(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119053578 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202380035214.X
(22)申请日 2023.04.27
(30)优先权数据
2022-074800 2022.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/016582 2023.04.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210724 JA 2023.11.02
(71)申请人 关东电化工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 谷口智洋
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C07C 17/35(2006.01)
C07C 17/087(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)
B01J 27/10(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
C07C 19/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种高纯度、特别是纯度超过99%的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯(HFO-1447)的制造方法。本发明的目的在于提供高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯(HFO-1447)及其用途。一种1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法,上述方法包括:(a)使3-氯-六氟-2-戊烯在卤化金属催化剂的存在下、在超过-10℃且为20℃以下的温度下与氟化氢反应,生成3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷,以及(b)将(a)中得到的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷在活性炭催化剂的存在下进行脱氯化氢反应,生成1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯。

CN 119053578 A

1.一种1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法,所述方法包括:

(a)使3-氯-六氟-2-戊烯在卤化金属催化剂的存在下、在超过-10℃且为20℃以下的温度下与氟化氢反应,生成3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷,以及

(b)将(a)中得到的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷在活性炭催化剂的存在下进行脱氯化氢反应,生成1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自卤化锑催化剂、卤化锡催化剂、卤化钛催化剂、卤化铌催化剂、卤化钽催化剂或它们的组合。

3.根据权利要求1所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自三氯化锑、五氯化锑、三氟化锑、五氟化锑、四氯化锡、四氯化钛、五氟化铌、五氟化钽或它们的组合。

4.根据权利要求1所述的方法,其中,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,以1~1.5摩尔当量比使用氟化氢。

5.根据权利要求1所述的方法,其中,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,卤化金属催化剂的量为2~3摩尔%。

6.根据权利要求1所述的方法,其中,在-5℃~10℃的温度下进行工序(a)的反应。

7.根据权利要求1所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自三氯化锑、五氯化锑、三氟化锑、五氟化锑、四氯化锡、四氯化钛、五氟化铌、五氟化钽或它们的组合,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,以1~1.5摩尔当量比使用氟化氢,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,卤化金属催化剂的量为2~3摩尔%,在-5℃~10℃的温度下进行工序(a)的反应。

8.一种高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯,其通过权利要求1~7中任一项所述的方法得到。

9.根据权利要求8所述的高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯,其纯度超过99%。

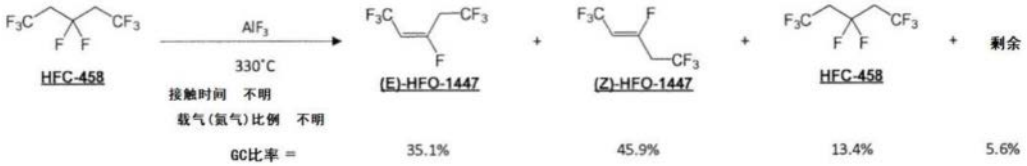
1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯(以下有时称为“HFO-1447”)的新型制造方法,特别涉及高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法。

背景技术

[0002] 氟代烯烃被用作溶剂、洗涤剂、发泡剂和功能性材料的中间体等,提出了各种制造方法。特别是,1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯在分子内具有成为反应的起始点的C=C双键、氟取代基,作为合成中间体有用。另外,1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯由于在分子内没有氯原子,所以臭氧消耗潜势值为0,由于在分子内具有C=C双键,即使在被释放到自然界的情况下,也分解为低分子化合物,由于在分子内具有7个氟原子,因此为不燃性,在常温常压下为液体。因此,作为发泡剂也有用。例如,在专利文献1的实施例5中,如下述反应式所示,以1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷(以下有时称为“HFC-458”)为原料,以高表面AlF_3为催化剂,在330℃的温度下进行脱氟化氢反应,制造HFO-1447。进而,专利文献1的实施例6中记载了将HFO-1447用于发泡剂组合物,实施例7中记载了将以HFO-1447为主要成分的混合溶剂作为干燥剂使用。但是,本发明人对专利文献1进行了追加试验,结果发现,专利文献1中未记载的双(三氟甲基)丙二烯(以下有时简称为“丙二烯化合物”)作为副产物产生,难以与(E)-HFO-1447(沸点:52℃)分离,另外未反应的HFC-458难以与(Z)-HFO-1447(沸点:78℃)分离,若想要制造高纯度的HFO-1447,则收率变低。另外,根据本发明人的研究,已知含有丙二烯化合物的(E)-HFO-1447、含有HFC-458的(Z)-HFO-1447比高纯度的(E)-HFO-1447、(Z)-HFO-1447更容易使树脂劣化。

[0003] 

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2012-508778号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明的目的在于提供1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯(以下有时称为“HFO-1447”)的新型制造方法,特别是提供高纯度(特别是纯度超过99%)HFO-1447的制造方法。另外,本发明的目的在于提供高纯度HFO-1447及其用途。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明提供以下方案。

[0011] [1]

[0012] 一种1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的制造方法,上述方法包括:

[0013] (a)使3-氯-六氟-2-戊烯在卤化金属催化剂的存在下、在超过-10℃且为20℃以下的温度下与氟化氢反应,生成3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷,以及

[0014] (b)将(a)中得到的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷在活性炭催化剂的存在下进行脱氯化氢反应,生成1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯。

[0015] [2]

[0016] 根据[1]所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自卤化锑催化剂、卤化锡催化剂、卤化钛催化剂、卤化铌催化剂、卤化钽催化剂或它们的组合。

[0017] [3]

[0018] 根据[1]所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自三氯化锑、五氯化锑、三氟化锑、五氟化锑、四氯化锡、四氯化钛、五氟化铌、五氟化钽或它们的组合。

[0019] [4]

[0020] 根据[1]所述的方法,其中,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,以1～1.5摩尔当量比使用氟化氢。

[0021] [5]

[0022] 根据[1]所述的方法,其中,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,卤化金属催化剂的量为2～3摩尔%。

[0023] [6]

[0024] 根据[1]所述的方法,其中,在-5℃～10℃的温度下进行工序(a)的反应。

[0025] [7]

[0026] 根据[1]所述的方法,其中,卤化金属催化剂选自三氯化锑、五氯化锑、三氟化锑、五氟化锑、四氯化锡、四氯化钛、五氟化铌、五氟化钽或它们的组合,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,以1～1.5摩尔当量比使用氟化氢,相对于3-氯-六氟-2-戊烯,卤化金属催化剂的量为2～3摩尔%,在-5℃～10℃的温度下进行工序(a)的反应。

[0027] [8]

[0028] 一种高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯,其通过[1]～[7]中任一项所述的方法得到。

[0029] [9]

[0030] 根据[8]所述的高纯度1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯,其纯度超过99%。

[0031] 发明的效果

[0032] 本发明人发现,通过改变制法,高效地得到高纯度的HFO-1447。根据本发明,没有丙二烯化合物和HFC-458的生成和混入,因此,能够高效地制造高纯度、特别是纯度超过99%的HFO-1447。在通过其他制法制造的包含杂质的HFO-1447的情况下,发生树脂的劣化,但在本发明的高纯度的HFO-1447的情况下,树脂的劣化被抑制,可适用的树脂的范围扩大。

附图说明

[0033] 图1是用于(b)工序的脱氯化氢反应的反应装置的示意图。

具体实施方式

[0034] [作用]

[0035] 根据本发明,能够高效地制造高纯度、特别是纯度超过99％的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯(HFO-1447)。根据本发明人的研究,通过现有技术文献(专利文献1)中提出的方法得到的HFO-1447包含通过纯化难以从HFO-1447分离的原料(HFC-458)、产物(丙二烯化合物),无法高效地得到高纯度的HFO-1447。本发明人发现:(a)以容易获得且容易与产物分离的3-氯-1,1,1,5,5,5-六氟-2-戊烯(以下有时称为“HCFO-1446”)为原料,在卤化金属催化剂的存在下、在超过-10℃且为20℃以下的温度下与氟化氢反应,生成3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷(以下有时称为“HCFC-457”),并且,(b)将所得到的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷在活性炭催化剂的存在下进行脱氯化氢反应,生成HFO-1447,由此得到不包含丙二烯化合物的HFO-1447。通过本发明的方法得到的HFO-1447由于不包含难以分离的原料或产物,因此能够高效地得到现有技术无法实现的高纯度的HFO-1447。因此,本发明的高纯度HFO-1447本身是新的发明。

[0036] 根据本发明人的研究,还已知含有丙二烯化合物的(E)-HFO-1447、含有HFC-458的(Z)-HFO-1447容易使树脂劣化。通过本发明的方法得到的高纯度的(E)-HFO-1447、(Z)-HFO-1447不包含通过现有技术的方法得到的HFO-1447中所包含的丙二烯化合物,因此对树脂的劣化成为问题的所有用途都是有用的。

[0037] [(a)工序]

[0038] 在(a)工序中,使3-氯-六氟-2-戊烯在卤化金属催化剂的存在下、在超过-10℃且为20℃以下的温度下与氟化氢反应,生成3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷。在(a)工序中,其特征在于,采用特定的原料,在特定的催化剂的存在下,在特定的温度范围内进行氟化反应。在(a)工序中,由于相对于原料只加成1分子氟化氢(HF),因此几乎没有副产物,选择性地得到目标物。

[0039] 作为制造原料的3-氯-六氟-2-戊烯通过公知的方法容易制造,或者作为试剂容易获得。

[0040] 作为卤化金属催化剂,例如,可以举出卤化锑催化剂、卤化锡催化剂、卤化钛催化剂、卤化铌催化剂、卤化钽催化剂等,它们可以单独使用或将2种以上组合使用。作为卤化锑催化剂,例如,可以举出三氯化锑、五氯化锑、三氟化锑、五氟化锑等,作为卤化锡催化剂,例如,可以举出四氯化锡等,作为卤化钛催化剂,例如,可以举出四氯化钛等,作为卤化铌催化剂,例如,可以举出五氟化铌等,作为卤化钽催化剂,例如,可以举出五氟化钽等,它们可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0041] 相对于3-氯-六氟-2-戊烯,优选以0.5～10摩尔当量比使用氟化氢,更优选以0.5～3摩尔当量比使用,最优选以1～1.5摩尔当量比使用。

[0042] 将3-氯-六氟-2-戊烯的量设为100摩尔％,卤化金属催化剂的量优选为0.1～10摩尔％、更优选为0.5～5摩尔％、最优选为2～3摩尔％。

[0043] 反应温度超过-10℃且为20℃以下、更优选为-10℃～15℃、最优选为-5℃～10℃。

[0044] 在液相反应中,可以将氟化氢液化而作为溶剂使用。由于氟化氢的沸点为约20℃,因此在(a)工序的温度范围内成为液相反应,因此只要充分地进行温度管理,反应容器即使不使用高压釜等耐压容器也可以进行。

[0045] [(b)工序]

[0046] 在(b)工序中,将(a)工序中得到的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷在活性炭催化剂的存在下进行脱氯化氢反应,生成HFO-1447。该脱氯化氢反应仅发生氯化氢1分子的脱离,因此产物仅为HFO-1447的E/Z异构体混合物。

[0047] 作为活性炭催化剂,可以为卤代烷烃的脱氯化氢反应中通常使用的活性炭催化剂,例如,可以举出气体纯化用、催化剂·催化剂载体用椰壳炭(武田药品工业制粒状白鹭GX、SX、CX、XRC、东洋Calgon制PCB、太平化学产业株式会社制YASHIKORU、Kuraray coal GG、GC)等,它们可以单独使用或将2种以上组合使用。活性炭也可以作为载体使用,因此可以不将活性炭担载于其他载体而使活性炭催化剂自身的形状为所期望的形状。作为载体的形状,例如,可以举出粉末状、颗粒状、球状、粒料状、圆柱状、蜂窝状等形状。

[0048] 与催化剂的接触時间通常为0.1～300秒、优选为5～120秒、更优选为10～60秒,但不限于此,也可以适当变更。

[0049] 反应温度优选为150℃～350℃、更优选为200℃～300℃、最优选为220℃～250℃。

[0050] [载气]

[0051] 在实施本发明时,在原料气体的稀释、反应器的干燥等中利用载气。特别是,原料、反应产物等物质可以通过流通载气来调整浓度并在反应装置内移动。载气选择不与这些物质反应的气体。例如,可以举出氮气、稀有气体(氦气、氖气、氩气等)等。在使用载气的情况下,相对于原料、反应产物等物质的总流量,通常以0～99%、更优选以0～75%、最优选以0～50%的比例混合使用载气。

[0052] [反应装置]

[0053] 作为反应装置的材质,例如,可以举出不锈钢、镍铬铁耐热耐蚀合金、蒙乃尔合金、哈斯特洛伊合金、镍等耐腐蚀性金属等。这些之中,从耐腐蚀性的方面出发,优选镍。

[0054] 作为用于进行(b)工序的脱氯化氢反应的装置,例如,可以举出如下构成的装置:在具备用于调节反应温度的加热器的圆筒管中填充各种形状的催化剂,使原料气体从管的一端流向另一端。对于使原料气体流动的方向,在填装有催化剂的圆筒管沿垂直方向延伸的情况下,原料气体可利用重力一点一点地流动,因此优选自上朝下一点一点均匀地流动。在圆筒管沿垂直方向延伸并使原料气体自下朝上流动的情况下,从反应效率的方面出发,期望的是在圆筒管的下部配置粒径大的粒料状的催化剂,并在圆筒管的上部配置粒径小的粉末状的催化剂。

[0055] 在说明用于进行(b)工序的脱氯化氢反应的装置的具体例的概要的图1中,该装置由容纳3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氯戊烷的原料贮槽1、向蒸发器4供给氮气的氮气瓶2、由原料贮槽与配管连结并垂直竖立设置的圆筒形的催化剂塔3、设置于催化剂塔的正前方的蒸发器4、位于催化剂塔的下游的捕集槽5构成。3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氯戊烷(沸点89℃)以液体的状态由注射泵(未图示)注入到加热至沸点以上的温度的蒸发器4,在蒸发器4中被气化。原料气体在蒸发器4中与载气(氮气)混合,该混合气体在催化剂塔中从顶部向底部移动的期间与催化剂接触,促进脱氯化氢反应。通过催化剂塔底部的反应气体在通过内部充满水的捕集槽的期间,反应产物和未反应的原料与氯化氢被捕集到捕集槽中,仅载气被排出到反应装置外。

[0056] [HFO-1447的纯化]

[0057] 本发明的高纯度HFO-1447可以通过对进行了(b)工序后的反应液进行蒸馏纯化而得到。

[0058] [高纯度HFO-1447]

[0059] 通过本发明的方法得到的高纯度HFO-1447的特征在于,存在(E)-体和(Z)-体这两种异构体,各自的纯度超过99%,优选为99.5%以上、更优选为99.9%以上。需要说明的是,本说明书中,只要没有特别说明,则“%”是将整体的重量设为100%时的重量基准的比例。

[0060] [本发明的高纯度HFO-1447的用途]

[0061] 本发明的高纯度HFO-1447的有机物的溶解性低,特别是油的溶解性非常低,另一方面,与乙醇、2-丙醇等有机溶剂相容。利用该特性在以下用途中有用。

[0062] (1)作为溶剂和洗涤剂的用途

[0063] 本发明的高纯度HFO-1447能够与丙酮、苯乙酮等酮类、乙腈、丙腈等腈类、二异丙醚、叔丁基甲醚、四氢呋喃、二甘醇二甲醚、1,4-二噁烷等醚类、二甲基亚砜、环丁砜等亚砜类、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类、己烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯等烃类、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类等有机溶剂以任意的比例混合。因此,能够作为混合溶剂用于广泛的用途。本发明的高纯度HFO-1447的沸点为(E)-体:52℃、(Z)-体:78℃。因此,能够容易地挥发、除去。由于本发明的高纯度HFO-1447不含有作为杂质的丙二烯化合物,因此如后述实施例中所验证的那样,使用时不会使树脂固化。

[0064] 更具体的作为洗涤剂的用途例如可以举出以下3种。

[0065] (i)微粒清洗

[0066] 用于从精密电子器件等的表面除去细粒的清洗液。

[0067] (ii)共溶剂清洗

[0068] 用于液晶盒、液晶面板的清洗、对加工部件进行脱脂清洗和干燥的清洗液。

[0069] (iii)除水·干燥用清洗

[0070] 透镜、传感器封装、半导体晶片、其他精密部件的除水·干燥用清洗液。

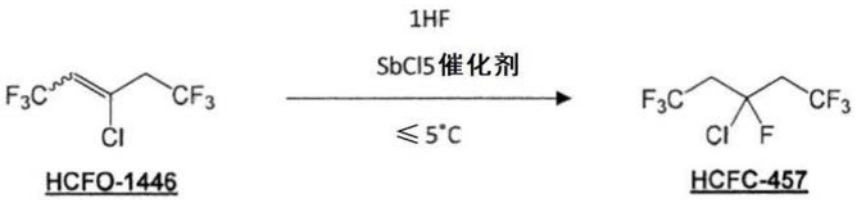
[0071] 本发明的高纯度HFO-1447具有低表面张力(E体:16.6mN/m;Z体:18.9mN/m)、高比重(E体:1.41g/cm^3;Z体:1.44g/cm^3),干燥也容易。因此,适合于微粒清洗。另外,本发明的高纯度HFO-1447具有低表面张力、低沸点(E体:52℃;Z体:78℃)、不燃性。因此,也适合于共溶剂清洗。此外,本发明的高纯度HFO-1447具有低蒸发潜热(防结露)、不燃性、与现有洗涤剂(异丙醇)的相容性、高干燥性。因此,也适合于除水·干燥用清洗。

[0072] (2)作为发泡剂的用途

[0073] 利用本发明的高纯度HFO-1447的与有机溶剂的混合性,能够用于聚氨酯等热固性树脂或聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等热塑性树脂的发泡性组合物的制备。

[0074] 实施例

[0075] [例1]$SbCl_5$催化剂存在下、低温下的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷(HCFC-457)的合成

[0076] 

HCFO-1446 HCFC-457

[0077] 向具备温度计、-20℃制冷循环冷凝器、导入管的100mlPFA(全氟烷氧基烷烃)反应器中加入119.0g(0.56mol)的3-氯-1,1,1,5,5,5-六氟-2-戊烯(HCFO-1446),在-10℃冷却下,一边搅拌反应液,一边导入无水HF(液)12.3g(0.61mol,1.1eq)。接着,加入$SbCl_5$ 4.09g(13.7mmol,2.5mol%),在0℃搅拌48小时。搅拌48小时后,在0℃冷却下加入水10g,停止反应。将反应液移至分液漏斗中进行分液,以GC纯度99%定量地得到包含3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烯的有机层130.29g。

[0078] [例2、例3、例4、例5(比较)、例6(比较)]

[0079] 如表1中记载的那样变更反应温度、反应时间、HF当量,除此以外与例1同样地进行反应。由表1的实验结果可知,若采用比较低的0～5℃作为反应温度,采用比较长的24～48小时作为反应时间,采用1～2作为HF当量,则以70%以上的收率得到目标物的HCFC-457。特别是,若反应温度为0℃,则即使HF当量多于对于HCFO-1446的理论量,HCFC-457的选择性也高,若在5℃下,HF当量多于对于HCFO-1446的理论量,则HCFC-457进一步被氟化,生成1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷(HFC-458)。另外,当温度为-10℃以下时,反应完全不进行,当反应温度提高到90℃时,若反应时间短至12小时,则原料的HCFO-1446残留,并且大量生成HFC-458。

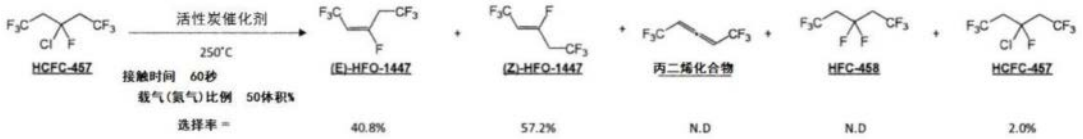
[0080] [表1]

[0081]

No	反应条件		HF当量	反应后组成		
				HCFO-1446	HCFC-457	HFC-458
	℃	h	eq	%	%	%
1	0	48	1.1	0	99	<1
2	0	48	1.5	0	99	<1
3	5	24	1.1	0	98	1
4	5	24	1.5	3	72	24
5(比较)	-10	24	1.1	99	0	0
6(比较)	90	12	1.5	21	14	64

[0082] 注:反应后组成由气相色谱(GC)面积比确定。

[0083] [例7]基于利用活性炭催化剂的3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷的脱HCl的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的合成

[0084] 

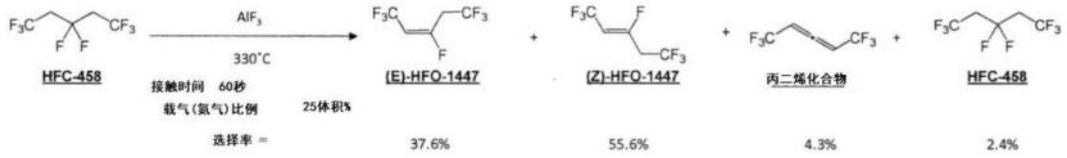
[0085] 对于将填充有活性炭粒料(白鹭C2X4/6-2)的催化剂塔(φ20.0×400mm)作为反应器的图1的装置,在催化剂塔250℃加热、蒸发器150℃加热条件下,以63SCCM流通氮气,同时以25.7ml/h(2.80mmol/min、63SCCM)供给3-氯-1,1,1,3,5,5,5-七氟戊烷(HCFC-457),使HCFC-457与N_2的混合气体整体的流速为125SCCM,以接触时间60秒与活性炭接触,将产物捕集到装有冷却至-2℃的300g冰水的捕集槽中。在供给HCFC-45747分钟后停止泵,在观测不到捕集槽内的白烟后,从捕集槽回收有机层23.22g。利用NMR对回收的有机相进行定量,结果为未检测出(N.D.)丙二烯化合物、未检测出(N.D.)HFC-458,为(E)-1,1,1,3,5,5,5-七

氟-2-戊烯40.8%、(Z)-1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯57.2%、HCFC-4572.0%的组成,以转化率98%、选择率>99%得到1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯((E)-体和(Z)-体混合物)。

[0086] [例8][例7]中得到的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的蒸馏纯化

[0087] 对于(E)-HFO-1447/(Z)-HFO-1447/丙二烯化合物/HFC-458/HCFC-457＝40.8%/57.2%/N.D./N.D./2.0%的组成的粗液150.0g,在具有理论级数10级的KIRIYAMA PAC(填充剂:SUS网)的蒸馏塔中,以回流比100/1进行蒸馏纯化,结果以收率90%(剩余10%的E体作为低纯度馏分得到。)得到55.0g的GC纯度>99%的(E)-HFO-1447,以收率94%(剩余6%的Z体作为低纯度馏分得到。)得到80.7g的GC纯度>99%的(Z)-HFO-1447。

[0088] [例9(比较)]基于利用AlF_3催化剂的1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷的脱HF反应的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的合成

[0089] 

[0090] 对于将填充有AlF_3催化剂的催化剂塔作为反应器的图1的装置,在催化剂塔330℃加热、蒸发器150℃加热条件下,以31SCCM流通氮气,同时以35.8ml/h(4.2mmol/min、94SCCM)供给1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷(HFC-458),使HFC-458与N_2的混合气体整体的流速为125SCCM,以接触时间60秒与AlF_3催化剂接触,将产物捕集到装有冷却至-2℃的200g水的捕集槽中。在供给60分钟HFC-458后停止泵,在观测不到捕集槽内的白烟后,从捕集槽回收有机相34.5g。利用NMR对回收的有机相进行定量,结果为丙二烯化合物4.3%、(E)-HFO-1447 37.6%、HFC-458 2.4%、(Z)-HFO-1447 55.6%的组成,以转化率97.6%、选择率93.2%得到1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯((E)-体和(Z)-体混合物))。

[0091] [例10(比较)、例11(比较)]

[0092] 除了使催化剂塔的加热温度如表2中记载的那样以外,与例9同样地进行反应。通过降低反应温度,丙二烯化合物的副产量减少,但为未反应的HFC-458的比率增加的结果。

[0093] [表2]

[0094]

No	反应条件	反应后组成			
		(*E*)-HFO-1447	(*Z*)-HFO-1447	丙二烯化合物	HFC-458
	℃	%	%	%	%
9(比较)	330	37.6	55.6	4.3	2.4
10(比较)	250	33.9	46.6	0.3	19.2
11(比较)	300	37.1	55.3	1.4	6.3

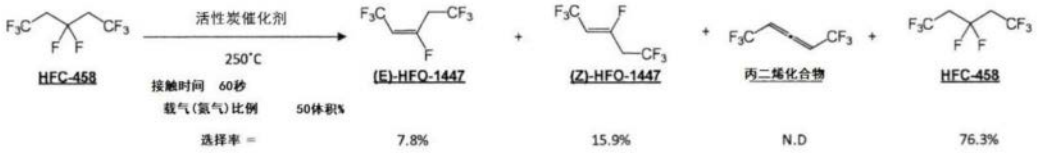
[0095] 注:反应后组成由气相色谱(GC)面积比确定。

[0096] [例12(比较)]通过[例11(比较)]的方法得到的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的蒸馏纯化

[0097] 对于(E)-HFO-1447/(Z)-HFO-1447/丙二烯化合物/HFC-458＝37.1%/55.3%/1.4%/6.3%的组成的粗液152.0g,在具有理论级数10级的KIRIYAMAPAC(填充剂:SUS网)的蒸馏塔中,以回流比200/1进行蒸馏纯化,结果以收率45%(剩余55%的E体作为低纯度馏分得到。)得到26.4g的GC纯度>99%的(E)-HFO-1447,以收率51%(剩余49%的Z体作为低纯度

馏分得到。)得到39.0g的GC纯度>99％的(Z)-HFO-1447。可知:虽然分别得到了高纯度的异构体,但若排除杂质的混入,则低纯度馏分的量增多,目标物的收率降低。

[0098] [例13(比较)]基于利用活性炭催化剂的1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷的脱HF反应的1,1,1,3,5,5,5-七氟-2-戊烯的合成

[0099] 

[0100] 对于将填充有活性炭粒料(白鹭C2X4/6-2)的催化剂塔(φ20.0×400mm)作为反应器的图1的装置,在催化剂塔250℃加热、蒸发器150℃加热条件下,以63SCCM流通氮气,同时以23.9ml/h(2.8mmol/min、63SCCM)供给1,1,1,3,3,5,5,5-八氟戊烷(HFC-458),使HFC-458与N_2的混合气体整体的流速为125SCCM,以接触时间60秒与活性炭接触,将产物捕集到装有冷却至-2℃的200g冰水的捕集槽中。在供给51分钟HFC-458后停止泵,在观测不到捕集槽内的白烟后,从捕集槽回收有机相26.93g。利用NMR对回收的有机相进行定量,结果为未检测出丙二烯化合物(N.D.),为HFC-45876.3％、(E)-HFO-1447 7.8％、(Z)-HFO-1447 15.9％的组成,以转化率23.7％、选择率>99％得到HFO-1447((E)-体和(Z)-体混合物))。在将HFC-458经脱氟化氢反应制造HFO-1447的情况下,可知难以发生脱离反应,作为原料的HFC-458大量残留在产物中。

[0101] [例14]对于GC纯度>99％的(E)-HFO-1447的树脂材质试验

[0102] 在20ml玻璃瓶中放入预先测量了尺寸和重量的10.0mm×10.0mm×1.0mm的试验片,加入5g GC纯度>99％的(E)-HFO-1447后塞严。在加热至52℃的恒温槽中保存3小时。经过规定时间后,从恒温槽取出玻璃瓶,在室温下自然冷却后,将玻璃瓶开封,测量溶液的状态、试验片的尺寸和重量,观察变化。结果示于表3。评价基准如下所述。

[0103] ○:树脂的腐蚀·损坏、重量变化、体积变化均不存在。

[0104] △:没有树脂的腐蚀·损坏,但有重量变化、体积变化。

[0105] ×:有树脂的腐蚀·损坏。

[0106] [例15(比较)]对于包含3重量％丙二烯化合物的(E)-HFO-1447的树脂材质试验

[0107] 利用与[例14]相同的方法进行评价。结果示于表3。需要说明的是,使丙二烯化合物的浓度为3重量％的理由是,根据例11(比较)的实验结果,假定在通过专利文献1的制法得到的(E)-HFO-1447中,以(E)-HFO-1447:丙二烯化合物的比率为约97重量％:3重量％包含丙二烯化合物。

[0108] [例16]对于GC纯度>99％的(Z)-HFO-1447的树脂材质试验

[0109] 除了使加热温度为77℃以外,利用与[例14]相同的方法进行评价。结果示于表4。

[0110] [例17(比较)]对于包含10重量％HFC-458的(Z)-HFO-1447的树脂材质试验

[0111] 除了使加热温度为77℃以外,利用与[例14]相同的方法进行评价。结果示于表4。需要说明的是,使HFC-458的浓度为10重量％的理由是,根据例11(比较)的实验结果,假定在通过专利文献1的制法得到的(Z)-HFO-1447中,以(Z)-HFO-1447:HFC-458的比率为约90重量％:10重量％包含HFC-458。

[0112] [例18]对于GC纯度>99％的(E)-HFO-1447的弹性体材质试验

[0113] 利用与[例14]相同的方法进行评价。结果示于表5。

[0114] [例19(比较)]对于包含3重量%丙二烯化合物的(E)-HFO-1447的弹性体材质试验

[0115] 利用与[例14]相同的方法进行评价。结果示于表5。需要说明的是,使丙二烯化合物的浓度为3重量%的理由是,根据例11(比较)的实验结果,假定在通过专利文献1的制法得到的(E)-HFO-1447中,以(E)-HFO-1447:丙二烯化合物的比率为约97重量%:3重量%包含丙二烯化合物。

[0116] [表3]

[0117] 表3.对于(E)-HFO-1447和含丙二烯化合物的(E)-HFO-1447的树脂的耐性试验

[0118]

样本	仅(E)-HFO-1447	(E)-HFO-1447 + 丙二烯化合物
PTFE	○	△ (重量+1.0%)
聚乙烯 (低密度)	○	△ (重量+1.1%)
软质PVC (聚氯乙烯)	○	× (固化)
尼龙66	○	△ (重量-0.9%)
聚丙烯	○	△ (重量+0.9%)

[0119] 由表3的试验结果可知,根据本发明的制造方法,能够高效地制造没有树脂的腐蚀·损坏、重量变化的高纯度(E)-HFO-1447。若按照现有的制造方法进行精密蒸馏,也能够得到高纯度(E)-HFO-1447,但为了除去低纯度馏分,伴随着收率的显著降低。

[0120] [表4]

[0121] 表4.对于(Z)-HFO-1447和含HFC-458的(Z)-HFO-1447的树脂的耐性试验

[0122]

样本	仅（Z）-HFO-1447	(Z)-HFO-1447 + HFC-458
PTFE	△ (重量+0.8%)	△ (重量+2.0%)
聚乙烯 (高密度)	△ (重量+0.6%)	× (构件溶出)
聚乙烯 (低密度)	△ (重量+1.3%)	× (白化)
尼龙66	△ (重量-1.4%)	△ (重量-2.2%)
尼龙6	△ (重量-1.9%)	△ (重量-3.1%) (体积-2.8%)
PVDF	△ (重量+1.0%)	△ (重量+7.3%) (体积+5.3%)
聚丙烯	△ (重量+0.9%)	× (白化)
聚碳酸酯	○	△ (重量+1.8%)
ABS	△ (重量+2.5%)	× (部分溶解)
聚苯乙烯	○	× (弯曲)

[0123] 由表4的试验结果可知,根据本发明的制造方法,能够高效地制造完全没有树脂的腐蚀·损坏、重量变化或者重量变化少的高纯度(Z)-HFO-1447。若按照现有的制造方法进行精密蒸馏,也能够得到高纯度(Z)-HFO-1447,但为了除去低纯度馏分,伴随着收率的显著降低。

[0124] [表5]

[0125] 表5.对于(E)-HFO-1447和含丙二烯化合物的(E)-HFO-1447的弹性体的耐性试验

[0126]

样本	仅（E）-HFO-1447	(E)-HFO-1447 + 丙二烯化合物
氯丁橡胶	○	×（填料析出）
丁基橡胶	○	×（溶剂黄色着色）（白化）
EPDM	○	×（填料析出）
硅橡胶	△（重量+13%）（体积+3%）	△（重量+14.0%）（体积+7.8%）
NBR	△（重量+1.3%）	×（填料析出）
聚氨酯橡胶	△（重量+14%）（体积+2%）	△（重量+20.5%）（体积+19.0%）

[0127] 由表5的试验结果可知,根据本发明的制造方法,能够高效地制造完全没有弹性体的腐蚀、重量变化、体积变化或者重量变化、体积变化少的高纯度(E)-HFO-1447。若按照现有的制造方法进行精密蒸馏,也能够得到高纯度(E)-HFO-1447,但为了除去低纯度馏分,伴随着收率的显著降低。

[0128] [例20]GC纯度＞99％的(E)-HFO-1447和(Z)-HFO-1447的与醇溶剂的相容性试验

[0129] 在各个20ml玻璃瓶中适量加入GC纯度＞99％的(E)-HFO-1447或(Z)-HFO-1447和醇溶剂,目视观察有无相分离。结果示于表6。评价基准如下所述。

[0130] ○:无相分离,相容。

[0131] △:观察到相分离,但通过搅拌而相容。

[0132] ×:相分离。

[0133] [例21(比较)]市售的氟丁烯和全氟庚烯的与醇溶剂的相容性试验

[0134] 利用与[例20]相同的方法进行评价。结果示于表6。

[0135] [表6]

[0136]

评价对象 / 物质名	(E)-HFO-1447	(Z)-HFO-1447	市售的洗涤剂 氟丁烯	市售的洗涤剂 全氟庚烯
乙醇	○（相容）	○（相容）	○（相容）	×（相分离）
2-丙醇	○（相容）	○（相容）	△（通过搅拌相容）	×（相分离）

[0137] 由表6的试验结果可知,根据本发明的制造方法,能够高效地制造与醇溶剂、特别是异丙醇(2-丙醇)具有相容性的高纯度(E)或(Z)-HFO-1447。另一方面,市售的氟丁烯、全

氟庚烯的氟系洗涤剂均存在与异丙醇的相容性的问题。特别是,由于异丙醇用于半导体晶片的洗涤剂,因此认为本发明的高纯度HFO-1447也与其他清洗溶剂混合,在洗涤剂用途中有用。

[0138] 由以上结果发现,通过本发明的方法制造的(E)、(Z)-HFO-1447均以不包含在反应体系中副产并难以除去的副产物的方式制造,通过高纯度化,可抑制树脂的劣化,适合洗涤剂用途。

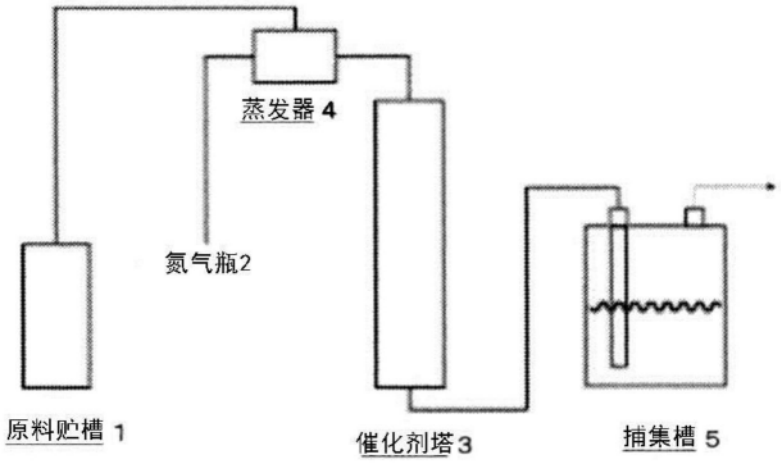


图1