



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103025689 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201180028222. 9

C07C 19/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 07

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/796, 020 2010. 06. 08 US

CN 1662302 A, 2005. 08. 31,

DE 4410551 A1, 1995. 09. 28,

US 3132185 A, 1964. 05. 05,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 07

审查员 陈秋

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/039367 2011. 06. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/156312 EN 2011. 12. 15

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 S. E. 雅各布森 S. K. 森古普塔

J. J. 黑格多恩 L. 罗佩斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 孟慧岚

(51) Int. Cl.

C07C 17/361 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

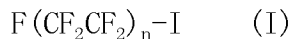
(54) 发明名称

制备短链全氟烷基碘

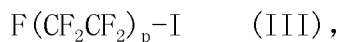
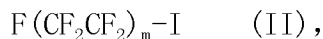
(57) 摘要

本发明公开了用于制备式 (I) 的全氟烷基碘的改进的方法 $F(CF_2CF_2)_n^{-1}(I)$ 其中 n 为 2 至 3 的整数, 其中所述改进包括在 a) 约 1 : 1 至约 6 : 1 的式 (III) 与式 (II) 的摩尔比, b) 约 1 至约 9 秒的停留时间, 和 c) 约 450°C 至约 495°C 的温度下, 使至少一种式 (II) 的全氟烷基碘和至少一种式 (III) 的全氟烷基碘接触 $F(CF_2CF_2)_m^{-1}(II)$ $F(CF_2CF_2)_p^{-1}(III)$, 其中 m 为大于或等于 3 的整数, 并且 p 为等于或小于 2 的整数。

1. 用于制备式 (I) 的全氟烷基碘的改进的方法,



其中 n 为 2 至 3 的整数, 其中所述改进包括在 a) 1:1 至 6:1 的式 (III) 与式 (II) 的摩尔比, b) 1 至 9 秒的停留时间, 和 c) 450°C 至 495°C 的温度下, 使至少一种式 (II) 的全氟烷基碘和至少一种式 (III) 的全氟烷基碘接触,



其中 m 为大于或等于 3 的整数, 并且 p 为等于或小于 2 的整数, 所述方法不使用碘作为反应物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中式 (III) 与式 (II) 的比率为 2:1 至 6:1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述温度为 470°C 至 490°C。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述停留时间保持在 4 至 5 秒。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中对式 (I) 的全氟烷基碘的选择率为最低 50 摩尔%, 不加入碘作为反应物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中对式 (I) 的全氟烷基碘的收率为至少 30%。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所获得的全氟烷烃和高级同系物全氟烷基碘的量为最多 45 摩尔%, 其中所述高级同系物全氟烷基碘中的全氟烷基具有 10 个或更多个碳。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 p 为 1, 并且 m 为等于或大于 4 的整数。

制备短链全氟烷基碘

[0001] 发明背景

[0002] 长链全氟烷基碘由五氟乙基碘与四氟乙烯 (TFE) 的常规调聚反应制得。该调聚反应获得具有不同 TFE 插入的聚合物分布的全氟烷基碘。大多数当前方法产生长度为 8 个碳至 20 个碳的链长。作为表面改性产品制备中的关键性原料,全氟烷基碘具有许多用途,如拒斥剂、防污和防垢剂、以及表面活性剂。这些最终使用市场中的当前趋势是使用氟有效的分子。氟有效的分子是包含较短链全氟烷基组分的那些分子。为制备这些氟有效的分子,需要较短链的全氟烷基碘作为原料。

[0003] Bertocchio 等人在美国专利 5, 268, 516 中提出通过调节 TFE 的进料浓度和位置,在 TFE 与五氟乙基碘或七氟异丙基碘的热调聚反应中用于制备较短链全氟烷基碘的方法。该方法的不同之处在于它是 TFE 的调聚反应。

[0004] Becker 等人在德国专利申请 DE 4, 410, 551A1 中公开了通过较长链全氟烷基碘 (全氟烷基中多于 8 个碳) 与较短链全氟烷基碘 (全氟烷基中为 6 碳或更少) 的反应以产生所期望的短链全氟烷基碘以及作为副产物的惰性全氟烷烃来制备短链全氟烷基碘的方法。Becker 等人在所述方法中加入碘,以增大全氟烷基碘对全氟烷烃的选择率,但已发现这也降低了全氟烷基碘的收率。碘 (I₂) 的加入增大了进入体系中的水的含量,可能产生第二惰性副产物氢封端的氟烷烃。

[0005] 碘的使用引起工艺中的若干问题。碘引发管线堵塞的可能性,对碘回收利用和中和的需要,以及可能的碘化氢形成。碘也可将水污染物导入工艺中,导致产生非期望的惰性副产物氢封端的氟烷烃。

[0006] 存在对用于制备较短链全氟烷基碘的方法的需要,所述方法具有高收率、高选择率、并且不使用碘作为反应物。本发明满足这些需要。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供了用于制备式 (I) 的全氟烷基碘的改进的方法



[0010] 其中 n 为 2 至 3 的整数,其中所述改进包括在 a) 约 1 : 1 至约 6 : 1 的式 (III) 与式 (II) 的摩尔比, b) 约 1 至约 9 秒的停留时间,和 c) 约 450°C 至约 495°C 的温度下,使至少一种式 (II) 的全氟烷基碘和至少一种式 (III) 的全氟烷基碘接触



[0013] 其中 m 为大于或等于 3 的整数,并且 p 为等于或小于 2 的整数。

[0014] 发明详述

[0015] 本文商标以大写体显示。

[0016] 术语“全氟烷基碘”是指在末端碳上用碘完全氟化的烷基链,由通式 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_d\text{-I}$ 表示,其中 d 为 1 至约 10。术语“全氟烷烃”是指完全氟化的烷基链,由通式 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_d\text{-F}$ 表示,其中 d 为 2 至约 20。术语“氢封端的氟烷烃”是指氟化的烷基链,由通式 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_d\text{-H}$ 表示,其中 d 为 1 至约 10。

[0017] 本发明包括用于制备式 (I) 的全氟烷基碘的改进的方法



[0019] 其中 n 为 2 至 3 的整数,其中所述改进包括在 a) 约 1 : 1 至约 6 : 1 的式 (III) 与式 (II) 的摩尔比, b) 约 1 至约 9 秒的停留时间,和 c) 约 450°C 至约 495°C 的温度下,使至少一种式 (II) 的全氟烷基碘和至少一种式 (III) 的全氟烷基碘接触



[0022] 其中 m 为大于或等于 3 的整数,优选 m 为大于或等于 4 的整数,并且 p 为等于或小于 2 的整数,优选 p 为 1。

[0023] 本发明提供了在如上定义的反应条件下,通过与式 (III) 的较短全氟烷基碘(全氟乙基碘、全氟丁基碘、或它们的混合物)接触,将非期望的式 (II) 的较长链全氟烷基碘转化,以产生期望的式 (I) 的全氟烷基碘,如反应方案 1 中所示。

[0024] 反应方案 1 :

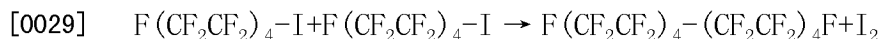
[0025]



[0026] 本发明还选择性地限制全氟烷烃和高级同系物全氟烷基碘的生成,其中全氟烷基碘中的全氟烷基具有 10 个碳或更多。

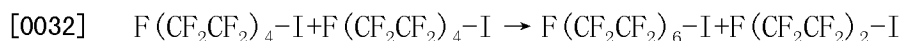
[0027] 当两种全氟烷基碘彼此反应时产生全氟烷烃,如反应方案 2 中所示。

[0028] 反应方案 2 :



[0030] 应当理解,用于形成全氟烷烃的该反应不限于式 (II) 的化合物,并且可发生于作为反应物或产物存在于所述方法中的任何全氟烷基碘。通过式 (II) 的全氟烷基碘反应物的反应也可产生全氟烷基碘的高级和低级同系物,如反应方案 3 中所示。

[0031] 反应方案 3 :



[0033] 应当理解,用于形成高级和低级同系物全氟烷烃碘的该反应不限于使用式 (II) 的化合物作为反应物。使用存在于所述方法中的任何全氟烷基碘作为反应物,可发生形成高级或低级同系物全氟烷基碘产物的反应。

[0034] 式 (II) 的反应物化合物可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得,或可如美国专利 3,234,294 和 3,132,185 中所述根据调聚反应方法制备,将每篇文献以引用方式并入本文。式 (III) 的化合物五氟乙基碘可购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。

[0035] 通过使式 (II) 的化合物液体或气体物流以及式 (III) 的液体或气体物流通过热加热的反应器实施本发明。物流可用惰性气体如氮气稀释。反应器可为独立式工艺或可被耦接到调聚反应工艺的末端,以制得式 (I) 的化合物。除连续进料工艺以外,本发明也可作为批量工艺实施。通常,将反应物泵送通过管材如不锈钢,优选泵送至预热器。以约 1 : 1 至约 6 : 1 的式 (III) 与式 (II) 的摩尔比使用反应物。将反应物预热至约 200°C 至约 350°C 的温度。使用常规设备如静态搅拌器来充分搅拌反应物。可在搅拌期间进行附加的加热。

接着将混合物引导通过反应器,其中反应器被加热至约 450°C 至约 495°C 的温度。在反应器中的停留时间为约 1 至约 9 秒。接着使离开反应器的产物物流冷却并且转移至用于贮藏或分配的容器中。可将包含任何副产物和未反应材料的产物物流不经分离地再循环回至工艺中,以改进效率。

[0036] 式 (III) 与式 (II) 的反应物化合物的比率优选为约 2 : 1 至约 6 : 1,更优选约 2 : 1 至约 4 : 1。反应物在反应器中的停留时间优选为约 2 至约 8 秒,更优选约 4 至约 6 秒,并且更优选约 4 至约 5 秒。优选在约 470°C 至约 495°C,更优选在约 480°C 至约 490°C,并且更优选在约 490°C 的温度下实施反应。当使用上述范围内的较低温度时,可采用较长的停留时间,如至多 30 秒。在上述范围内或比上述范围高的较高温度下,可采用小于 1 秒的停留时间。

[0037] 本发明可用于增大式 (I) 的收率和选择率,而不使用碘 (I₂) 作为反应物。实现收率和选择率的增大,同时还使全氟烷烃(副产物)的生成最小化。碘的使用趋于降低收率,并且也可引起氢封端的氟烷烃的形成,在本发明的方法中避免了这种现象。由于碘冷凝,碘也可而引起管线堵塞,并且引发对未反应的碘回收利用或中和的需要。在本发明的方法中,不加入碘作为反应物,选择率为最低 50 摩尔%,优选最低 55 摩尔%,更优选最低 60 摩尔%,同时,不使用碘作为反应物,保持至少 30%,通常至少 33%,或优选至少 35%,或更高的收率。不使用碘作为反应物,使用本发明的方法获得的全氟烷烃和高级同系物全氟烷基碘的量为最高约 45 摩尔%,优选最高约 42 摩尔%,并且更优选最高约 40 摩尔%,或甚至更优选 35 摩尔%,并且同时获得至少 30 摩尔%或更高,优选约 33%或更高的收率,其中高级同系物全氟烷基碘中的全氟烷基具有 10 个或更多个碳。

[0038] 本发明的方法增大的收率和选择率均用于产生商业量的较短链全氟烷基碘,所述较短链全氟烷基碘经济地被用作表面改性产品制备中的原料。通过减少较长链全氟烷基碘转化成式 (I) 的化合物所需的行程数,增大的收率降低了生产时间。增大的选择率导致与高级同系物全氟烷基碘和全氟烷烃相比更大量的所期望的式 (I) 的全氟烷基碘,其中高级同系物全氟烷基碘具有 10 个或更多个碳。本发明中未检出氢封端的氟烷烃。全氟烷烃和氢封端的氟烷烃是惰性的,并且不能被用作用于制备表面改性产品的原料。

[0039] 本发明的方法提供了在全氟烷基链中包含四个和六个碳的式 (I) 的全氟烷基碘。这对于在制备包含对应短全氟烷基链的表面改性产品中的使用是有益的,所述短全氟烷基链是此类产品中氟效率所期望的。氟是昂贵的,因此使用较少的氟提供了更经济型的产品。

[0040] 材料和测试方法

[0041] 全氟辛基碘可以商品名 ZONYL Te1 AOP 从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得。五氟乙基碘和碘可从 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) 商购获得。

[0042] 由装备有火焰离子化检测器的气相色谱 (GC-FID) 实施产物分析,并且除非另外指明,结果以摩尔%给出。样品用亚硫酸氢钠处理,以减少和中和碘。

实施例

[0043] 实施例 1

[0044] 将全氟辛基碘和五氟乙基碘泵送通过不锈钢管材 (1/8") 并且混合成一股物

流,使所述物流通过 215°C 的预热器。对于实施例 1,全氟辛基碘与五氟乙基碘的比率(摩尔%)、反应温度(°C)和以秒计的停留时间(RT)被列于表 1 中。接着使混合物流入设至 450°C 的反应器(INCONEL 600, 1/4")中。改变反应器长度和/或反应物的流速以允许所期望的停留时间。取样并且通过 GC-FID 进行分析。接着使物流冷却至 215°C 并且转移至储罐中。收率和选择率也列于表 1 中。收率基于所产生的 $F(CF_2CF_2)_2-1$ 和 $F(CF_2CF_2)_3-1$ 总摩尔数乘以进入反应的 $F(CF_2CF_2)_4-I$ 的转化率,并且以百分比表示。选择率基于与所产生的 $F(CF_2CF_2)_{5+}-1-I$ 和全氟烷烃总摩尔数相比的 $F(CF_2CF_2)_2-1$ 和 $F(CF_2CF_2)_3-1$ 的总摩尔数。

[0045] 实施例 2 至 8

[0046] 使用实施例 1 的方法实施实施例 2 至 8,并且全氟辛基碘与五氟乙基碘的比率(摩尔%)、反应温度(°C)和以秒计的停留时间(RT)如表 1 中所列。将反应物混合并且预热,接着如实施例 1 中所述使所得混合物流入反应器中,并且如实施例 1 中所述处理。收率和选择率数据被列于表 1 中。

[0047] 比较实施例 A-C

[0048] 使用实施例 1 的方法实施比较实施例 A-C,不同的是,使用碘作为附加的反应物。全氟辛基碘与五氟乙基碘的比率(摩尔%)、反应温度(°C)、碘的量(基于全氟辛基碘与五氟乙基碘总摩尔数的摩尔%)和以秒计的停留时间(RT)被列于表 1 中。将碘泵送通过管材(INCONEL 600, 1/8")并且预热至 215°C。接着将碘物流与全氟辛基碘和五氟乙基碘物流混合,用静态搅拌器充分搅拌并且加热至 300°C。接着如实施例 1 中所述使混合物流入反应器中,并且如实施例 1 中所述进行处理。收率和选择率数据被列于表 1 中。对于比较实施例 A 和 C,分别在 470°C 和 490°C 下实施,碘的使用增大了选择率,但是降低了收率。尽管使用较高量的碘,在反应器中使用更长停留时间的比较实施例 B 获得了更高的转化率,但是选择率降低。

[0049] 比较实施例 D 和 E

[0050] 使用实施例 1 的方法实施比较实施例 D 和 E,不同的是,对于比较实施例 D 采用高的式(III)与式(II)比率,并且对于比较实施例 E 采用高温。全氟辛基碘与五氟乙基碘的比率(摩尔%)、反应温度(°C)和以秒计的停留时间(RT)被列于表 1 中。如实施例 1 处理反应物。收率和选择率数据被列于表 1 中。对于比较实施例 D 和 E,均获得了较低的选择率和较高含量的副产物。

[0051]

表1:

运行	温度 (°C)	反应时间 (秒)	F(CF ₂ CF ₂) _{n-1} -I 与 F(CF ₂ CF ₂) _n -I 的摩尔比	碘 (摩尔%)	F(CF ₂ CF ₂) _{n-1} -I 的转化(摩 尔%)	选择率 F(CF ₂ CF ₂) _{n-1} -I+ F(CF ₂ CF ₂) _n -I (摩尔%)	F(CF ₂ CF ₂) _{n-1} -I + 全氟烷烃 (摩尔%)	F(CF ₂ CF ₂) _{n-1} -I (摩尔%)	全氟烷烃 (摩尔%)	收率 (%)
1	450	8.4	4.44		46	72	28	7	21	33
2	470	4.2	1.11		57	57	42	20	22	33
3	470	4.2	2.22		63	62	38	13	25	39
4	470	2.1	4.44		46	72	28	7	21	33
5	470	4.2	4.44		61	64	35	7	28	39
比较实 施例 A	470	4.2	4.44	0.1	43	72	28	8	20	30
6	490	4.2	1.11		80	58	41	14	27	47
7	490	4.2	2.22		84	59	41	7	34	49
比较实 施例 B	490	18.9	2.22	0.5	99	44	56	7	49	44
8	490	4.2	4.44		82	63	37	4	33	52
比较实 施例 C	490	4.2	4.44	0.35	46	72	28	10	18	33
比较实 施例 D	490	4.2	17.76		86	35	65	1	64	30
比较实 施例 E	510	4.2	4.44		95	45	55	2	53	42

[0052] 表1中,本发明的实施例对 F(CF₂CF₂)_n-I 产生了高收率和高选择率的,其中 n 为 2 或 3。比较实施例 A 示出,与本发明的实施例 2 至 5 相比,碘的加入引起选择率的增大,但

是也降低了所期望产物的总收率。在较高的温度下,比较实施例 C 与实施例 6 至 8 示出相同的该效应。尽管使用较高量的碘,在反应器中采用较长停留时间的比较实施例 B 获得了较高的转化率,但是选择率降低。比较实施例 D 示出,与本发明的实施例 6 至 8 相比,高比率的式 (III) 与式 (II) 可获得高含量的全氟烷烃副产物,同时制得较低浓度的高级全氟烷基碘 ($F(CF_2CF_2)_{5+}I$)。在较高温度下实施的比较实施例 E 示出比实施例 6 至 8 更低的选择率,并且生成比实施例 6 至 8 更高含量的全氟烷烃。