

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08G 65/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680006740.X

[43] 公开日 2008 年 2 月 27 日

[11] 公开号 CN 101133101A

[22] 申请日 2006.2.28

[21] 申请号 200680006740.X

[30] 优先权

[32] 2005.3.2 [33] EP [31] 05101610.3

[86] 国际申请 PCT/US2006/006881 2006.2.28

[87] 国际公布 WO2006/093885 英 2006.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.31

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 沃尔那·施韦特费格 克劳斯·欣策  
埃贡·奥伯迈尔

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

六氟环氧丙烷的聚合

[57] 摘要

本发明提供一种六氟环氧丙烷的低聚反应方法，该方法包括：在非质子有机溶剂存在下，用 KF 作为催化剂使六氟环氧丙烷和六氟丙烯的混合物发生聚合。

1. 一种六氟环氧丙烷的低聚反应方法，所述方法包括：在非质子有机溶剂存在下，用 KF 作为催化剂使六氟环氧丙烷和六氟丙烯的混合物发生聚合反应。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述低聚反应是在 -10℃ 到 10℃ 之间的温度下进行的。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，六氟环氧丙烷与六氟丙烯的摩尔比在 4 到 0.05 之间。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述非质子溶剂选自甘醇二甲醚、四氢呋喃和 1,4-二氧六环。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中，KF 的量为所述聚合反应中的六氟环氧丙烷加料量的 20 重量%到 0.1 重量%之间。

## 六氟环氧丙烷的聚合

### 对相关专利申请的交叉引用

本专利申请要求 2005 年 3 月 2 日提交的欧洲专利申请 No. 05101610.3 的优先权，其全文以引用的方式并入本文。

### 技术领域

本发明涉及六氟环氧丙烷（HFPO）的聚合。具体而言，本发明涉及一种产生所需的聚合度以及少量的低分子量 HFPO 低聚物的 HFPO 聚合方法。

### 背景技术

HFPO 的聚合反应或低聚反应会产生在多种应用中具有用途的全氟聚醚。例如，所得到的全氟聚醚可用于制造表面活性剂，或者可用于制备适合用于对多种基材进行处理、从而使其具有防油和/或防水性的含氟化合物。通常，在这些应用中要达到最佳效果需要相当低的聚合度，即 HFPO 的低聚物。从环境保护的观点来看，例如聚合度仅为 2 到 4 个 HFPO 分子这样的 HFPO 低分子量产物是不利的。

但是，已经发现难于制得既具有低的聚合度、又含有少量的或最低量的聚合度小于等于 4 的低聚物的 HFPO 低聚物。此外，需要找到这样一种完善的聚合方法，在该聚合方法中，聚合度以及低聚合度的低聚物的含量均不会随着聚合条件的改变而有太大变化，特别是聚合度以及聚合度低低聚物的含量与所用的六氟环氧丙烷和聚合催化剂的量要适度相关或适度无关。

HFPO 的聚合在本领域内是众知的，并在多种出版物中具有描述。美国专利文献 US 6,127,517 描述了在六氟丙烯（HFP）存在下，使用 CsF 作为催化剂时的 HFPO 的聚合。在文献 J. Macromol. Sci. Chem., A8 (3), 499-520 (1974) 中已披露：HFP 在 HFPO 的低聚反应过程中会

防止发生链转移。德国专利文献 DE 2026686 也公开了在 HFP 存在条件下的 HFPO 的聚合。在这些例子中,使用活性炭和 CsF 作为催化剂。

英国专利文献 GB 1 292 268 公开了用硝酸银作为 HFPO 聚合反应的催化剂,以主要产生 HFPO 的二聚体。

## 发明概述

本发明提供一种六氟环氧丙烷的低聚反应方法,该方法包括:在非质子有机溶剂存在下、使用 KF 作为催化剂使六氟环氧丙烷和六氟丙烯的混合物发生聚合。

已经发现,上述方法通常只生成少量的聚合度小于 5 的 HFPO 低聚物。还发现,通常,聚合度和分子量分布随催化剂与 HFPO 的重量比的改变几乎未表现出变化。在典型的实施方案中,该方法可以提供聚合度为 6 到 10 的低聚物,同时聚合度小于等于 4 的低聚物的量较低(例如,这种低聚物不超过所生成的 HFPO 低聚物总重量的 10%,优选不超过 5%)。通常,可以按照方便、简捷且成本有效的方式进行聚合反应,从而以经济有效的方式产生所需的 HFPO 低聚物。一般而言,HFPO 的制备会产生 HFP/HFPO 混合物,需要将 HFP 从该混合物中分离出来,这是高成本的过程。本发明的 HFPO 的聚合反应可使用 HFP/HFPO 的粗混合物,而不必分离出 HFP。

## 发明详述

根据本发明,使用由 HFPO 和 HFP 形成的混合物进行 HFPO 的聚合。虽然 HFP 的量可以宽泛地改变,但是,HFP 与 HFPO 的摩尔比通常在 4 到 0.05 之间。在一个实施方案中,该摩尔比可在 3 到 0.2 之间。在另一实施方案中,该摩尔比可在 2 到 0.25 之间。

采用 KF 作为催化剂使 HFPO 发生聚合。通常将 KF 催化剂溶解或分散在非质子极性有机溶剂中。可使用的合适溶剂包括冠醚和甘醇二甲醚(如单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚)。其它合适的溶剂包括四氢呋喃和 1,4-二氧六环。也可使用溶剂的混合物。通常,应当对聚合反应中所用的溶剂进行干燥。一般可

将溶剂干燥至残余水含量不超过 500 ppm。在一个实施方案中，所用溶剂的残余水含量可低于 200 ppm 或低于 100 ppm。也可使用残余水含量更低（如低于 50 ppm）的溶剂。

在本发明的方法中，将氟化物 KF 用作催化剂可提供以下优点：平均聚合度及分子量分布与催化剂的相对用量（相对于聚合反应中的 HFPO 的加料量）的关系不大。因此，可以在使用相同量的催化剂的条件下，将不同量的 HFPO 加入到聚合反应中，而基本不会影响所生成的相应低聚物的分子量及其分布。通常，相对于聚合反应中的 HFPO 的加料量来计算，KF 催化剂的重量百分比在 20%到 0.1%之间。在一个实施方案中，KF 催化剂的重量百分比在 15%到 0.3%之间。在另一实施方案中，KF 催化剂的重量百分比在 10%到 0.5%之间。

通常在 -30℃到 50℃的温度下进行 HFPO 的聚合。根据具体的实施方案，聚合温度可在 -10℃到 20℃之间。当聚合温度在 -10℃到 10℃之间时，通常可生成平均聚合度为 6 到 10 的低聚物，同时产生少量的聚合度低于 5 的低聚物。在聚合过程中将聚合温度保持恒定（例如在 +/-5℃之间）通常是有利的。

反应时间通常不是关键的，一般而言，将聚合反应进行这样一段时间，其中这段时间足以使大部分或全部 HFPO 转化为低聚物。根据所用的聚合温度以及待转化的 HFPO 的量，反应时间可在 10 分钟到 3 小时之间变动。在典型的实施方案中，反应时间在 1/2 小时到 1 小时之间。

通常在不锈钢容器中实施聚合反应或低聚反应。一般将催化剂溶液加入不锈钢容器中，随后可使该不锈钢容器处于真空条件下。通常以气体混合物的形式将 HFPO 与 HFP 的混合物供入到该容器内。一旦该气体混合物加料完毕，反应通常持续进行，直到大部分或全部 HFPO 被转化为止。

以下的实施例进一步阐释了本发明。

## 实施例

在各个实施例中采用如下的一般聚合过程：使用装有高效搅拌器

和挡板的不锈钢压力容器。通过加热/冷却夹套控制内部温度。位于反应混合物中的热电偶充当自动控温的参照物。向干燥的反应器中装入由干燥的 KF 和二甘醇二甲醚组成的催化剂,用干燥氮气进行惰化,并且抽为真空(450 到 500 hPa, 绝对压力)。启动混合器,将内部温度调节到所需温度,并开始加入 HFPO/HFP(以重量计为 1 比 1)。在向反应器中加入预计量的气体混合物后,关闭进料管路并在预定温度下使这批物料反应。定期地采集气体样品,以控制转化率。在绝大部分 HFPO 被转化后,蒸发掉剩余的 HFP。使这批物料达到 20℃,停止混合器并分离出下相。将下相中的样品转化成甲酯,并通过气相色谱进行分析。

以下描述了各实施例的投料和工艺参数:

#### 实施例 1

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| 催化剂              | 11.6g KF 及 501g 二甘醇二甲醚 |
| 反应温度             | 0℃                     |
| 投入反应器中的 HFPO/HFP | 596 g                  |
| 下相的量             | 266 g                  |

#### 实施例 2

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| 催化剂              | 11.6g KF 及 501g 二甘醇二甲醚 |
| 反应温度             | 0℃                     |
| 投入反应器中的 HFPO/HFP | 1100 g                 |
| 下相的量             | 563 g                  |

#### 实施例 3

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| 催化剂              | 11.6g KF 及 501g 二甘醇二甲醚 |
| 反应温度             | 0℃                     |
| 投入反应器中的 HFPO/HFP | 2100 g                 |
| 下相的量             | 1057 g                 |

下表列出了所得结果：  
下相的组成（GC 结果，面积%）

|           | 经分析确定的组成* |        |         |         |         |         |         |          |
|-----------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|           | (HFP)2    | (HFP)3 | (HFPO)5 | (HFPO)6 | (HFPO)7 | (HFPO)8 | (HFPO)9 | (HFPO)10 |
| 实施<br>例 1 | 7         | 2.7    | 0.8     | 2.5     | 14.9    | 43.3    | 22.6    | 3.2      |
| 实施<br>例 2 | 4.4       | 3.6    | 1.2     | 5.4     | 23.4    | 38.5    | 18      | 3.4      |
| 实施<br>例 3 | 5.6       | 1.1    | 2.1     | 6.4     | 18.3    | 34.6    | 23.4    | 5.4      |

\*在所得组成中未检测出  $n < 5$  的 HFPO 低聚物。