116.6, 117.4, 117.5,

117.9, 117.9, 152.2 和 152.3。

### 实施例 5

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  的制造例(其 2)

5 (例 5-1)  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$  的制造例

将  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (620.1 克)装入烧瓶中, 在吹入氮气的同时进行搅拌。在保持内温  $25 \sim 35^\circ\text{C}$  的同时, 用 8 小时滴入  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (3604 克)。滴入完毕后, 于室温下, 在含有目标化合物与  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  的反应混合物中继续吹入氮气, 同时搅拌, 然后  
10 把该反应混合物直接用于例 5-2 的反应中。

(例 5-2)由氟化反应制造  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  的制造例

将  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (2340 克)加入 3000 毫升的镍制高压釜中后, 进行搅拌, 温度保持在  $25^\circ\text{C}$ 。在高压釜出口处, 并联设置保持在  $20^\circ\text{C}$  的冷却器,  
15  $\text{NA}^{\text{F}}$  粒料填充层以及保持在  $-10^\circ\text{C}$  的冷却器。还设有用于使冷凝液从保持在  $-10^\circ\text{C}$  的冷却器返回到高压釜的液体回流管道。吹入 1.5 小时的氮气后, 以 8.91 升/小时吹入用氮气稀释到 20 体积%的氟气。

然后, 在以同样的速度吹入稀释的氟气的同时, 用 45.6 小时注入例 5-1 中得到的反应混合物(106 克)。

20 接着, 在以同样的速度吹入稀释的氟气的同时, 将苯浓度为 0.01 克/毫升的  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  溶液 18 毫升从  $25^\circ\text{C}$  升温到  $40^\circ\text{C}$ , 并注入到体系内, 关闭高压釜的苯注入口, 再打开高压釜的出口阀, 压力达到 0.20 兆帕后关闭高压釜的氟气入口阀, 连续搅拌 1 小时。然后使压力变为常压, 在反应器内温度保持  $40^\circ\text{C}$  的同时, 注入 6 毫升上述苯溶液, 然后关闭高压釜的苯注入口, 再打  
25 开高压釜的出口阀, 在压力达到 0.2 兆帕后关掉高压釜的氟气入口阀, 连续搅拌 1 小时。然后再重复一次相同操作。

苯的总注入量为 0.309 克,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  的总注入量为 30 毫升。而且, 吹入 2.0 小时的氮气。反应结束后, 经蒸馏精制, 以粗液形式得到目标化合物(85.3 克)与  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  的混合物。目标化合物的纯度为

95%。

### 实施例 6

由气相分解制造  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  的制造例(其 3)

- 5 在由上下安装了多孔板(过滤精度 0.5 微米、不锈钢制)的不锈钢制空腔容器(内径 51 毫米、长 400 毫米)构成的流化床反应器中, 填充 390 克的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末所用的是粒径在 100~250 微米范围内的粉末。将这个反应器设在加热到 260℃ 的熔融盐浴内, 从反应器底部以 234NL/小时的速度流入 8 小时的氮气, 对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  进行脱水处理。之后, 在反应器温度保持 260℃ 的同时,
- 10 把 实 施 例 5 中 所 得 的 纯 度 为 95% 的  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  粗液用氮气稀释后从反应器底部连续进料, 用干冰阱将自反应器上部流出的气体进行液化回收。进料速度调节到粗液为 160 克/小时、氮气为 205 升/小时。

- 用 GC 分析反应开始 3 小时后的反应器出口气体, 结果测得
- 15  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  的转化率为 96.7%、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  的选择率为 95.4%。此外,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$  的选择率为 1.8%。

### 实施例 7

- 20  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  的制造例

在例 1 中将  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  替换为  $\text{Cy}^{\text{F}}\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 同样用注射器注入。用 HR-MS 分析产物, 结果表明目标化合物以定量生成。

- 25 实施例 8

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}=\text{CF}_2$  的制造例

在例 1 中将  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  替换为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ , 同样地用注射器注入。用 HR-MS 分析产物, 结果表明目标化合物以定量生成。

### 工业实用性

按照本发明，能用短工序、以高产率制成至今以来难以合成的化合物(2)或只能由经济上不利的办法合成的化合物(2)。特别是化合物(1A)在一般情况下容易得到，合成也简单，并且可以得到价格低廉，含有各种结构的化合物，所以可以把该化合物作为初始物质来制造各种不饱和化合物。

另外，通过适当选择式 1A 中的  $R^{a1}$ 、以及  $R^{bH}$ 、 $R^{cH}$ 、 $R^{dH}$ 、 $R^{eH}$  的结构，可以有利地制造作为热分解反应原料的化合物(1A)，使该化合物(1A)易溶于溶剂中，从而促进液相氟化反应，所以它能以高产率进行氟化反应。

10 按照本发明，还可提供作为氟树脂原料有用的新型化合物。