

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803701.4

C07C 67/03

C07C 67/287

C07C 67/14

C07C 69/708

C07C 41/18

C07C 43/17

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223573C

[22] 申请日 2002. 1. 16 [21] 申请号 02803701.4

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 16 [33] JP [31] 8252/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/000236 2002. 1. 16

[87] 国际公布 WO2002/055471 日 2002. 7. 18

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 15

[71] 专利权人 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

室伏英伸 佐藤正邦 伊藤昌宏

築瀬互一 铃木泰弘

审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 焯

权利要求书 2 页 说明书 17 页

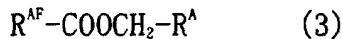
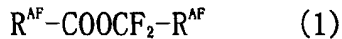
[54] 发明名称 含氟酯、含氟酰氟及含氟乙烯醚的
制造方法

[57] 摘要

本发明提供以少的工序数制造含氟酯的方法。该含氟酯的制造方法具有包含通过 $R^{AF} - COOCF_2 - R^{AF}$ 和 $R^A - CH_2OH$ 进行酯交换反应制得 $R^{AF} - COOCH_2 - R^A$ 的酯交换工序、和通过将其在液相中氟化制得含 $R^{AF} - COOCF_2 - R^{AF}$ 的反应生成物的氟化工序的特征。式中， R^A 为 1 价有机基、 R^{AF} 为与 R^A 相同的基、或为 R^A 被氟化的 1 价有机基。

ISSN 1008-4274

1. 含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 进行通过使下述含氟酯(1)和下述化合物(2)进行酯交换反应, 得到化合物(3)的酯交换工序, 然后进行通过使该化合物(3)氟化, 得到酯交换反应前的摩尔数以上的下述含氟酯(1)的氟化工序, 所述化合物(2)与化合物(1)之摩尔比为1~2:1,

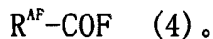


- 10 式中的 R^A 表示 C1-C20 烷基、卤代 C1-C20 烷基、含醚性氧原子的 C1-C20 烷基、卤代含醚性氧原子的 C1-C20 烷基, R^{Af} 表示与 R^A 相同的基或被氟化的 R^A 。

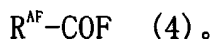
2. 根据权利要求1所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 在酯交换工序中, 以化合物(2)的摩尔数为含氟酯(1)的2倍的量进行酯交换反应。

- 15 3. 根据权利要求1或2所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 在氟化工序中, 通过向液相中引入氟气进行化合物(3)的氟化。

4. 根据权利要求1或2所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 在氟化工序中, 通过向溶解于含氟酯(1)或下述含氟酰氟(4)而形成的液相中引入氟气进行化合物(3)的氟化, 式中的 R^{Af} 与权利要求1中的定义相同,



- 20 5. 根据权利要求1所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 在氟化工序中, 将通过酯交换工序生成的含有下述含氟酰氟(4)及/或化合物(1)的化合物(3)以含有该含氟酰氟(4)及/或该化合物(1)的状态直接使用, 式中的 R^{Af} 与权利要求1中的定义相同,

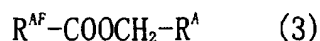


- 25 6. 根据权利要求1所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 在没有溶剂的条件下进行酯交换工序。

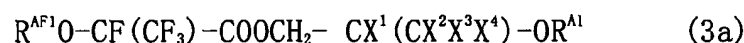
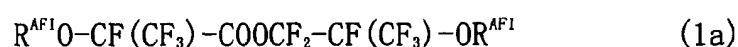
7. 根据权利要求1所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 酯交换工序中的含氟酯(1)为通过氟化工序得到的含氟酯(1)。

- 30 8. 根据权利要求1所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 实施将下述含氟酰氟(4)和下述化合物(2)反应得到的下述化合物(3)在液相中氟化、得到含氟酯(1)的工序, 将通过该工序得到的含氟酯(1)作为上述酯交换工序中的

含氟酯(1)使用, 式中的 R^A 及 R^{AF} 与权利要求 1 中的定义相同,

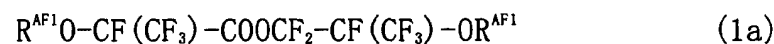


9. 根据权利要求 1 所述的含氟酯(1)的制造方法, 其特征在于, 含氟酯(1)为下述化合物(1a)、化合物(2)为下述化合物(2a)、化合物(3)为下述化合物(3a)、 R^{AF} 为 $R^{AF1}O-CF(CF_3)-$,



式中, R^{A1} 表示 C1-C20 烷基、卤代 C1-C20 烷基、含醚性氧原子的 C1-C20 烷基、卤代含醚性氧原子的 C1-C20 烷基、 R^{AF1} 表示与上述 R^{A1} 相同的基或被氟化的 R^{A1} , X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 可相同也可不同, 分别表示氢原子或氟原子。

15 10. 含氟乙烯醚(5a)的制造方法, 其特征在于, 以 250℃ 以上的温度使采用权利要求 9 所述的制造方法制得的下述化合物(1a)热分解, 式中的 R^{AF1} 与权利要求 9 中的定义相同,



20

含氟酯、含氟酰氟及含氟乙烯醚的制造方法

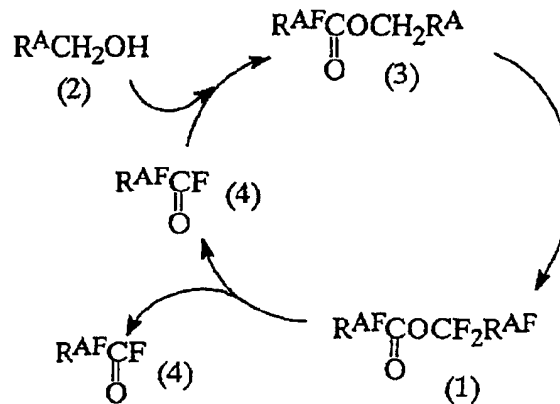
技术领域

- 5 本发明涉及含氟酯的制造方法、及使用该含氟酯制造含氟酰氟及含氟乙烯醚的制造方法。

背景技术

- 10 含氟酯作为含氟酰氟和含氟乙烯醚等的合成中间物是有用的化合物。作为含氟酯、及含氟酰氟的制造方法，本申请者提供酯化反应、氟化反应、及酯键分解反应组合而成的系列工序。还提供将通过该工序制造的含氟酰氟再利用于酯化反应的连续的工序(W000/56694号公报)。

- 15 该工序必须包括酯化工序、氟化工序、酯键的分解工序的3个工序。即，进行使下述含氟酰氟(4)和含有羟基的下述化合物(2)发生酯化反应制得下述酯化合物(3)，将其氟化制得下述含氟酯(1)的工序，此外，进行使该含氟酯(1)的酯键分解制得含氟酰氟(4)，将其用于和上述化合物(2)的同样酯化反应工序的方法(下式中记号的含义与下述记号的含义相同。)



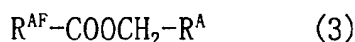
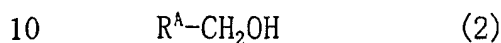
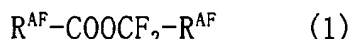
- 20 此外，作为更有效地大量制得含氟酯(1)的方法，提供通过酯化反应合成分子的两个末端含有相同基($R^A F$)的含氟二酯、将该二酯的2个酯键分解制得2倍摩尔的含氟酰氟的方法。

本发明的目的是提供以更少于上述方法的工序、可有效地大量制造含氟酯(1)、含氟酰氟(4)的方法。本发明的目的是还提供利用通过该方法制得的含氟酯(1)及含氟酰氟(4)制造含氟乙烯醚的方法。

发明内容

为了达到上述目的，本发明者进行了深入的研究，结果发现，通过将含氟酯的酯交换工序和氟化工序组合，可达到上述目的，大量生成含氟酯。此外还发现，利用通过该方法制得的含氟酯可制造含氟酰氟和含氟乙烯醚。

- 5 即本发明提供下述含氟酯(1)的制造方法，它的特征是进行通过使下述含氟酯(1)和下述化合物(2)进行酯交换反应，得到化合物(3)的酯交换工序，然后进行通过使该化合物(3)氟化，得到酯交换反应前的摩尔数以上的下述含氟酯(1)的氟化工序。



式中的 R^A 表示 1 价有机基、 R^{AF} 表示与 R^A 相同的基、或 R^A 被氟化的 1 价有机基，

本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法，它是在氟化工序中，通过向液相中引入氟气进行化合物(3)的氟化。

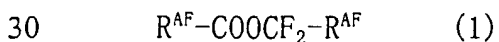
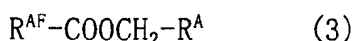
- 15 此外，本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法，它是在氟化工序中，将通过酯交换工序生成的含有下述含氟酰氟(4)及/或化合物(1)的化合物(3)以含有该含氟酰氟(4)及/或该化合物(1)的状态直接使用，式中的 R^{AF} 与上述相同，



- 20 本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法，它是在没有溶剂的条件下进行酯交换工序。

本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法，该方法的酯交换工序中的含氟酯(1)为通过氟化工序得到的含氟酯(1)。

- 25 本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法，它是实施将使下述含氟酰氟(4)和下述化合物(2)反应得到的下述化合物(3)在液相中氟化、得到含氟酯(1)的工序，将通过该工序得到的含氟酯(1)作为上述酯交换工序中的含氟酯(1)使用，式中的 R^A 及 R^{AF} 与上述相同，

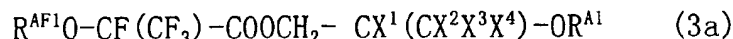
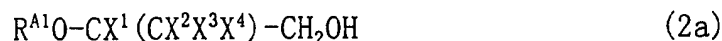


此外，本发明还提供含氟酰氟(4)的制造方法，它是以使采用上述制造方

法制得的含氟酯(1)的酯键分解为特征, 式中的 R^{AF} 与上述相同,

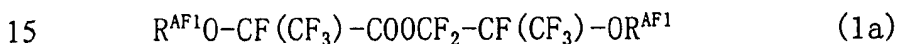


本发明还提供上述含氟酯(1)的制造方法, 该方法中含氟酯(1)为下述化合物(1a)、化合物(2)为下述化合物(2a)、化合物(3)为下述化合物(3a)、 R^{AF} 为 $R^{AF1}O-CF(CF_3)-$,

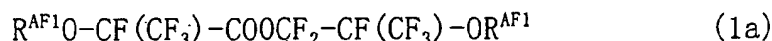


10 式中, R^{AF1} 表示 1 价有机基、 R^{AF1} 表示与上述 R^{AF1} 相同的基、或上述 R^{AF1} 表示被氟化的 1 价有机基, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 可相同也可不同, 各表示氢原子或氟原子。

此外, 本发明还提供具有下述特征的下述含氟乙烯醚(5a)的制造方法, 它是通过分解采用上述制造方法制得的下述化合物(1a)的酯键制得下述化合物(4a), 使该化合物(4a)热分解, 式中的 R^{AF} 与上述相同,

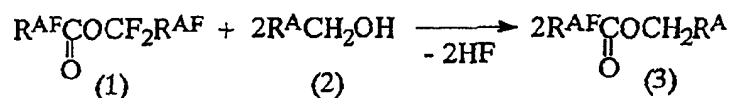


本发明还提供具有下述特征的下述含氟乙烯醚(5a)的制造方法, 它是 250°C 以上的温度使采用上述制造方法制得的下述化合物(1a)热分解, 式中的 R^{AF} 与上述相同,



实施发明的最佳方式

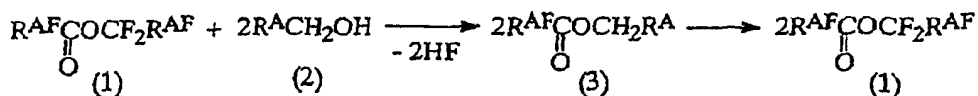
25 相对于含氟酯(1)以 2 倍摩尔的化合物(2)与之反应、进行酯交换反应的典型的酯交换反应可用下式表示。式中, R^A 及 R^{AF} 与上述相同。



酯交换反应的机制可认为是, 首先通过相对于含氟酯(1)以等摩尔的化合物(2)与之反应的酯交换反应生成等摩尔的化合物(3)的同时, 还生成等摩尔的含氟酰氟(4) ($R^{AF}COF$), 然后, 含氟酰氟(4)再与等摩尔的化合物(2)反应生成等

摩尔的化合物(3)。即，相对于含氟酯(1)以 2 倍摩尔的化合物(2)与之反应，生成 2 倍摩尔的化合物(3)。之后，通过使酯交换反应生成的 2 倍摩尔的化合物(3)氟化，生成 2 倍摩尔的含氟酯(1)。

该系列反应以下式表示，即，使用相对于含氟酯(1)的 2 倍摩尔的化合物(2)，进行酯交换反应，然后进行氟化反应的情况下，含氟酯(1)理论上增加到 2 倍(式中的 R^A 及 R^{AF} 与上述相同。)



以下，边参照该反应的机制，边说明本发明。

在本发明的化合物中， R^A 及 R^{A1} 为 1 价有机基。本发明的“有机基”是指含有 1 个以上碳原子的基，有机基可具有直链结构、分支结构、环结构的任何一种。

R^A 及 R^{A1} 较好是碳数为 1-20 的 1 价有机基。作为有机基，较好为 1 价烷基、卤代 1 价烷基、含杂原子的 1 价烷基、卤代(含有杂原子的 1 价烃)基。作为上述基的 1 价烷基，较好为 1 价脂肪族烷基。在 1 价脂肪族烷基中可含有不饱和键。作为 1 价有机基，更好为 1 价饱和烷基、部分卤代 1 价饱和烷基、含有醚性氧原子的 1 价饱和烷基、或部分卤代(含有醚性氧原子的 1 价饱和烃)基。“饱和”基是指仅由碳-碳单键组成的基，“含有杂原子”的基是指基中含有氧原子、氮原子、或硫原子等杂原子的基。作为杂原子，较好为醚性氧原子(-O-)、=O 等，其中，特好为醚性氧原子。

作为 1 价饱和烷基，可列举烷基、环烷基、环烷基烷基。作为环烷基，较好为 3-6 元环的环烷基、或该环烷基的 1 个以上氢原子被烷基取代的基。作为环烷基烷基，较好为碳数是 1-3 的烷基中的 1 个氢原子被上述环烷基取代的基。

作为卤代 1 价饱和烷基，可列举上述 1 价饱和烷基的 1 个以上氢原子被卤代的基，较好为氟代烷基或氟代(部分氟代烷)基。作为含有醚性氧原子的 1 价饱和烷基，特好为烷氧基烷基或烷氧基。

作为卤代(含有醚性氧原子的 1 价烃)基，可列举上述含有醚性氧原子的 1 价烷基中的 1 个以上氢原子被卤代的基，较好为氟代烷氧基、氟代烷氧基烷基、氯代烷氧基、氯代烷氧基烷基、氟代(部分氟代烷氧)基、氟代(部分氟代烷氧基烷)基。

从容易得到化合物(2)、及经济性方面考虑， R^A 及 R^{A1} 较好为不含氟原子的

1 价有机基，且通过在液相中与氟反应可被氟化的基。作为该基，特好为烷基、烷氧基、烷氧基烷基、部分氯代烷基、部分氯代烷氧基、部分氯代烷氧基烷基。

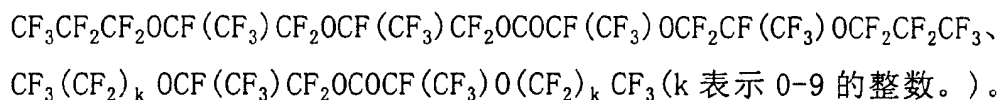
上述化合物中的 R^{AF} 为与 R^A 相同的基，或 R^A 被氟化的 1 价有机基， R^{AF1} 为与 R^{A1} 相同的基，或 R^{A1} 被氟化的 1 价有机基。本发明中的“氟化”是指引入氟原子的反应。本发明的氟化通常为结合在碳原子上的氢原子被氟原子取代的反应，但有碳-碳不饱和双键 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 时，发生氢原子被氟原子取代的反应和加成反应。在 R^A 及 R^{A1} 为不能被氟化的基、可被氟化的基但未被氟化的情况下， R^{AF} 及 R^{AF1} 各为与 R^A 及 R^{A1} 相同的基。例如， R^A 及 R^{A1} 为全卤 1 价饱和烃基和全卤 (含有醚性氧原子的 1 价饱和烃) 基时，由于上述基中的卤素原子在液相中与氟反应也不发生变化，因此， R^{AF} 及 R^{AF1} 各为与 R^A 及 R^{A1} 相同的基。

从可实施下述连续的工序方面考虑， R^{AF} 及 R^{AF1} 较好为经氟化反应而不发生变化的基。作为如上所述的基，较好为全氟 1 价有机基，特好为全氟 1 价饱和烃基、全氟 (部分氯代 1 价饱和烃) 基、全氟 (含有醚性氧原子的 1 价饱和烃) 基、或全氟 (部分卤代 (含有醚性氧原子的 1 价饱和烃) 基，极好为全氟烷基、全氟 (部分氯代烷) 基、全氟烷氧基、全氟 (部分氯代烷氧) 基、全氟烷氧基烷基、全氟 (部分氯代烷氧基烷) 基。

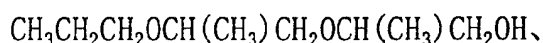
化合物 (2a) 及化合物 (3a) 中的 X^1-X^4 各为氢原子或氟原子，从容易得到化合物 (2a) 方面考虑，较好是 X^1-X^4 全部为氢原子。

本说明书中的“卤代”基是指结合在碳原子上的 1 个以上氢原子被卤素原子取代的基，“全卤”基是指结合在碳原子上的氢原子实质上全部被卤素原子取代的基，“部分卤代”基是指结合在碳原子上的氢原子一部分被卤素原子取代的基。卤素原子为氟时，记为“全氟”、“部分氟代”等。“全卤”基及“部分卤代”基可仅含 1 种也可含 2 种以上卤素原子。作为“全卤”基，较好为结合在碳原子上的氢原子全部被卤素原子取代的基，但即使在非取代的氢原子有残留的情况下，如果基的性质与“全卤”基实质上相同时，也属于本发明的“全卤”基的概念。

作为含氟酯 (1) 及化合物 (1a) 的具体例，可列举下式表示的化合物。



作为化合物 (2) 及化合物 (2a) 的具体例，可列举下式表示的化合物。



$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (k 表示 0-9 的整数。)。

作为化合物 (3) 及化合物 (3a) 的具体例, 可列举下式表示的化合物。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_k \text{CF}_3$ (k 表示 0-9 的整数。)。

5 作为含氟酰氟 (4) 及化合物 (4a) 的具体例, 可列举下式表示的化合物。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_k \text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (k 表示 0-9 的整数。)。

作为含氟乙烯醚 (5a) 的具体例, 可列举下式表示的化合物。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、

10 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_k \text{OCF}=\text{CF}_2$ (k 表示 0-9 的整数。)。

本发明的酯交换工序是使含氟酯 (1) 和化合物 (2) 反应、通过酯交换反应制得化合物 (3)。

在酯交换工序中, 与含氟酯 (1) 反应的化合物 (2) 的比例 (摩尔比) 没有特别限定, 为任意比例, 但化合物 (2) 的摩尔比超过 2 倍摩尔时, 酯交换反应的生成物中残留有未反应的化合物 (2)。由于未反应的化合物 (2) 的存在, 可引起氟化工序中不希望的反应, 因此有在下一步的氟化工序之前进行除去未反应的化合物 (2) 的麻烦。此外, 即使以化合物 (2) 超过 2 倍摩尔的量进行反应, 从化学数量的理论方面来看, 也得不到相对于含氟酯 (1) 的 2 倍以上的化合物 (3)。因此, 与化合物 (1) 反应的化合物 (2) 的比例较好在相对于含氟酯 (1) 的 2 倍摩尔以下。

此外, 与含氟酯 (1) 反应的化合物 (2) 的摩尔比过少时, 化合物 (3) 的生成量减少。另外生成物中混入反应中间物的含氟酰氟 (4) 及/或未反应的含氟酯 (1)。如果化合物 (2) 的比例在 1 倍摩尔以下时, 则达不到大量生产含氟酰氟 (1) 的目的。如上所述与含氟酯 (1) 反应的化合物 (2) 的比例较好为相对于含氟酯 (1) 的 1-2 倍摩尔, 更好为 1.5-2 倍摩尔, 特好为 2 倍摩尔。

酯交换工序所使用的含氟酯 (1)、化合物 (2)、化合物 (3) 较好是各为化合物 (1a)、化合物 (2a)、化合物 (3a)。

含氟酯 (1) 和化合物 (2) 的酯交换反应可在公知的反应条件下实施。该反应可在有溶剂 (以下称 “溶剂 1”) 的条件下实施, 但由于可将粗液直接用于下一步的氟化工序, 因此, 特别以在没有溶剂 1 的条件下实施为宜。使用溶剂 1 时, 可用二氯甲烷、氯仿、三乙胺、或三乙胺和四氢呋喃的混合溶剂。溶剂 1 的使

用量较好为占含氟酯(1)和化合物(2)的总量的 50-500 质量%。

此外, 由于化合物(1)与化合物(2)的反应产生 HF, 因此反应系统中也可加入作为 HF 捕集剂的碱金属氟化物(NaF、KF 等)和三烷基胺等。但从将粗液直接用于下一步的氟化工序方面考虑, 则较好为不使用 HF 捕集剂, 将 HF 随氮气流一同从反应系统中排出。使用碱金属氟化物时, 其使用量较好为相对于组合物(1)的 1~10 倍摩尔。

化合物(1)与化合物(2)的反应温度, 一般情况下较好在-50℃以上, +100℃以下或溶剂的沸点温度以下。在不使用 HF 捕集剂, 将 HF 随氮气流一同从反应系统中排出的情况下, 较好在+20℃以上、且在+100℃以下或溶剂的沸点温度以下。此外, 该反应的反应时间可根据原料的供给速度和反应使用的化合物量进行适当改变。反应压力(表压, 以下相同)以常压~2MPa 为宜。

酯交换工序的反应生成物中所含的化合物的组成, 可根据反应中消耗的化合物量和化合物的反应性进行适当改变。即, 酯交换工序的反应生成物在含有化合物(3)的同时, 还可含有未反应的含氟酯(1)、化合物(2)、可作为反应中间物存在的含氟酰氟(4)。其中, 在反应生成物中含有化合物(2)的情况下, 将其除去为宜。而另一方面, 在反应生成物中含有含氟酰氟(4)时, 由于对酯交换工序之后的氟化工序不产生不良影响, 因其可成为氟化工序中的液相, 故索性不予除去为宜。这样, 在以含有含氟酰氟(4)的状态实施氟化工序的情况下, 氟化工序的生成物中也可含有含氟酰氟(4), 在以含有含氟酰氟(4)的状态实施下述连续工序时, 在第 2 循环的酯交换工序中可生成化合物(2)和含氟酰氟(4)反应的化合物(3)。此外, 酯交换工序的反应粗生成物中含有未反应的含氟酯(1)时, 由于含氟酯(1)也可成为氟化工序中的液相, 因此以不除去为宜。即, 酯交换工序的反应生成物中, 除化合物(3)之外, 还含有含氟酰氟(4)和含氟酯(1)时, 可将反应生成物直接用于氟化工序。

本发明中, 从易实施有利的氟化法, 即液相氟化法方面考虑, 化合物(3)的氟含量较好在 30 质量%以上。化合物(3)的氟含量不足 30 质量%时, 有使液相氟化法的液相溶解性不充分的倾向。化合物(3)的氟含量可根据液相的种类进行适当调整, 氟含量较好在 30-86 质量%, 更好在 30-76 质量%。

化合物(3)的分子量较好为 200-1000。分子量不足 200 时, 化合物(3)的沸点降低, 氟化过程中化合物(3)挥发从而可能使氟化物的收率降低。此外, 也有发生分解的可能性。而分子量超过 1000 时, 则有进行液相氟化法时在液相

中溶解性降低、精制变困难的倾向。

上述酯交换工序制得的化合物(3)在氟化工序中被氟化,生成含氟酯(1)。含氟酯(1)可以是化合物(3)一部分被氟化的化合物,但由于氟化反应中的氟原子的引入位置难以控制,此外,由于本发明的制造方法可用后述连续工序加以
5 实施,因此,化合物(3)以含氟酯(1)完全被氟化的化合物为宜。但在氟化工序的生成物中含有未反应的化合物(3)和部分氟化的化合物(3)时,以该状态直接进行连续工序,可增加化合物(3)的氟引入率。

从反应的操作性及收率方面考虑,氟化工序中的氟化反应较好在液相反应
10 的条件下实施。该氟化反应有,ECF法、钴氟化法,也可实施以气相形式与氟反应的方法。但,从反应收率,反应操作的容易程度等方面来看,在液相中与氟进行反应的液相氟化法为极有效的方法,因此以该方法为宜。

液相氟化法,以向含有化合物(3)的液相中引入氟气的方式实施为宜。该
15 情况下,可直接使用氟气,也可使用以惰性气体稀释的氟气。惰性气体较好的是氮气、氦气,从经济方面考虑,更好的是氮气。氮气中的氟气量没有特别限定,从提高效率方面来看,氟气量较好在10体积%以上,特好在20体积%以上。

作为液相,以由不含C-H键而必须含C-F键的溶剂形成为宜。该溶剂(以
20 下称“溶剂2”。)较好为使用可使化合物(3)1质量%以上溶解的溶剂,特好为可使5质量%以上溶解的溶剂。此外,作为溶剂2,以氟化工序的生成物即含氟酯(1)或含氟酰氟(4)为宜。将含氟酯(1)用作溶剂2的情况下,具有容易进行反应的后处理的优点。另外,将含氟酰氟(4)用作溶剂进行反应的情况下,在实施下述热分解工序时,不需从氟化工序的生成物中分离含氟酰氟(4),即可实施该工序。

在使用氟化酯(1)及含氟酰氟(4)以外的溶剂作为溶剂2的情况下,可列举
25 全氟链烷类、全氟醚类、全氟聚醚类、氯氟烃类、氯氟聚醚类、全氟烷基胺、惰性流体等。溶剂2的量较好为相对于化合物(3)的5倍质量以上,特好为10-100倍质量以上。

作为氟化反应的反应方式,可列举间歇方式或连续方式。连续方式可列举
30 以下所示的连续方式1及连续方式2,但从反应收率和选择率方面来看,以连续方式2为宜。无论是用间歇方式实施,还是用连续方式实施,均可使用以氮气等惰性气体稀释的氟气。以下说明中的氟气也可为稀释的氟气。

[连续方式 1]

将化合物(3)和溶剂 2 放入反应器中开始搅拌, 在规定的反应温度和反应压力下, 一面连续地供给氟气或氟气和溶剂 2 一面使反应进行的方法。

[连续方式 2]

- 5 将溶剂 2 放入反应器中开始搅拌, 在规定的反应温度和反应压力下, 将化合物(3)和氟气以规定的摩尔比连续且同时供给的方法。

在连续方式 2 中, 供给化合物(3)时, 为了提高选择率、抑制副生成物量, 以供给用溶剂 2 稀释的化合物(3)为宜。此外, 在连续方式 2 中, 用溶剂稀释化合物(3)时, 溶剂 2 的量较好在相对于化合物(3)的 5 倍质量以上, 特好为 10 倍质量以上。这种条件在连续方式 2 中使用化合物(3a)的情况下也一样。

氟化反应中使用的氟量, 无论是以间歇方式进行反应, 还是以连续方式进行反应, 均以相对于可被氟化的氢原子, 氟的量保持在过剩当量的状态进行反应为好。从选择率方面来看, 特好为使用保持在 1.5 倍当量以上(即, 1.5 倍摩尔以上)的氟气。

- 15 氟化反应的反应温度一般较好在 -60°C 以上且在化合物(3)的沸点以下, 从反应收率、选择率及工业上容易实施方面来看, 更好在 $-50^{\circ}\text{C}\sim+100^{\circ}\text{C}$, 特好在 $-20^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ 。氟化反应的反应压力没有特别的限定, 从反应收率、选择率及工业上容易实施方面来看, 特好是常压 $\sim 2\text{MPa}$ 。

此外, 为了使氟化反应有效进行, 较好是在反应的后期, 向反应系统中添加含有 C-H 键的化合物, 或进行紫外线照射。例如, 在间歇反应中, 较好是在氟化反应的后期, 向反应系统中添加含有 C-H 键的化合物, 或进行紫外线照射。在连续反应中, 较好是在结束引入化合物(3)时, 一面继续供给氟气, 一面供给含有 C-H 键的化合物, 或进行紫外线照射。通过上述方式可使反应系统中含有的化合物(3)有效地氟化, 反应率得到飞跃提高。

- 25 作为含有 C-H 键的化合物, 较好为芳香烃, 其中最好为苯、甲苯等。该含有 C-H 键的化合物的添加量, 较好为相对于化合物(3)中氢原子的 0.1 \sim 10 摩尔%, 特好为 0.1 \sim 5 摩尔%。

含有 C-H 键的化合物较好的是在反应系统中存在含有氟气的状态下添加。另外, 在添加含有 C-H 键的化合物时, 反应系统以加压为宜。加压时的压力较好为 0.01 \sim 5MPa。

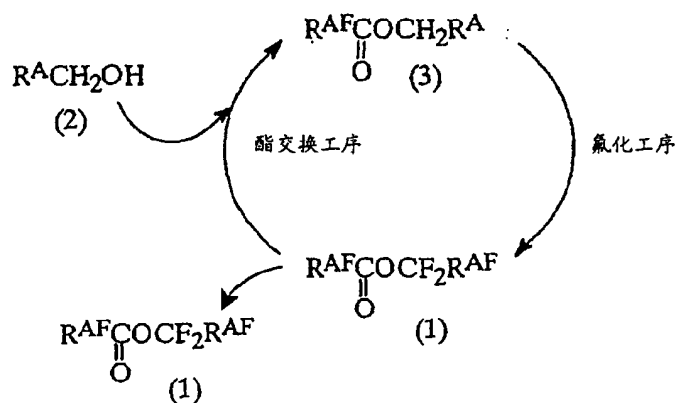
- 30 在氟化反应中, 氢原子被氟原子所取代时, 产生副产物 HF。为了除去副产

的 HF，较好是使反应系统中含有 HF 捕集剂，或在反应器的气体出口处，使 HF 捕集剂与出口的气体相接触。该 HF 捕集剂可使用与上述相同的物质，以 NaF 为宜。

5 反应系统中含有捕集剂的量，相对于酯化合物中含有的全部氢原子的量，捕集剂较好为 1~20 倍摩尔，特好为 1~5 倍摩尔。在反应器出口处放置 HF 捕集剂时，较好是将 (a) 冷凝器 (较好是保持在 10°C~室温，特好是保持在约 20°C) (b) NaF 颗粒填充层及 (c) 冷凝器 (较好是保持在 -78°C~+10°C，特好是保持在 -30°C~0°C)，按照 (a)-(b)-(c) 的顺序串联设置。从冷凝器 (c) 还可以设置将凝集的液体送回反应器的液体回送管。

10 氟化工序制得的含有含氟酯 (1) 的粗生成物可直接使用，也可精制成高纯度的物质。作为精制方法可列举将粗生成物直接在常压下或减压下蒸馏的方法。

在本发明的含氟酯 (1) 的制造方法中，使用 1 摩尔的含氟酯 (1)，经 1 次酯交换工序和氟化工序，最多可制得 2 摩尔的含氟酯 (1)。再使用 2 摩尔的含氟酯 (1)，经同样的工序，最多可制得 4 摩尔的含氟酯 (1)。即，酯交换工序和氟化工序经 n 次反复，即可最多制得 2ⁿ 倍摩尔的含氟酯 (1)。如上所述，使用通过酯交换工序和氟化工序制得的含氟酯 (1) 反复进行同一工序至所需要的量为止，这样可连续、有效地大量生产含氟酯 (1)。该反应的图解以下述化学式表示。



20

本发明中，可将经实施 1 次酯交换工序和氟化工序制得的含氟酯 (1) 回收，也可在实施多次酯交换工序和氟化工序之后，再将含氟酯 (1) 回收。

25 含氟酯 (1) 可直接使用，也可转换为其它化合物。例如，可通过进行含氟酯 (1) 的分解反应，生成相对于含氟酯 (1) 的化学数量理论量的 2 倍摩尔的含氟酰氟 (4)。

本发明的含氟酯的制造方法可以比 W000/56694 号公报中公开的方法少的工序制造含氟酰氟(4)。此外,本发明的酯交换工序的温度条件与迄今为止使用的方法中的酯交换工序的温度条件相比通常为低温,在该方面也是有利的。

5 本发明制造方法的起始物质的含氟酯(1)为分子的两端是同一基(R^{AF})的化合物。该含氟酯(1)以用 W000/56694 号公报等公开的方法合成为宜。

即,含氟酯(1)以通过使含氟酰氟(4)和化合物(2)制得的化合物(3)在液相中氟化制得为宜。含氟酰氟(4)和化合物(2)的反应可在有溶剂的条件下实施,但从容积效果方面考虑,则以在没有溶剂的条件下实施为宜。

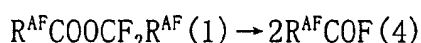
10 由于化合物(2)与含氟酰氟(4)的反应产生 HF,因此反应系统中也可加入 HF 的捕集剂,也可不使用 HF 的捕集剂,而将 HF 与氮气流一同从反应系统中排出。HF 的捕集剂可与上述相同。化合物(2)和含氟酰氟(4)反应温度以在-50℃以上、+100℃以下或溶剂的沸点温度以下为宜。此外,该反应的反应时间可根据原料的供给速度和反应使用的化合物量进行适当改变。反应压力以常压~2MPa 为宜。

15 含有由化合物(2)和含氟酰氟(4)反应生成的化合物(3)的粗生成物可根据需要进行精制,也可直接用于下一个反应中。粗生成物含有未反应的化合物(2)的情况下,从可使氟化反应顺利进行方面来看,以将其精制除去为宜。作为该粗生成物的精制方法,可列举将粗生成物直接蒸馏的方法,将粗生成物用稀碱水处理后分液的方法,将粗生成物用适当的有机溶剂萃取后蒸馏的方法,硅胶
20 柱层析法等。

如上所述的由化合物(2)和含氟酰氟(4)制得化合物(3)之后,可将该化合物(3)在液相中氟化制得含氟酯(1)。该情况下的氟化反应的条件,可与上述含氟酯的制造方法中的氟化工序同样地实施。

25 从采用上述本发明的制造方法制得的含氟酯(1)还可进一步制造含氟酰氟(4)及含氟乙烯醚(5)。

作为从含氟酯(1)制造含氟酰氟(4)的方法,可列举 W000/56694 号公报中公开的酯键的分解反应。酯键的分解反应为以下式表示的反应,从 1 摩尔的含氟酯(1)理论上可得到 2 摩尔的含氟酰氟(4)。

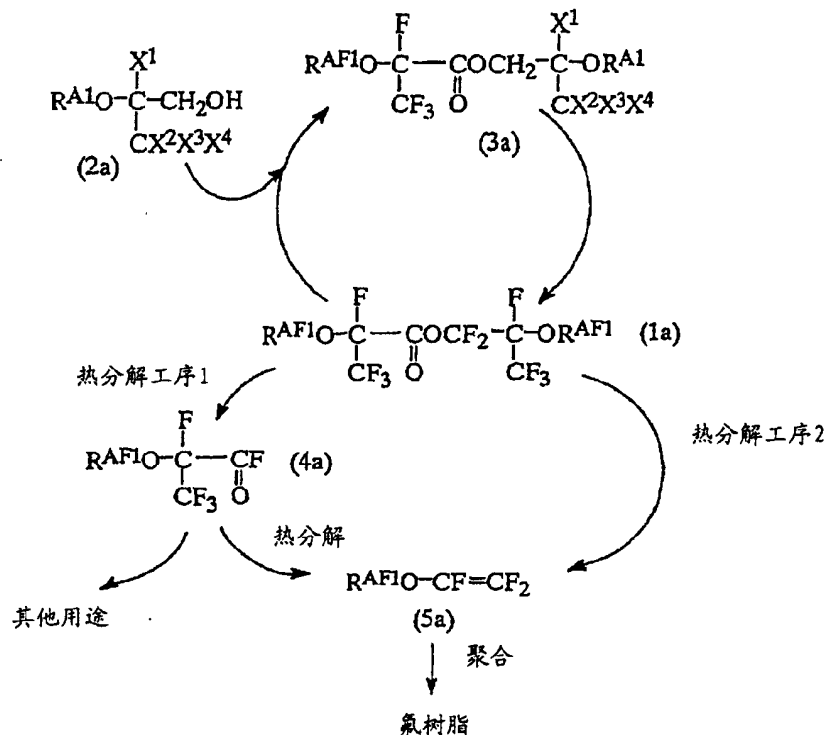


30 采用液相法进行酯键的分解反应时,可在无溶剂、也可在有溶剂(以下称溶剂 3)的状态下进行。作为溶剂 3 的具体例有全氟三烷基胺、全氟十氢化萘等

惰性溶剂、氯氟烃类等，其中较好为高沸点的三氟氯乙烯低聚物。溶剂 3 的量较好为相对于含氟酯(1)的 10-1000 质量%。

作为从含氟酯(1)的化合物(1a)制造含氟乙烯醚(5a)的方法，可列举从化合物(1a)经化合物(4a)制得含氟乙烯醚(5a)的方法(以下称“热分解工序 1”。)和从化合物(1a)直接制得含氟乙烯醚(5a)的方法(以下称“热分解工序 2”。)。

如下所示，热分解工序是通过实施使化合物(1a)的酯键分解制得化合物(4a)的酯键分解工序和使化合物(4a)热分解的工序，制造含氟乙烯醚(5a)的工序。热分解工序 2 是通过以 250℃ 以上的温度直接热分解化合物(1a)制得含氟乙烯醚(5a)的工序。



10

热分解工序 1 可与上述含氟酯(1)的酯键的分解条件相同。由此，从 1 摩尔的含氟酯(1)理论上可制得 2 摩尔的化合物(4a)。进一步热分解化合物(4a)的工序可通过化合物(4a)的气相热分解反应、化合物(4a)和碱金属氢氧化物反应所得的羧酸碱金属盐的热分解反应等进行。

15

化合物(4a)的气相热分解反应中的反应温度较好为 250-400℃，更好为 250-350℃。此外，羧酸碱金属盐的热分解反应的反应温度较好为 150-350℃，更好为 200-280℃。气相热分解反应中的反应温度不足 250℃时、羧酸碱金属盐的热分解反应中的反应温度不足 150℃时，转化成含氟乙烯醚(5a)的转化率有降低倾向。此外，气相热分解反应中的反应温度超过 400℃时、羧酸碱金属

盐的热分解反应中的反应温度超过 350℃时，作为从化合物(4a)得到的热分解物，有含氟乙烯醚(5a)以外的热分解物增加的倾向。

化合物(4a)的气相热分解反应较好为以连续式反应进行。连续式反应较好是通过采用使气化的化合物(4a)通过加热的反应管中，作为出口气体得到生成的含氟乙烯醚(5a)，然后将其冷凝、连续回收的方法进行实施。以气相反应进行热分解反应时，以使用管型反应器为宜。使用管型反应器时的停留时间，按空塔基准以 0.1 秒~10 分钟左右为宜。反应压力没有特别限定。化合物(4a)为高沸点化合物时，则以在减压状态下实施为宜。特别是在化合物(4a)为低沸点化合物时，由于生成物的分解受到抑制，且反应率变高，因此以在加压的状态下实施反应为宜。

使用管型反应器进行气相反应时，为促进反应，以在反应管中填充玻璃、碱金属盐或碱土金属盐为宜。碱金属盐或碱土金属盐以碳酸盐或氟化物为宜。作为玻璃可列举一般的钠玻璃，特好为玻璃球状的增加了流动性的玻璃球。碱金属盐可列举碳酸钠、氟化钠、碳酸钾或碳酸锂等。碱土金属盐可列举，碳酸钙、氟化钙或碳酸镁等。另外，在反应管中填充玻璃、碱金属盐或碱土金属盐时，如果使用粒径为 100~250 μm 左右的玻璃球及碳酸钠的轻粉等，则可采用流动层型的反应形式，因此特别理想。

在气相热分解反应中，为了促进化合物(4a)的气化，较好为在含有不直接参与热分解反应的惰性气体的条件下进行反应。作为惰性气体可列举氮气、二氧化碳、氩、氦等。相对于化合物(4a)，惰性气体的添加量以占 0.01~50 体积%左右为宜。如果惰性气体的添加量过多，则会出现生成物的回收量减少的情况。另一方面，化合物(4a)的沸点高的情况下，热分解也可以液相反应的形式进行。

热分解反应工序 2 可通过气相热分解反应或液相热分解反应实施。常温下化合物(1a)的沸点在 50℃以上 350℃以下的情况下，以采用气相热分解反应为宜。但热分解反应无论是气相还是液相，均必须在 250℃以上，更好为 250-450℃。如果热分解温度超过 450℃，则热分解反应生成物的含氟乙烯醚(5a)会进一步发生热分解，从而有收率降低的倾向。

以气相反应进行热分解工序 2 时，较好是与化合物(4a)的气相热分解反应相同使用管型反应器以同样的方式实施。化合物(1a)为高沸点化合物时，以在减压条件下进行热分解反应为宜，为低沸点化合物时，以在加压条件下进行热

分解反应为宜。

由于在氟化乙烯基上结合着 $R^{AF}O$ 的化合物(5a)具有优良的聚合性，因此作为氟树脂原料是有用的化合物。使该化合物(5a)聚合、或使化合物(5a)和可与化合物(5a)聚合的聚合性单体共聚，可制造有用的聚合物。

- 5 对作为可与化合物(5a)聚合的聚合性单体没有特别限定，可选自公知的聚合性单体。聚合反应的方法也可直接使用公知的反应方法。例如化合物(5a)为全氟(烷基乙烯醚)时，作为可与化合物(5a)聚合的聚合性单体可列举 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CH_2$ 等氟代乙烯类、 $CF_2=CFCF_3$ 等氟代丙烯类、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$ 和 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CH_2$ 等全氟烷基的碳数为 4-12 的(全氟烷基)乙烯类、具有可转化为羧酸基和磺酸基的基的乙烯醚类
- 10 $CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 和 $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 等、乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃等。通过聚合反应得到的聚合物作为氟树脂使用。氟树脂是具有耐热性和耐药性优良性质的有用的材料。

15 〈实施例〉

以下列举实施例对本发明进行具体说明，但本发明不仅限于此。下述气相色谱法记为 GC、气相色谱法质量分析记为 GC-MS。

(1) $CH_3CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (3b)的制造例(酯交换工序)

- 20 将 $CH_3CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OH$ (以下称化合物(2b)。20.0g、0.17 摩尔)放入烧瓶中，一面进行氮气鼓泡一面搅拌。将内温保持在 28-35℃，以 30 分钟向其中滴入 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (以下称化合物(1b)。67.4g、0.10 摩尔)。滴入结束后，于 50℃ 搅拌 2 小时，再加入化合物(1b)(22.5g、0.034 摩尔)。添加结束后于 35℃ 搅拌 3 小时，制得粗液 90.0g。

- 25 将得到的粗液用 GC、 ^1H-NMR 及 $^{19}F-NMR$ 分析的结果确认了 $CH_3CH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (以下称“化合物 3b”。)的生成。通过 ^1H-NMR 算出化合物(2b)基准的收率为 99%。

(2) $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (1b)的制造例(氟化工序)

- 30 将例 1 得到的化合物(3b)(200.0g)溶解于 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$ (以下称化合物(4b)，1000.0g)中。另一方面，将 NaF 粉末(260.5g)放入 3000mL 的镍制

压热釜中，添加化合物(4b)后搅拌，冷却至 -10°C 。吹入 1 小时氮气后，将用氮气稀释至 20%的氟气以 22.59L/小时的流速吹入 1 小时，一面保持相同的流速吹入，一面用 60 小时将上述馏分的溶液注入。

然后，将用氮气稀释至 20%的氟气一面保持上述流速吹入，一面注入苯的化合物(4b)溶液(0.01g/mL)20ml，关闭压热釜的出口阀，压力达到 0.12MPa 时关闭压热釜的入口阀，进行持续搅拌 1 小时的操作。在从 -10°C 至室温升温期间，再 4 次重复该操作，之后在室温条件下重复 5 次。这期间共注入苯 1,800g、共注入化合物(4b)281.0g。然后，吹入氮气持续 2 小时，用倾析法取出反应混合物。将得到的液相用蒸发器浓缩，用 ^{19}F -NMR 对生成物进行定量，其结果为含有收率为 69%的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (化合物(1b))。取粗液的一部分进行减压蒸馏，得到化合物(1b)。化合物(1b)的沸点为 $46\text{-}51^{\circ}\text{C}/5.2\text{kPa}$ 。

(例 3) 通过连续工序制造化合物(1b)例

使用化合物(2b)(75.5g、0.640 摩尔)和例 2 得到的化合物(1b)(213.1g、0.321 摩尔)，与例 1 相同进行反应，得到化合物(3b)(收量 272.4g、0.634 摩尔)。经 ^1H -NMR 定量的化合物(3b)的收率为 99%。然后，使化合物(3b)和例 2 相同进行氟化反应，得到化合物(1b)(收量 294.0g、0.44 摩尔)。反复进行同样的操作，最终得到 3000g 的化合物(1b)。

(例 4) 通过酯分解反应制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (4b)例(液相酯分解反应)

在容量为 2L 的附有搅拌机的钢制压热釜中放入例 2 制得的化合物(1b)的粗液 1800g 和采用喷雾干燥法制得的 KF 粉(30g)，一面搅拌一面升温至 70°C 。达到规定的温度时，向反应器中以 115g/小时连续供给化合物(1b)的粗液。产生的气体通过设置在反应器上部的附有以 60°C 加热的钢制夹套的柱连续放出，用干冰冷阱捕集。通过捕集的生成物的重量和 GC 分析，证明了 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (化合物(4b))以 110g/小时生成。化合物(4b)的收率为 99%。

(例 5) 化合物(1b)的酯键的分解物(4b)的制造例(气相酯分解反应)

将空塔的铬镍铁合金 600 制 U 字型反应器(内容量 200ml)浸渍于保温在 250°C 的盐浴炉中。将氮气以 1L/小时、及例 2 得到的化合物(1b)以 15g/小时从反应器入口供给。停留时间保持 10-12 秒。反应器的出口侧设有干冰/甲醇及液体氮

冷阱、回收反应粗气。反应 2 小时后，从冷阱回收液状样品(23g)。由 GC-MS 确认了化合物(4b)为主要生成物。NMR 收率为 73%。

(例 6) 通过气相热分解工序 2 制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (5b)例

5 将钢制柱(内径 20mm、长 1m)和用平均粒径 $160\ \mu\text{m}$ 的 Na_2CO_3 粉末 280g 填充的内径 45mm、高 400mm 的钢制流动层反应器串联地设置在盐浴内，将盐浴内的温度调节到 270°C 。氮气以 1520ml/分钟流入反应器中，将例 5 得到的化合物(4b)用定量泵以 60.2g/小时供给 1.8 小时。反应器出口处设置干冰/乙醇冷阱，回收生成物。未测出化合物(4b)， $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (以下称化合物(5b))以 80% 的收率生成。生成物的 ^{19}F -NMR(564.6MHz、溶剂 CDCl_3 、基准： CFCl_3)
10 的峰值与标准样品的相同。

(例 7) 通过气相热分解工序 2 制造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (5b)例

向由上下带有多孔板(过滤精度 $0.5\ \mu\text{m}$ 、钢制)的钢制空筒容器(内径 51mm、长 400mm)构成的流动床反应器中填充 Na_2CO_3 粉末 390g。使用粒径为 100-250 μm 范围的 Na_2CO_3 。将该反应器设置在加热至 260°C 的熔融盐浴内，从反应器的底部以 234NL/小时持续 8 小时流入氮气，进行 Na_2CO_3 的脱水处理。之后，
15 将反应器的温度依然保持在 260°C ，将 95% 的化合物(1b)粗液用氮气稀释，从反应器底部连续供给，从反应器上部出来的气体用干冰冷阱进行液化回收。将供给速度调节成化合物(1b)粗液为 160g/小时、氮气为 205L/小时。对反应开始 2 小时后的反应器出口气体用 GC 分析的结果表明，化合物(1b)的转化率为 83.2
20 %，化合物(5b)的选择率为 95.2%。化合物(4b)的选择率为 0.8%。此外，反应开始 3 小时后，化合物(1b)的转化率为 96.7%，化合物(5b)的选择率为 95.4%。化合物(4b)的选择率为 1.8%。

(例 8) 使用化合物(2b)和化合物(4b)合成化合物(1b)例

25 将化合物(2b)(620g)放入 2L 哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金 C 制压热釜中，一面用氮气鼓泡一面搅拌。与此相对应将化合物(4b)(1830g)于保持内温为 25-35 $^\circ\text{C}$ 的同时持续 8 小时滴入。滴入结束后，再持续进行氮气鼓泡，除去 HF 和过剩的化合物(4b)，得到化合物(3b)2245g。使用化合物(3b)(1800g)与例 2 相同进行氟化反应，以 69% 的收率得到化合物(1b)。

30

产业上利用的可能性

本发明可用更少的反应工序数制造含氟酯。此外，本发明的方法是可提高反应收率、降低成本的有效方法。使用采用该方法制得的含氟酯，可大量制造有用的含氟酰氟及有用的含氟乙烯醚。