

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510009085.0

[51] Int. Cl.

C07C 43/12 (2006.01)

C07C 43/17 (2006.01)

C07C 41/01 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100567239C

[22] 申请日 2005.1.28

[21] 申请号 200510009085.0

[30] 优先权

[32] 2004.1.29 [33] IT [31] MI2004A000132

[73] 专利权人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 V·托尔特利 S·米勒范蒂

P·卡利尼

[56] 参考文献

EP0133020A 1985.2.13

DE19537997A1 1996.5.23

EP0090498A 1983.10.5

JP2311438A 1990.12.27

WO03053899A1 2003.7.3

WO9708142A1 1997.3.6

US5756814A 1998.5.26

审查员 张 靖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 李连涛

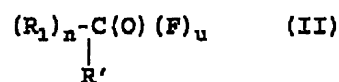
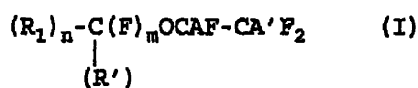
权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

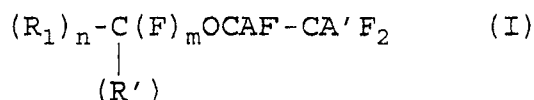
氟卤醚的制备方法

[57] 摘要

一种制备下述通式(I)的(全)氟卤醚的方法:
包括在 -120°C 至 -20°C , 优选 -100°C 至 -40°C 下, 任选在反应条件下的惰性溶剂存在下, 在液相中, 使式(II)的羰基化合物和元素氟以及式(III)的烯烃化合物反应: (见右式 I) 其中, A 和 A'彼此相同或环同, 选自 Cl、Br、H; $m=1, 2$; $n=0, 1$; R_1 是氟化取代基, 优选全氟化取代基, 选自 $C_1 - C_{20}$ 直链或支链烷基, $C_3 - C_7$ 环烷基, 芳族, $C_6 - C_{10}$ 芳烷基, 杂环或 $C_5 - C_{10}$ 烷基杂环, 优选全氟烷基; R' 同申请中所定义的那样; (见右式 II) 其中, R_1 和 n 定义同上; $u=0, 1$; R' 同申请中所定义的那样; (见右式 III) 其中, A 和 A'定义同上。



1.一种制备通式 (I) 的氟卤醚的方法, 包括在-120℃至-20℃下, 任选在反应条件下的惰性溶剂存在下, 在液相中, 使式 (II) 的羰基化合物和气体氟以及式 (III) 的烯烃化合物反应,



其中, A 和 A'彼此相同或不同, 选自 Cl、Br 和 H, 前提是 A 和 A'不同时为 H;

m=1, 2;

n=0, 1;

前提是当 m=1 时, n=1, 而当 m=2 时, n=0;

R₁ 是氟化取代基, 选自下述基团: 氟化 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基, 氟化 C₃-C₇ 环烷基, 氟化 C₆-C₁₀ 芳烷基;

当 R₁ 是氟化烷基或环烷基时, 它的链上任选地含有一个或多个氧原子;

当 R₁ 是氟化基团时, 它任选地含有一个或多个 H 原子和/或一个或多个不同于 F 的卤原子;

R'=(R_l)_pT, 其中:

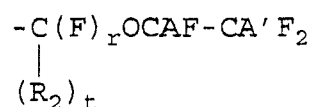
R_l 是氟化取代基, 选自下述基团: 氟化 C₁-C₂₀ 直链或支链亚烷基, 氟化 C₃-C₇ 环亚烷基;

当 R_l 是氟化基团时, 它任选地含有一个或多个 H 原子和/或一个或多个不同于 F 的卤原子;

当 R_l 是全氟化基团时, 它任选地含有一个或多个氧原子;

p=0、1;

T 定义如下:



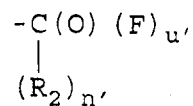
其中, A 和 A'定义同上;

$r=1, 2$;

$t=0, 1$;

前提是, 当 $r=1$ 时, $t=1$, 当 $r=2$ 时, $t=0$;

R_2 与 R_1 定义相同, 与 R_1 相同或不同; 或

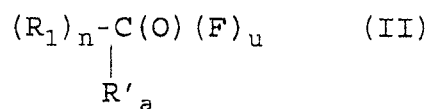


其中, $n'=0, 1$;

$u'=0, 1$;

R_2 定义同上;

前提是, 当 $u'=0$ 时, $n'=1$; 当 $u'=1$ 时, $n'=0$;

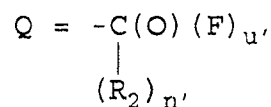


其中, R_1 和 n 定义同上;

$u=0, 1$;

$R'_a = -(R_1)_p Q$

其中, R_1 和 p 定义同上;



其中, n' 、 u' 和 R_2 定义同上;

前提是当 $u=0$ 时, $n=1$, 而当 $u=1$ 时, $n=0$;

并且当 $u'=0$ 时, $n'=1$, 而当 $u'=1$ 时, $n'=0$;



其中, A 和 A'定义同上。

- 2.根据权利要求1的方法,其中所述温度为 -100°C - 40°C 。
- 3.根据权利要求1的方法,其中 R_1 是全氟化取代基。
- 4.根据权利要求3的方法,其中 R_1 是全氟烷基。
- 5.根据权利要求1的方法,其中 R_1 是全氟化取代基。
- 6.根据权利要求1的方法,其中反应中所用的气体氟用惰性气体稀释。
- 7.根据权利要求1-6任何一项的方法,其是在唯一一个反应器中,以半连续或连续方式进行。
- 8.根据权利要求7的方法,其以半连续方式进行,其中式(II)的羰基化合物与式(III)的烯烃化合物的摩尔比为0.05至10。
- 9.根据权利要求7的方法,其以连续方式进行,其中(II)/(III)的摩尔比为0.05至10, F_2 /(III)的摩尔比为0.05至10。
- 10.根据权利要求1-6任何一项的方法,其中使用选自氟化碳、氟醚、氟聚醚、全氟胺的化合物或它们的各种混合物作为溶剂。
- 11.根据权利要求10的方法,其中氟化碳是全氟化碳。
- 12.根据权利要求10的方法,其中氟醚是全氟醚。
- 13.根据权利要求10的方法,其中氟聚醚是全氟聚醚。
- 14.根据权利要求1-6任何一项的方法,其中式(II)的化合物选自 COF-COF 、 $\text{COF-(CF}_2)_2\text{COF}$ 、 $\text{COF-(CF}_2)_4\text{COF}$ 、 $\text{COF-(CF}_2)_6\text{COF}$ 、 $\text{COF-CF}_2\text{OCF}_2\text{-COF}$ 、 $\text{CF}_3\text{C(O)-C(O)-CF}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{C(O)-COF}$ 。
- 15.一种制备乙烯基醚的方法,包括以下步骤:
 - A)按照权利要求1-14任何一项的方法制备如权利要求1中所述的式的(I)氟卤醚;和
 - B)通过脱卤或脱卤化氢方法,将式(I)的氟卤醚转化为带有 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 端基的相应乙烯基醚。

氟卤醚的制备方法

技术领域

本发明涉及具有（全）氟烷基结构的氟化乙烯基醚的制备方法。

更准确地说，本发明涉及制备具有（全）氟烷基结构的氟卤醚，包括脱卤或脱卤化氢得到其中另一个端基含有羰基的氟化二乙烯基醚和/或氟化单乙烯基醚。本发明的方法具有良好的选择性，产生具有（全）氟烷基结构的氟卤醚。其中另一个端基含有羰基的氟化单乙烯基醚是新的。

背景技术

正如人们所知道的那样，氟化乙烯基醚形成一系列有价值的单体，用于制备从氟化弹性体至可热加工的半结晶氟化聚合物的各种聚合物。

利用次氟酸盐(hypofluorite)与烯烃反应制备氟卤醚的方法在现有技术中是已知的。对于次氟酸盐的制备方法来说，大多数已知方法采用金属氟化物基的催化剂。

美国专利 4,827,024 描述了以连续方式制备次氟酸盐，包括在 CsF 制成的催化剂存在下，任选地以与金属如铜的混合物形式，通过用氟等摩尔量氟化具有至少两个碳原子的卤化羰基化合物。通常，这些金属不但用作催化剂（CsF）载体，还使热交换更容易，即用于散失次氟酸盐合成过程中产生的热。

根据上述现有技术，金属载体必须实现两个主要功能：1)保持催化剂为可接近反应物的形式，2)便于热交换，使催化床温度可控地维持在要求范围内。载体的其它和基本特征是相对反应物和反应产物成惰性。

在美国专利 4,816,599、4,801,409 和 4,962,282 中，优选这样制备次氟酸盐：利用过量氟将酰氟完全转化为次氟酸盐，以使催化床上酰氟的浓度非常低，这是由于已知，有些酰氟在 CsF 存在下产生分解反应。例如参见，Carl G. Krespan 在 Journal of Fluorine Chemistry, 16(1980) 385-390 所述。

利用上述催化剂，申请人对现有的制备次氟酸盐的方法进行了测试，表明，利用所述催化体系，不管是在间断方法中还是在连续方式中，催化活性都随着时间快速降低。尤其是，申请人发现，当在次氟酸盐合成中，使用了化学计量

过量的氟时，活性降低的非常明显直至催化剂完全失活，而上述条件正是现有技术所述方法中表明为优选的条件。

因此，根据现有技术，人们在合成次氟酸盐时必须在过量氟下操作以尽可能地降低上述不利。通过在所述条件下操作，现有催化剂在约 2 至 3 天内非常快速地失活。在如此短的持续时间下，事实上是不可能实现连续工业化生产的。

此外，在非连续合成次氟酸盐的方法中，当不使用载体下使用催化床时，制备次氟酸盐的反应中，它的进一步使用将产生非常低的产率，并观察到非常快地失活。

现有技术中，制备氟化乙烯基醚的方法是已知的。美国专利 4,900,872 描述了全氟乙烯基醚前体的制备，包括使惰性溶剂稀释的全氟烷基次氟酸盐和式 $CA^1F=CA'^1F$ 的烯烃连续反应，其中 A 和 A' 相同或不同，为 Cl 和 Br。该专利显示，所述次氟酸盐可以直接从汽相合成它们的反应器加入，所述反应包括氟与酰氟在催化剂上反应。所得产物通过锌脱卤转化为全氟乙烯基醚。该方法的缺点与上面关于制备次氟酸盐所述的缺点相同。尤其是，所述方法的缺点在于，人们必须合成并立即使用次氟酸盐，正如人们所知道的那样，该次氟酸盐是不稳定化合物，尤其是当次氟酸盐的全氟烷基链中碳原子数高于或等于 2 时。除此之外还知道，合成次氟酸盐时必须使用具有上述缺点的催化剂。

美国专利 5,225,576 中，次氟酸盐和（全）卤-烯烃之间用于制备（全）卤醚的反应是这样进行的：使含有次氟酸盐的汽相流过维持在低温下含有（全）卤烯烃的液相。为了实现总反应的高产率，有必要在低温下操作。然而，在这些条件下，次氟酸盐与烯烃接触之前，部分次氟酸盐发生缩聚。这造成次氟酸盐分解并由此可能引起爆炸。例如，分子量为 204 的次氟酸盐 $CF_3CF_2CF_2OF$ ，其沸点为 $-9^\circ C$ （*Journal of Fluorine Chemistry*, Vol 95(1999) 29），并且在（全）卤醚合成所采用的温度下容易缩聚。在低于 $-30^\circ C$ 的温度下，上述专利的方法仅仅适用于低沸点次氟酸盐，即链中具有 1 或 2 个碳原子的次氟酸盐。

美国专利 4,906,770 描述了式 R^1OCF_2OF 和 $FOCF_2OR^1OCF_2OF$ ，甚至高分子量的次氟酸盐以及与烯烃的各自加成物，其中 R^1 是全氟聚醚基团。所述次氟酸盐的制备方法要求在 -60 至 $30^\circ C$ 下，用 UV 光氟化过氧化物。反应时间非常长，并且转化为次氟酸盐的反应，完全时，具有低的产率。参见实施例。除此之外，工业方法中使用 UV 光是昂贵的。

美国专利4,801,409描述了汽相中制备通式为 $\text{FOCF}_2\text{-Rf}^3\text{-CF}_2\text{OF}$ 的双次氟酸盐。 Rf^3 是全氟亚烷基或全氟氧亚烷基。碳原子数高于2的次氟酸盐的惟一实例是三个碳原子的次氟酸盐。申请人进行的测试表明,这些次氟酸盐与烯烃的加成产率非常低。

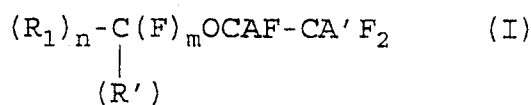
现有技术中,为了避免缩聚以及由此引起的爆炸,碳原子数高于2的次氟酸盐的合成是在 0°C 至 60°C 下,尤其是在 20°C 下的汽相中进行的。此外,使用非常稀的酰氟前体。参见美国专利4,801,409。

EP1,333,020描述了由碳原子数高于2的次氟酸盐高产率合成(全)卤醚的方法,包括还使用高分子量次氟酸盐。(全)卤醚具有(全)氟烷基和氧(全)氟烷基链,除此之外,根据所用的单或二次氟酸盐前体,它们还可以是单或二官能度的。EP1,333,020所述方法可以是连续的、半连续的或间断的,使用了高浓度甚至没有溶剂的次氟酸盐,以及用于从酰氟合成次氟酸盐的式 $\text{MeFy} \cdot \text{zHF}$ 催化剂。该方法的缺点与上述与催化剂和次氟酸盐有关的缺点相同。

认为需要得到一种制备氟卤醚的方法,它避免了现有技术的缺点,同时以氟卤醚合成中良好的选择性为特征。

发明内容

本发明的目的是制备通式(I)的(全)氟卤醚的方法,包括在 -120°C 至 -20°C ,优选 -100°C 至 -40°C 下,任选在反应条件下的惰性溶剂存在下,在液相中,使式(II)的羰基化合物与气体氟和式(III)的烯烃化合物反应,



其中, A 和 A'彼此相同或不同,选自 Cl、Br、H, 前提是 A 和 A'不同时为 H;

$m=1、2$;

$n=0、1$;

前提是当 $m=1$ 时, $n=1$, 而当 $m=2$ 时, $n=0$;

R_1 是氟化取代基, 优选全氟化取代基, 选自下述基团: $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 直链或支链烷基, $\text{C}_3\text{-C}_7$ 环烷基, 芳族, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 杂环或烷基杂环; 优选全氟烷基;

当 R_1 是氟化或全氟烷基或环烷基时, 它的链上任选地含有一个或多个氧原子;

当 R_1 是氟化基团时, 它任选地含有一个或多个 H 原子和/或一个或多个不同于 F 的卤原子;

$R'=(R_1)_pT$, 其中:

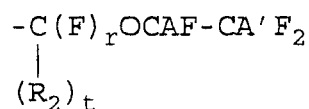
R_1 是氟化或全氟化取代基, 优选全氟化取代基, 选自下述基团: C_1 - C_{20} 直链或支链亚烷基, C_3 - C_7 环亚烷基 (cycloalkylene);

当 R_1 是氟化基团时, 它任选地含有一个或多个 H 原子和/或一个或多个不同于 F 的卤原子;

当 R_1 是全氟化基团时, 它任选地含有一个或多个氧原子;

$p=0, 1$;

T 定义如下:



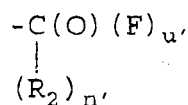
其中, A 和 A' 定义同上;

$r=1, 2$;

$t=0, 1$;

前提是, 当 $r=1$ 时, $t=1$, 当 $r=2$ 时, $t=0$;

R_2 与 R_1 定义相同, 与 R_1 相同或不同;

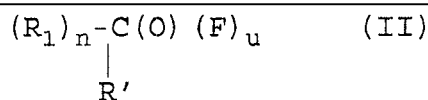


其中, $n'=0, 1$;

$u'=0, 1$;

R_2 定义同上;

前提是, 当 $u'=0$ 时, $n'=1$; 当 $u'=1$ 时, $n'=0$;

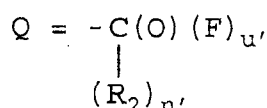


其中, R_1 和 n 定义同上;

$u=0, 1$;

$R'_a = (R_1)_p Q$

其中, R_1 和 p 定义同上;



其中, n' 、 u' 和 R_2 定义同上;

前提是当 $u=0$ 时, $n=1$, 而当 $u=1$ 时, $n=0$;

并且当 $u'=0$ 时, $n'=1$, 而当 $u'=1$ 时, $n'=0$;



其中, A 和 A' 定义同上。

任选地, 反应中所用的氟可用惰性气体如氮气或氦气稀释。

本发明的方法是在一个反应器中进行的, 并且该反应能够以半连续或连续方式进行。

例如, 半连续方式可以这样进行: 将气体氟加入装有式 (II) 的羰基化合物和式 (III) 的烯烃化合物的反应器中。摩尔比(II)/(III)可以在宽的范围内变化, 例如 0.05 至 10。连续加入氟直到烯烃完全转换。该条件可以根据不再出现反应放热而简单地确定。实际上, 通过在例如 -100°C 下进行化合物 (II) 和 (III) 的反应, 只要反应化合物与气体氟反应, 就有放热并且温度增加约 5 至 15°C。因此, 当例如化合物 (III) 完全消耗时, 反应终止。此时, 反应器温度恢复到初始值。

连续方式中, 向反应器中加入气体氟和化合物 (II) 和 (III), 直至达到稳定态。实际上, 反应物以固定流量加入反应器, 并连续排出反应混合物。当反应器中三种反应物和反应产物的浓度与反应器流出的反应物和反应产物的浓度相同时, 达到稳定态。

反应物之间的摩尔比不是特别固定，例如摩尔比(II)/(III)可以在 0.05 至 10 内变化，并且 F_2 /(III)可以在 0.05 至 10 内变化。

作为本发明方法中的溶剂，可以使用上述温度范围内为液体和惰性的化合物。可以使用，例如选自（全）氟化碳、（全）氟醚、（全）氟聚醚、全氟胺的化合物或各种混合物。本领域技术人员可以根据它们的物理性能，在上述一系列化合物中选择溶剂。

式（II）的羰基化合物的前体可以根据本领域技术人员已知的各种方法制备。例如，可以这样制备（全）氟-酰氟：

- 在无水 HF 中，将氢化羧酸（或对应的酯或酰氯）电化学氟化（“preparation, properties and industrial application of organofluorine compounds”, R.E. Bands, 1982 版, P19-43）；

- 使（全）氟烷基碘和发烟硫酸反应(M. Hudlicky “Chemistry of organic fluorine compounds; a laboratory manual”, Ellis Horwood Ltd 1976, P273)，通过氧化氟代烯烃（Houben Weil Vol. E 10b 1999, P691）。

- 使（全）氟酰氯和 NaF 反应（J. Chem Soc. (C), 1969, P1706-1709）。

（全）氟代酮以及（全）氟酰氟可以通过在氟化物离子源存在下歧化（全）氟羧酸酯来制备（美国专利 5,466,877）。所述（全）氟羧酸酯可以通过用气体氟直接氟化相应的氢化酯或部分氟化酯来制备。

式（II）化合物是，例如 $COF-COF$ ， $COF-(CF_2)_2COF$ ， $COF-(CF_2)_4COF$ ， $COF-(CF_2)_6COF$ ， $COF-CF_2OCF_2-COF$ ， $CF_3C(O)-C(O)-CF_3$ ， $CF_3C(O)-COF$ 。优选使用 $COF-COF$ ， $COF-(CF_2)_2COF$ ， $COF-(CF_2)_4COF$ ， $COF-(CF_2)_6COF$ ， $COF-CF_2OCF_2-COF$ 。

将式（I）的氟卤醚转化为带有 $-OCF=CF_2$ 端基的相应乙烯基醚可以通过现有技术中已知的脱卤和脱卤化氢方法来进行。

如上所述，本发明方法可得到的其中另一个端基含有羰基的氟化单乙烯基醚是新的。

具体实施方式

下面的实施例是用于说明，而不是限定本发明。

实施例

实施例 1

由二酰氟 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 合成氟卤醚

将 4.2g 二酰氟 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 样品溶解在 42g CFCl_3 (CFC11)中。将该溶液加入 50cm^3 玻璃反应器中, 该反应器装有搅拌器、用于氟和 CFC 1112($\text{CFCl}=\text{CFCl}$)的鼓泡式入口。通过加入用 4.2NI/h 氦气稀释的 1.7NI/h 的氟(氦气/氟的摩尔比为 2.5/1) 和以 1.6NI/h 的流速加入 CFC 1112, 在 -40°C 下反应 90 分钟。

物料平衡为 96%。首先, 在 40°C 下蒸馏反应粗产物。用气相色谱法表征重馏分和轻馏分。轻馏分含有 CFC 114、CFC 11 和未反应的 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 。从分析中计算出, $-\text{C(O)F}$ 端基的转化率为 33.9%, 对-O- $\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 49.0%, 它分为:

- 对式 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{O}-(\text{CF}_2)_7-\text{COF}$ 的单加成化合物的-O- $\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 36.1%;

- 对式 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{O}-(\text{CF}_2)_8-\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 的双加成化合物的-O- $\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 8.6%;

- 对式 $\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 的化合物的-O- $\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 4.3%。

$\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 的转化率为 51.3%。

单加成化合物 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{O}-(\text{CF}_2)_7-\text{COF}$ 相对于 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 的选择性为 47.7%, 而双加成化合物 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{O}-(\text{CF}_2)_8-\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 的选择性为 5.6%。

实施例 2

由二酰氟 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 合成氟卤醚

将 5.0g 结构为 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 的二酰氟样品溶解在 19.8g CFCl_3 (CFC11)中。将该溶液加入 50cm^3 玻璃反应器中, 该反应器装有搅拌器、用于氟和 CFC 1112($\text{CFCl}=\text{CFCl}$)进料的鼓泡式入口。通过加入用 4.2NI/h 氦气稀释的 1.7NI/h 的氟(氦气/氟的摩尔比为 2.5/1) 和以 1.6NI/h 的流速加入 CFC 1112, 在 -40°C 下反应 180 分钟。

物料平衡为 97%。首先, 在 40°C 下蒸馏反应粗产物。用气相色谱法表征重馏分和轻馏分。轻馏分含有 CFC 114、CFC 11 和未反应的 $\text{F(O)C}-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$ 。从分析中计算出, $-\text{C(O)F}$ 端基的转化率为 96.9%, 对-O- $\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择

性为 52.0%，它分为：

- 对式 $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-O-(CF}_2)_7\text{-COF}$ 的单加成化合物的 $\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 3.1%；
- 对式 $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-O-(CF}_2)_8\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 的双加成化合物的 $\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 48.7%；
- 对式 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 的化合物的 $\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 端基的选择性为 0.2%。

$\text{F(O)C-(CF}_2)_6\text{-COF}$ 的转化率为 98%。单加成化合物 $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-O-(CF}_2)_7\text{-COF}$ 相对于 $\text{F(O)C-(CF}_2)_6\text{-COF}$ 的选择性为 6.2%，而双加成化合物 $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-O-(CF}_2)_8\text{-O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ 的选择性为 48.3%。