



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106905290 B

(45)授权公告日 2019.06.07

(21)申请号 201710135755.6

(22)申请日 2017.03.08

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106905290 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 江苏理文化工有限公司  
地址 215536 江苏省苏州市常熟经济技术  
开发区沿江工业园兴港路

专利权人 江西理文化工有限公司  
广州理文科技有限公司

(72)发明人 翁业芹 岳公星 谢文建 辛伟贤  
陈新滋

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

C07D 317/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 103113346 A,2013.05.22,  
CN 102766130 A,2012.11.07,  
CN 104529992 A,2015.04.22,  
CN 101717390 A,2010.06.02,

审查员 周静

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,主要步骤如下:(1)将活化的金属氟化物溶解在含氟烃封端的聚乙二醇溶液中;(2)向反应体系中加入路易斯酸金属催化剂 $SbF_3$ 、 $SbF_5$ 、 $AlF_3$ 中的一种;(3)将二氯代碳酸乙烯酯加入到反应容器中,得到粗品4,4-二氟代碳酸乙烯酯;(4)通过精馏、重结晶后得到纯度大于99.95%的4,4-二氟代碳酸乙烯酯。本发明的有益效果:使用的原料为EC氯化后的二氯混合物,无需分离提纯;使用路易斯酸金属催化剂提高反应的选择性,收率高;用含氟烷烃封端的聚乙二醇溶解氟化钾,提高氟化反应速率;工艺路线简单、收率在70%以上,生产成本低、环保。

1. 一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于:将活化的金属氟化物溶解在含氟烃封端的聚乙二醇的溶剂中,再向反应容器中加入路易斯酸金属催化剂,然后再加入二氯代碳酸乙烯酯;在无水无氧条件下,控制反应温度 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ,反应3h-5h,反应液经过精馏、重结晶提纯得到纯度大于99.95%的4,4-二氟代碳酸乙烯酯;所述的路易斯酸金属催化剂为选自 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、和 $\text{AlF}_3$ 中的任意一种,其质量为二氯代碳酸乙烯酯质量的5%~10%。

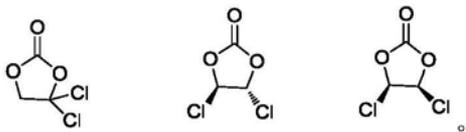
2. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的金属氟化物选自 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CsF}$ 中的任意一种,金属氟化物与二氯代碳酸乙烯酯的摩尔比为1:1~3:1。

3. 根据权利要求1或2所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的金属氟化物的活化条件是 $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ,活化时间6h~8h。

4. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的含氟烃封端的聚乙二醇其封端的烃为四氟乙烯、六氟丙烯中的任意一种,且含氟烃封端的聚乙二醇分子量在400~1000范围内。

5. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的含氟烃封端的聚乙二醇的质量为金属氟化物质量的1~3倍。

6. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的二氯代碳酸乙烯酯是由碳酸乙烯酯和磺酰氯在LED的紫外或引发剂过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)作用下制备,得到由4,4-二氯代碳酸乙烯酯、反式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯和顺式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯三种结构所组成的未经过提纯的混合物,其结构如下:



7. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的精馏工艺为减压精馏,压力为20~25mmHg,温度为 $47^{\circ}\text{C}\sim 51^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的重结晶溶剂为石油醚,石油醚质量与4,4-二氟代碳酸乙烯酯的质量比为1:1~5:1,重结晶温度为 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机氟化工领域,具体涉及到一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 双氟代碳酸乙烯酯由于介电常数高、闪点高、凝固点低抗氧化稳定性好等优点在锂电池电解液领域备受关注。双氟代碳酸乙烯酯作为锂电池添加剂可以改善电解液的循环性能、低温性能和阻燃性能。三种双氟代碳酸乙烯酯结构中的4,4-二氟代碳酸乙烯酯具有熔点低、粘度低、介电常数和电导率较高等优点,在改善锂电池电解液性能方面有突出的优势。

[0003] 目前4,4-二氟代碳酸乙烯酯的制备方法主要由单质氟与FEC的制备和氟化钾与二氯代碳酸乙烯酯的制备两种方法。

[0004] 日本专利JP2000344763公开了一种用单质氟与FEC反应制备二氟代碳酸乙烯酯的方法。该方法得到的是二氟代碳酸乙烯酯三种结构的混合物,且4,4-二氟代碳酸乙烯酯的收率只有5%。美国专利US2011048053公开了一种用氟化钾和二氯代碳酸乙烯酯制备二氟代及多氟代碳酸乙烯酯的方法。该方法反应时间长、收率低。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种收率高、纯度高、工艺简单、原料二氯代碳酸乙烯酯无需提纯的一种4,4-二氟代碳酸乙烯酯的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:将活化的金属氟化物溶解在含氟烃封端的聚乙二醇溶剂中;再向反应体系中加入路易斯酸金属催化剂 $SbF_3$ 、 $SbF_5$ 、 $AlF_3$ 中的一种;然后再加入二氯代碳酸乙烯酯;在无水无氧条件下,控制反应温度 $40^{\circ}C\sim 80^{\circ}C$ ,反应3h~5h,反应结束后,经过精馏、重结晶提纯得到纯度大于99.95%的4,4-二氟代碳酸乙烯酯。

[0007] 为进一步实现本发明目的,所述的金属氟化物选自 $NaF$ 、 $KF$ 、 $CsF$ 中的任意一种,金属氟化物与二氯代碳酸乙烯酯的摩尔比为1:1~3:1。

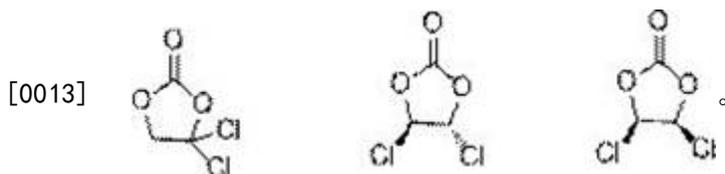
[0008] 所述的金属氟化物的活化条件是 $100^{\circ}C\sim 150^{\circ}C$ ,活化时间6h~8h。

[0009] 所述的含氟烃封端的聚乙二醇,其封端的烃选自四氟乙烯、六氟丙烯中的任意一种,且含氟烃封端的聚乙二醇分子量在400~1000范围内。

[0010] 所述的含氟烃封端的聚乙二醇的质量为金属氟化物质量的1~3倍。

[0011] 所述的路易斯酸金属催化剂为选自 $SbF_3$ 、 $SbF_5$ 和 $AlF_3$ 中的任意一种,其质量为二氯代碳酸乙烯酯质量的5%~10%。

[0012] 所述的二氯代碳酸乙烯酯是由碳酸乙烯酯和磺酰氯在LED的紫外或引发剂过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)作用下制备,得到4,4-二氯代碳酸乙烯酯、反式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯和顺式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯三种结构所组成的未经提纯的混合物,其结构式如下:



[0014] 所述的精馏工艺为减压精馏,压力为20~25mmHg,温度为47°C~51°C。

[0015] 所述的重结晶溶剂为石油醚,石油醚质量与4,4-二氟代碳酸乙烯酯的质量比为1:1~5:1,重结晶温度为-5°C~0°C。

[0016] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:(1)所用原料二氯代碳酸乙烯酯是由碳酸乙烯酯和磺酰氯在LED的紫外或引发剂过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)作用下制备反应得到的,由4,4-二氯代碳酸乙烯酯、反式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯和顺式-4,5-二氯代碳酸乙烯酯三种结构所组成的未经过提纯的混合物,简化了

[0017] 4,4-二氟代碳酸乙烯酯的合成工艺;使用路易斯酸金属催化剂 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{AlF}_3$ 中的任意一种,反应结束后得到高选择性单一构型的4,4-二氟代碳酸乙烯酯;(2)使用含氟炔封端的聚乙二醇作为溶剂,提高反应速率;(3)活化后的金属氟化物的反应活性增加,提高反应收率,缩短反应时间;(4)粗品4,4-二氟代碳酸乙烯酯使用石油醚为重结晶溶剂,可以得到纯度大于99.95%的产品。

### 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例对本发明进行详细的说明,但不限于这些实施例。

#### [0019] 实施例1

[0020] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入104g氟化钠(100°C,活化8h)和104g四氟乙烯封端的聚乙二醇(分子量400),搅拌溶解后加入7.53g $\text{SbF}_3$ ,再加入118g的二氯代碳酸乙烯酯,在温度40°C下反应5h;反应结束后在20mmHg,收集47°C的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:1,在-5°C时重结晶,得到99.96%的样品,摩尔收率为76.6%。

#### [0021] 实施例2

[0022] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入69.6g氟化钾(150°C,活化6h)和139.2g六氟丙烯封端的聚乙二醇(分子量1000),搅拌溶解后加入6.3g $\text{AlF}_3$ ,再加入87.2g(0.4mol,72%)的二氯代碳酸乙烯酯,在温度60°C下反应4h;反应结束后在25mmHg,收集51°C的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:3,在0°C时重结晶,得到99.95%的样品,摩尔收率为79.5%。

#### [0023] 实施例3

[0024] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入232g

[0025] 氟化钾(130°C,活化7h)和696g六氟丙烯封端的聚乙二醇(分子量700),搅拌溶解后加入 $\text{SbF}_5$ ,再加入189.2g的二氯代碳酸乙烯酯,在温度80°C下反应3h;反应结束后在22mmHg,收集49°C的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:5,在-2°C时重结晶,得到99.97%的样品,摩尔收率为81.0%。

#### [0026] 对比例1

[0027] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入104g氟化钠

(未活化)和104g四氟乙烯封端的聚乙二醇(分子量400),搅拌溶解后加入7.53gSbF<sub>3</sub>,再加入118g的二氯代碳酸乙烯酯,在温度50℃下反应4h;反应结束后在20mmHg,收集47℃的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:1,在-5℃时重结晶,得到99.96%的样品,摩尔收率为56.6%。

[0028] 对比例2

[0029] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入232g

[0030] 氟化钾(130℃,活化7h)和696g六氟丙烯封端的聚乙二醇(分子量700),搅拌溶解后加入SbF<sub>5</sub>,再加入189.2g的二氯代碳酸乙烯酯,在温度80℃下反应3h;反应结束后在22mmHg,收集49℃的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:5,在-10℃时重结晶,得到99.2%的样品83.8g,摩尔收率为65.0%。

[0031] 对比例3

[0032] 向配有温度计、取样口、冷凝管和搅拌装置的四口圆底烧瓶中,加入232g

[0033] 氟化钾(130℃,活化7h)和696g六氟丙烯封端的聚乙二醇(分子量700),搅拌溶解后加入SbF<sub>5</sub>,再加入189.2g的二氯代碳酸乙烯酯,在温度80℃下反应3h;反应结束后在22mmHg,收集49℃的馏分;收集到的4,4-二氟代碳酸乙烯酯与石油醚的质量比为1:5,在5℃时重结晶,得到99.8%的样品,摩尔收率为63.2%。