

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07F 9/113
C07F 9/14 C07F 9/143
C07F 9/146



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97197869.7

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101399C

[22] 申请日 1997.9.11 [21] 申请号 97197869.7
[30] 优先权
[32] 1996. 9. 13 [33] US [31] 60/026,023
[32] 1997. 9. 9 [33] US [31] 08/929,216
[86] 国际申请 PCT/US97/16070 1997.9.11
[87] 国际公布 WO98/11114 英 1998.3.19
[85] 进入国家阶段日期 1999.3.12
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 P·D·布罗特尔斯 M·-H·温
M·J·米查尔斯塞克
T·塔卡哈施
[56] 参考文献
FR2126206A 1972.10.06
US5080287A 1992.01.14

US508287A 1992.01.14
审查员 张轶东
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郇 红 钟守期

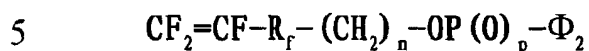
权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 含磷氟代单体
[57] 摘要

带有含磷基团的氟化乙烯基醚可用作制备带有官能部位的含氟聚合物的单体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种通式如下的化合物:



其中 n 是 1~3, p 是 0 或 1, R_f 是包含 1~20 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基, Φ 是溴、氯或 OM , M 是 H 、 NH_4 或碱金属。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 $n=1$ 。

10 3. 权利要求 2 的化合物, 其中 R_f 是 $\text{O}-(\text{CF}_2)_m$, m 是 2~4。

4. 权利要求 2 的化合物, 其中 R_f 是 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, k 是 1~5。

5. 权利要求 4 的化合物, 其中 k 是 1。

含磷氟代单体

相关申请

- 5 本申请要求 1996-09-13 提交的临时申请序列号 60/026, 023 的优先权。

发明领域

本发明属于在含氟聚合物的制造中用作单体的氟化物领域。

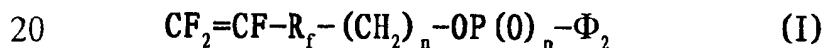
发明背景

- 10 目前, 对用于增附、固化涂层、配混/共混用界面相容剂等领域的官能化氟代单体及聚合物的需求正与日俱增。全氟弹性体中使用的诸如 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CN}$ (美国专利 4, 281, 091) 之类的已知固化部位单体, 需要高温及催化剂的存在方能完成固化。因此, 要在氟塑料中直接利用此种官能化单体, 通常使用不便, 也不实用。

- 15 因此, 含氟聚合物领域对使用方便的官能化单体的需求至今仍未得到满足。

发明概述

本发明提供如下通式的化合物:



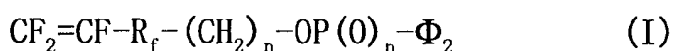
其中 n 是 1~3, p 是 0 或 1, R_f 是包含 1~20 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基, Φ 是溴、氯或 OM , M 是 H 、 NH_4 或碱金属。

- 25 还提供包含由化合物 (I) 转化的单元的聚合物。优选的聚合物包含至少一种其他氟代单体转化的单元。由 (I) 转化的单元在此类聚合物中的存在可使通常为化学惰性的含氟聚合物转化为活性的含氟聚合物, 从而提高其对其他材料的粘附力。

含磷的含氟聚合物的水分散体、在高度氟化溶剂中的溶液以及涂层是本发明的另一实施方案。

- 30 发明详述

已发现, 符合如下通式的化合物可用作制造含氟聚合物的单体,



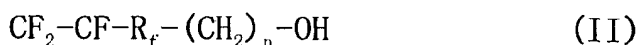
其中 n 是 1~3, p 是 0 或 1, R_f 是包含 1~20 个碳原子的直链或支链全氟烷基或全氟烷氧基, Φ 是溴、氯或 OM, M 是 H、 NH_4 或碱金属, 它的少量使用便可在含氟聚合物中引入高活性官能侧基的特性, 则尤其有用。此种含氟聚合物可用作增附、涂层、热固性树脂、接枝聚合物、可固化弹性塑料及弹性体等领域的材料。

在化合物 (I) 中, 优选 $n=1$ 。优选的 R_f 是包含 2~20 个碳原子的全氟烷氧基, 包括: $[\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$, 其中 $k=1\sim5$, 最优选 $k=1$, 以及 $\text{O}-(\text{CF}_2)_m$, 其中 $m=2\sim20$, 最优选 $m=2\sim4$ 。当 R_f 是 $(\text{CF}_2)_j$ 时, $j=2\sim12$, 优选 $j=2\sim8$ 。当 Φ 是 OM 时, 优选的 M 是 H 或 NH_4 。

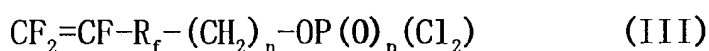
本发明的含磷化合物 (I) 表现出可人的综合性能。官能团 $-\text{OP}(\text{O})_p-\Phi_2$ 具有耐受聚合过程的足够稳定性: 当 Φ 是 OM 时, 对含水过程稳定; 当 Φ 是氯或溴时, 对非水过程稳定。然而, (I) 又具有足以提供在适度温度下实现快速交联的热活性, 甚至可不需要催化剂, 从而使之可用作例如聚合物中的交联部位。另外, (I) 的官能性还可被用来为通常为非粘附的含氟聚合物提供粘附性。在两种中任何一种的情况下, 共聚物中的官能化共聚单体单元可以在原型共聚单体的基础上有所变化, 然而必须是由原型转化而来的。

(I) 的这种不寻常的温度响应, 在实用上, 例如当用作单体结合到含氟聚合物中去时, 具有若干意义。由于具有高的热活性, (I) 用于那些制造中成形之前不暴露于高温的聚合物树脂中可能是非常有用的, 譬如用于粉料涂层, 或者用于从溶液或水分散体中沉积, 或者用于那些可采用较低温度的熔融加工技术成形并随后固化的聚合物中, 如低熔点聚合物或弹性体聚合物。

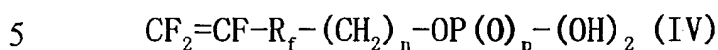
本发明的含磷化合物 (I) 可采用如下方法以高收率制备, 其中具有通式



的化合物与 $\text{P}(\text{O})_p\text{Cl}_3$ 或 $\text{P}(\text{O})_p\text{Br}_3$, 其中 n 、 p 及 R_f 的定义同上, 或者不用溶剂或者在非质子传递溶剂中进行反应, 生成氯化物或溴化物, 如



继而进行水解，生成酸



该酸可进一步与铵或碱金属的碱反应，得到对应的盐。起始化合物 (II) 是已知的，例如公开在美国专利 4,564,717 及 5,059,720 中。可使用的非质子传递溶剂包括，如四氢呋喃及二氯甲烷。优选的是，反应按纯净的方式，即在不加溶剂的介质中进行。在进行 (II) 与磷酰氯的反应以
10 以获得 (III) 的过程中，优选让磷酰氯的用量，按摩尔计，相对于 (II) 的用量为过量。磷酰氯的大量过量，如 2 倍或 5 倍，是可以而且优选采用的，然而不是必须的。该反应可在大气压及基本无水条件下进行。提高温度可加速反应，反应温度在 50℃ ~ 150℃ 是合意的，而又以 90℃ ~
15 130℃ 的温度为优选。少量无水金属盐在反应物料中的存在是有利的，然而并不要求。多余的磷酰氯可借助常压蒸馏予以回收，随后，沸点较高的产物 (III) 可通过减压蒸馏来回收。

溴化物或氯化物产物 (III) 的水解以获得酸 (IV)，可通过让 (III) 与水接触一段足以完成水解反应的时间而简单地实现。希望对水解混合物
20 进行搅拌以促进 (III) 与水的良好接触。水解反应可在常温下简便地实施，或者通过适度的加热予以加速。水解反应完成之后，水解过程中产生的 HCl，连同可能的残留水，可在加热及抽真空的条件下予以驱除。

本发明的聚合物包含由本发明的含磷单体 (I) 转化而来的单元。本发明的优选聚合物包含由至少一种其他氟化单体转化的单元，虽然此种
25 聚合物也可以含有由无氟单体转化的单元。可使用的氟化单体包括：包含 2 ~ 10 个碳原子的氟代烯烃、氟化间二氧杂环戊烯，以及如通式 $\text{CY}_2=\text{CYOR}$ 或 $\text{CY}_2=\text{CYOR}'\text{OR}$ 的氟化乙烯基醚，其中 Y 是 H 或 F，-R 及 -R'-各自独立地是包含 1 ~ 8 个碳原子的全氟化或部分氟化烷基及亚烷基。优选的 -R 基团包含 1 ~ 4 个碳原子且优选为全氟化的。优选的 -R'-基团
30 包含 2 ~ 4 个碳原子且优选为全氟化的。优选的氟代烯烃包含 2 ~ 6 个碳原子，包括 TFE(四氟乙烯)、HFP(六氟乙烯)、CTFE(三氟氯乙烯)、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯及全氟丁基乙烯。优选的环

状氟化单体包括全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯(PDD)及全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环(PMD)。优选的含氟聚合物包括四氟乙烯(TFE)聚合物系列。优选的 TFE 聚合物包括全氟聚合物,尤其是 TFE 与一种或多种包含 3~8 个碳原子的全氟烯烃的共聚物,特别是六氟丙烯(HFP),以及与含 1~5 个碳原子,尤其是 1~3 个碳原子的烷基基团的全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。优选的含氟聚合物还包括乙烯与 TFE 或三氟氯乙烯的可熔融加工共聚物,该共聚物还可包含最多 10 mol % 一种或多种附加的单体。

可与本发明的含磷单体及至少一种其他氟化单体一起使用的可共聚无氟单体包括:如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、乙酸乙烯酯以及诸如甲基乙烯基醚之类的乙烯基醚。

此类含氟聚合物可以是玻璃状的、塑性的或弹性体状的。它们可以是无定形或部分结晶的,可熔融加工或不可熔融加工的。可熔融加工的含氟聚合物树脂,即通常熔体粘度,按惯用的测定方法,最高为约 1×10^5 Pa. s 者,一般被认为是可挤出或可注塑的。本发明的含氟聚合物通常在 $15^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 为固体,且可以具有任何适合预期用途的分子量(MW)。一般而言,重均 MW 至少是 50,000,并上可直至高得多的数值,譬如可高达 1,000,000,甚至更高。

就包含(I)及至少一种其他氟化单体的本发明含氟聚合物而言,由化合物(I)转化的单体通常为本发明聚合物的少量成分。一般而言,(I)的含量,以聚合物中全部单体单元为基准,在 0.02~10 mol %。优选的是,(I)的含量在 0.02~5 mol %,最优选在 0.02~3 mol %。

由其他单体转化的单元,不论是氟化的还是无氟的,其种类和在聚合物中的比例可在宽范围内变化,具体依所要得到的物理、化学或电性能而定。譬如,本发明的聚合物可以是塑性的或弹性体的,正如技术上所了解的,取决于构成聚合物组成中主要部分的那些单体所转化而成的单元的种类和比例。

本发明的聚合物可按照任何已知制造含氟聚合物的方法来制备。这些方法可在例如含水或非水介质中进行,或者在混合介质中,即按混杂的方法实施,这些均属技术上众所周知的。正如同样在技术上熟知的,也可以采用分散或悬浮法,而且,过程还可按间歇、半间歇或连续的方式进行。

那些 Φ 是 OM (M=H、 NH_4 或碱金属)的含磷化合物(I), 具有表面活性剂的性质。因此, 当包含由(I)转化的单元的聚合物是通过水分散聚合来制备时, 化合物(I)可起到单体表面活性剂的作用, 即除了结合到聚合物中去之外还起到稳定分散体的作用。于是, 聚合体系中使用其他分散剂的用量便可减少或根本不用, 具体依使用了多少含磷单体表面活性剂(I)而定。针对这种效应而言, 优选 M=H 或 NH_4 。

(I)的卤化物实例, 即 $\Phi=\text{Br}$ 或 Cl , 可用于非水聚合, 结果生成带有磷卤化物侧基的聚合物。替代地, 也可以在水相聚合中使用卤化物单体并得到带有含酸侧基的聚合物, 也就是在聚合过程中发生了水解, 例如 $-\text{OP}(\text{O})_p\text{Cl}_2$ 水解为 $-\text{OP}(\text{O})_p(\text{OH})_2$ 。

本发明的含磷聚合物可以以分散体形式供使用。当采用分散聚合法生产时, 原封聚合(不经进一步加工的)分散体可以按从反应器中排出的形式使用, 如果它具备满足预期目的所要求的稳定性和/或润湿特性的话。替代地, 该原分散体也可以通过添加表面活性剂予以调节, 或者利用该技术领域中熟知的技术进行浓缩和稳定化。分散体的浓度可在宽范围内变化, 譬如以聚合物固体与含水介质的重量之和为基准, 从约 10% (重量)固体, 即当直接由聚合反应获得时, 直至经浓缩后的约 70% (重量)固体。水分散体形式的本发明含磷聚合物是本发明的另一种实施方案。

替代地, 可采用该技术领域中已知的传统技术(例如见美国专利 5, 266, 639)从含水聚合介质中回收本发明的含磷氟聚合物。例如, 可采用通过剧烈搅拌的凝聚, 任选地还可添加电解质, 或者通过冻熔实现凝聚, 继而从液相中分离出湿固体, 然后进行干燥。

正如本领域技术人员所了解的, 本发明的含氟聚合物颗粒有多种使用方式。例如, 颗粒或颗粒凝聚体可撒在或粉涂到预定的部位, 可以以分散体或淤浆的形式施涂到表面上, 可作为粘结剂或其他目的与其他粉末或液体混合, 或者可利用诸如静电喷雾或流化床涂布之类的几种粉末涂布技术之一, 分布到表面上。

本发明的含磷氟聚合物可以制成在高度氟化溶剂中的溶液形式。此类溶剂的例子, 譬如公开在 Tuminello 和 Cavanaugh 的美国专利 5, 328, 946 及 Morgan 等人的美国专利 5, 397, 829 中。其他可使用的溶剂包括氟化三烷基胺, 如全氟(二丁基甲基)胺及全氟(三戊基)胺。低熔

点聚合物比高熔点聚合物容易溶解，而无定形聚合物则更容易溶解。本发明的含磷氟聚合物在高度氟化溶剂中的溶液是本发明的另一个方面。优选全氟化合物作为溶剂，然而，按与碳原子键合的总原子数计，包含约 12.5% (原子) 氢和/或约 37.5% (原子) 氟的氟化物也可使用。一般地，全部与碳原子键合的原子中应至少有 50% 是氟原子。本发明溶液中的聚合物浓度，以聚合物与溶剂重量之和为基准，至少是 0.1% (重量)，可高达 10% (重量) 或更高，甚至 20% (重量) ~ 30% (重量)，具体依聚合物在溶剂中的溶解度而定。鉴于溶液粘度随聚合物浓度的增加而升高，故对许多目的而言优选使用较低的浓度，如 0.5 ~ 5% (重量)。

10 本发明的含磷聚合物分散体及溶液可按照已知适用于此种体系的任何一种技术来使用，包括流延、蘸涂、涂布及喷涂，所得到的最终效果乃是用此前已有的全氟聚合物所无法达到的，或者即使能够达到，其采用的方式也没有如此便捷。这些效果包括采用聚合物分散体及溶液所达到的任何一种效果，例如涂布、囊封和浸渍。大致地说，将分散体或溶液以湿态沉积上去，沉积物经过干燥，干燥的树脂进行热熔结或热压固。

15 本发明的含磷氟化物分散体及溶液可用来在一系列底层材料上形成涂层，这些材料包括：金属、半导体、玻璃、陶瓷、耐火材料、介电材料、碳或石墨、木材，以及天然及合成聚合物，包括塑料及弹性体。底层材料可以有多种外形，包括：薄膜或纸、箔材、片材、块料、标牌 (coupon)、晶片、金属丝、纤维、长丝、圆柱体、球体以及其他几何形状，乃至实际上不胜枚举的各种不规则形状。此类涂层可用于要求抗反射、耐化学侵蚀、可剥离、润滑、抗沾污、除冰、低介电常数或降低表面能等特性的制品。涂层可采用本领域中已知的方法施涂，包括蘸涂、喷涂及涂布。对于尺寸合适的平面底层物，可采用旋转涂布。多孔底层物，包括由诸如聚四氟乙烯之类的含氟聚合物制成的，也可采用涂布或浸渍。这些包括，例如丝网、泡沫体、微孔膜以及织造及非织造布。

25 本发明的含磷聚合物涂层可以是底层物上的单独涂层，或者是多层涂层的组成部分。例如，本发明的含磷氟聚合物涂层可用作多层含氟聚合物涂层体系中的第一道或底漆、中间层或最终(面)涂层。多层体系的一层或多层可包含除本发明聚合物之外的含氟聚合物树脂，且可以是分散体或粉末涂层。本发明的涂层包括相继涂布的数道分散体或溶液所形成的涂层，旨在使涂层厚度增加到满意数值。

本发明的涂层可由本发明的含磷氟聚合物单独构成，或者由该含磷聚合物与少量其他材料掺混组成，后者可以是可溶于水或溶剂中的，或者是分散在该涂层分散体或溶液中的。该少量材料的用量，以含磷氟聚合物与添加剂的重量之和为基准，可占到最多 10%(重量)，或 20% 或 25 % (重量)。

本发明的涂层可包含本发明的含磷氟聚合物以及与之掺混的不含由化合物(I)转化的单元的其他含氟聚合物。其他含氟聚合物可以是非官能化的，就是说，连其他官能单体也不含。此种含氟聚合物可以是如上面所描述的本发明含氟聚合物，只不过不含该含磷单体而已。优选的此种含氟聚合物包括 TFE 聚合物系列，其中包括 TFE 均聚物及 TFE 与一种或多种包含 3~8 个碳原子的全氟烯烃的共聚物，尤其是与六氟丙烯(HFP)的，以及与含 1~5 个碳原子，尤其是 1~3 个碳原子的烷基基团的全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物。当其他含氟聚合物与本发明的含磷聚合物掺混使用时，该其他含氟聚合物的含量可占主要部分，包括大致相当于，甚至大大超过本发明聚合物的含量。譬如，其他含氟聚合物的含量可数倍于，例如 3, 6, 9 或 10 倍以上于含磷氟聚合物的含量。也就是说，譬如其他含氟聚合物的含量，对每重量份含磷聚合物而言，最多为 20 重量份，优选最多为 15 重量份，最优选最多为 10 重量份。如此大量的其他含氟聚合物可起到改变涂层性质的作用，如改变涂层的摩擦系数或改变机械性能。当其他含氟聚合物以如此大的数量存在时，该含磷氟聚合物则起粘结剂的作用。也就是说，即使用如此少量的比例，该含磷氟聚合物也能起到将其他含氟聚合物，包括非官能化含氟聚合物，粘附到不相似的材料上。存在的其他含氟聚合物可以与含磷氟聚合物相类似，只是不含由化合物(I)转化的单元而已，或者可全然不同。区别例如可在于组成，即在于所存在的单体种类和/或其比例，在于分子量(或熔体粘度)，在于上述因素的某种组合等等。举个例子，含磷氟聚合物可以是可熔融加工的 TFE 共聚物，而其他含氟聚合物可以是含有相同非官能化共聚单体但含量不同，因而熔体粘度有所不同的可熔融加工 TFE 共聚物。作为另一个例子，含磷氟聚合物可以是无定形共聚物，而其他含氟聚合物可以是不可熔融加工的 TFE 均聚物。

本领域技术人员懂得，为制备包含含磷氟聚合物及其他含氟聚合物的涂层，有许多将材料组合在一起的方式，包括粉末共混、分散体共混、

微粉末在分散体或溶液中的悬浮体等等。在另一种实施方案中，本发明提供含氟聚合物共混组合物，包含具有由化合物(I)转化的单元的含氟聚合物以及不具有由化合物(I)转化的单元的其他含氟聚合物。用作本发明共混组合物的成分的含氟聚合物粉末，其通常的平均粒度在 1 ~ 100 μm ，更经常在 5 ~ 50 μm 范围。

各种特定的涂层制品属于本发明的范围之内。

涂层制品包括煮器及煎锅、烘箱衬里等。

涂层制品包括阀门、金属丝、金属箔、鞋子模具、铲雪锹及犁、船底、溜槽、运输带、模头、工具、工业容器、模具、带衬的反应容器、汽车仪表板、热交换器、管材等。

涂层制品包括 o-形环、垫圈、密封件、嵌缝胶条、挡风玻璃雨刷以及汽车玻璃与门的密封件、复印机及激光打印机的橡胶辊，包括复印机的熔凝器及压辊、橡胶皮带等。

涂层制品包括淋浴门、烘箱及微波炉玻璃、镜头、头顶灯、镜子、汽车挡风玻璃、诸如用于电视机及计算机显示器的阴极射线管、实验室玻璃器皿、药水瓶。

涂层制品包括诸如液晶显示器及发光二极管之类的平板显示器、复印机及激光打印机用的光导辊、电子器件，其中涂层为层间介电层、掩模等。

涂层制品包括塑像、建筑面板及建筑材料等。

实施例

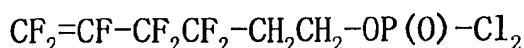
熔融温度 (T_m) 及玻璃化转变温度 (T_g)，按照差示扫描量热法 (DSC) 采用杜邦热分析仪进行测定。按照习惯做法，部分结晶聚合物的 T_m ，取熔融吸热曲线的峰值；非结晶聚合物的 T_g ，取 DSC 曲线的斜率转折点。

聚合物组成，按照高温 ^{19}F NMR (核磁共振法)，采用 GE 核磁共振仪进行测定。测定温度取为样品处于熔融状态的温度，即：对部分结晶的样品，取高于 T_m ；非结晶样品，取高于 T_g 。

单体组成的测定采用质子及 ^{19}F 核磁共振法、红外光谱法 (IR) 以及气相色谱法 (GC)。

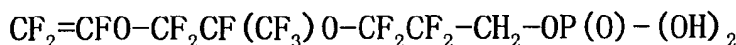
实例 1

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OP}(\text{O})-\text{Cl}_2$
以及



- 在预干燥的烧瓶中加入:9,9-二氢-9-羟基-全氟(3,6-二氧杂-5-甲基-1-壬烯)(EVE-OH, 美国专利 5,059,720)(257 g, 0.652 mol)、磷酸氯(500 g, 3.257 mol)及无水氯化钙(3.6 g, 0.0324 mol)。该反应混合物在 110℃ 加热 6~8 h 或直至 EVE-OH 原料耗尽。多余的磷酸氯利用常压蒸馏(沸点 105℃~108℃)予以回收。随后,剩余的液体在减压下蒸馏,结果得到 9-磷酸氯-9,9-二氢-全氟(3,6-二氧杂-5-甲基-1-壬烯)(EVE-P-氯化物,参见上式)产物,呈透明、无色的液体,5 mmHg 下的沸点为 85℃~90℃(或 2 mmHg 下,67℃~72℃)。收率:200 g(60%)。
- 当在上述程序中使用 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OH}$ (实例 2,美国专利 4,564,717)作为 EVE-OH 的替代物时,所获得的含磷化合物(I)则为 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OP}(\text{O})-\text{Cl}_2$ 。

实例 2



- 以及



- 在圆底烧瓶中加入 700 g(1.37 mol)EVE-P-氯化物(实例 1),然后缓慢加入水(49.4 g, 2.75 mol)。待全部水加入之后,反应混合物在常温下剧烈搅拌过夜。随后,产物被置于 60℃、高真空下以驱除可能残留的水分,结果得到 9-磷酸-9,9-二氢-全氟(3,6-二氧杂-5-甲基-1-壬烯)(EVE-P, 参见上式)产物,呈透明、粘稠的液体(640 g, 98.6% 收率)。

- 在上述程序中使用 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OP}(\text{O})-\text{Cl}_2$ 作为 EVE-P-氯化物的替代物时,所获得的含磷化合物(I)则为磷酸化合物 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OP}(\text{O})-(\text{OH})_2$ 。

- 实例 3

EVE-P 与 TFE 的共聚

- 在 400 mL 不锈钢摇动器试管(tubule)中加入:去离子水(280 mL)、全氟壬酸铵表面活性剂(C-9, 2.0 g)、磷酸二钠(2.0 g)、EVE-P(4.0 g, 实例 2)以及过硫酸铵(APS, 0.6 g)。将试管密封,冷-抽真空,然后,将 TFE(45 g, 0.45 mol)转移到试管中。将试管密封,并在 70℃ 下加热 4 h。冷却之后,所获得的聚合物胶乳以稀硝酸凝聚。过滤收集生成的聚合物,然后,用温水充分洗涤。在 100℃ 真空烘箱(150 mmHg)中干燥

过夜之后, 得到白色聚合物粉末(44.0 克)。该聚合物按 DSC 测定显示出: T_m , 344.6℃(第一次加热曲线)和 T_m , 329.2℃(第二次加热曲线)。该聚合物的体积摩尔组成, 按聚合物熔融状态 ^{19}F 核磁共振测定, 为 TFE/EVE-P=99.1/0.9。

5 实例 4

EVE-P 与 TFE 的共聚

基本上重复实例 3 的程序, 不同的是: C-9 的用量为 1.5 g, EVE-P 的用量为 8.0g。干燥后, 获得 42.0 g 白色聚合物粉末。该共聚物按照 DSC 测定显示出: T_m , 343.2℃(第一次加热)和 T_m , 331.8℃(第二次加
10 热)。该聚合物的体积摩尔组成, 按聚合物熔融状态的 ^{19}F 核磁共振测定为: TFE/EVE-P=98.0/2.0。

实例 5

EVE-P 与 TFE 及 PPVE 的共聚

基本上重复实例 4 的程序, 不同的是, 在摇荡器试管中加入 5.0 g
15 PPVE。干燥后聚合物重量为 47.5 g。共聚物按照 DSC 测定显示出宽熔融吸热曲线, 其中 T_m 为 311.0℃(第二次加热), 融化热很低。该聚合物的体积摩尔组成, 按聚合物熔融状态(350℃)的 ^{19}F 核磁共振测定为: TFE/PPVE/EVE-P=93.64/2.94/3.42。

实例 6

20 TFE/PEVE 共聚物与 EVE-P 在热压釜中

在装有桨叶搅拌器的 1 加仑(3.8 升)卧式热压釜中, 2100 mL 去离子水, 通过抽真空并以氦气吹扫, 进行脱气。在真空下加入 25 g 20% (重量)全氟辛酸铵(C-8)、17 mL 全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)以及 1 g 乙烷。温度升至 80℃, 并通过加入 TFE 使压力升至 300 psig(磅/平方英寸,
25 表)(2.17 MPa)。加入初始量的引发剂: 60 mL 2 g/L 的 APS 水溶液。根据出现 5 psi(0.03 MPa)的压力降确定反应已开始, 于是, 开始加入 TFE 与 PEVE 按 TFE:PEVE=97.1:2.9 重量比的混合物, 以使压力维持在 300 psig。同时, 开始加入 0.5 mL/min 的同一引发剂溶液。当反应开始后已加入了 600 g TFE/PEVE 混合物的时刻, 加入 10 mL EVE-P 在 300 mL
30 去离子水中的溶液。当自反应开始后已加入了 650 g TFE/PEVE 混合物的时刻, 停止所有进料并让压力降低到 150 psig(1.1 MPa)。反应器放空并冷却, 然后收集产物分散体。该分散体的固体含量为 22.2% (重量)。

取等分分散体试样，置于冷冻机中并让其冷冻过夜。熔融之后，所获得的悬浮体通过瓷漏斗上的 Whatman 541 纸过滤，并以去离子水洗涤 3 遍。然后，固体在 100℃ 干燥过夜。按 DSC 测定的熔点为 313℃。按照富立叶变换红外 (FTIR) 光谱 (预先用 ^{19}F NMR 标定过) 测定，产物共聚物树脂含有 1.97% (重量) PEVE 和 0.23% (重量) EVE-P。采用 1060 g 重量，在 372℃ 测定的熔体流动速率为 12 g/10 min。

取一份粉末固体，悬浮在异丙醇中，形成稀薄淤浆 (5 g 在 15 mL 醇中)。用 # 24 金属丝缠绕的棒 (R.D. Specialties 公司) 将淤浆涂布到铝片上并让醇风干。测得的平均涂布密度为约 2.2 mg/cm²。经化学改性以提高纯度并改善热稳定性的 TFE/PPVE 共聚物树脂粒料 (Teflon® PFA 含氟聚合物树脂，等级 440 HP，杜邦公司) 撒在该涂层上，形成 0.010 英寸 (0.25 mm) 厚 x 6 英寸 (15.2 cm) 见方，中间有 4 英寸 (10.2 cm) 见方空白的雕镂，然后，在该构造上放上另一片铝片。该夹层构造在 350℃ 接受 8 min 周期 (3 min 压扁接触，2 min 使柱塞力升高到 5000 磅 (2273 kg)，3 min 保持在 5000 磅) 的模压处理，从压机上取下并置于冰水中骤冷。在该构造的 440 HP 一侧的铝片很容易从树脂表面剥离。粉末处理过的一侧则依然保持与铝片粘合。在粘合侧切割下 1 英寸 (2.54 cm) 宽的一条，并放在 Instron 拉伸试验机上进行剥离试验。测得的平均剥离强度为 1.5 磅/英寸 (270 g/cm)，这表明本发明的聚合物具有提高的粘附力。

实例 7 及对比例 A

TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物

在实例 6 中使用的热压釜中，加入 2200 mL 去离子水并如同前面那样通过抽真空和吹入氮气予以脱气。在反应器内没有压力的情况下加入 5 g C-9 和 15 mL EVE-P。温度升至 90℃，并通过加入 27.2% (重量) TFE、51% (重量) 全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE) 以及 21.8% (重量) PEVE 的混合物使压力升至 400 psig (2.86 MPa)。作为初始加入量，加入 30 mL 6.0 g/L APS 在水中的溶液。根据出现 10 psi (0.07 MPa) 的压力降确定反应已开始后，以 3.25 mL/min 的速率加入同样的引发剂溶液，同时加入组成 TFE/PMVE/PEVE=62/23/15 (重量) 的单体混合物，以将压力维持在 400 psig。当反应开始后已加入了约 600 g 单体的时刻，停止所有进料。当压力降低到 250 psig (1.83 MPa) 时，反应器放空，然后收集产物分散

体。该分散体的固体含量为 24.3% (重量)。通过加入约 40 mL 70% 硝酸溶液并剧烈搅拌混合并以平纹滤布过滤, 分离出聚合物。湿树脂在剧烈搅拌下以去离子水清洗 3 遍, 然后在 80℃、真空下干燥。产物树脂按¹⁹F NMR 测定含有 54.0% (重量) TFE、30.4% (重量) PMVE 以及总共 15.6% (重量) 的 PEVE 和 EVE-P。共聚物中 EVE-P 的含量不足 1% (重量)。用 DSC 未测出结晶熔点。按 SEC(尺寸排阻色谱)-粘度测量法, 重均分子量为 205,000。

按照基本上相同的程序制备了 TFE/PMVE/PEVE 共聚物(对比例 A), 不同的是, 未加入 EVE-P, APS 引发剂溶液浓度为 1.5 g/L, 反应开始后引发剂溶液的压入速率为 2 mL/min。原分散体固体含量为 22.3% (重量)。产物树脂的组成按¹⁹F NMR 测定为: TFE/PMVE/PEVE=56.3/29.9/13.8(重量)。用 DSC 未测出结晶熔点。按 SEC(尺寸排阻色谱)粘度测量法, 重均分子量为 279,000。

实例 8

15 对橡胶的粘附

制备了以聚合物与溶剂重量之和为基准, 5% (重量) 实例 7 的 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物在 Fluorinert® FC-40(3M 公司)(主要含有全氟(二丁基甲基)胺)中的溶液。混炼并硫化的硅橡胶(Mid-Atlantic Rubber 公司, Raleigh, NC)条状样品(2 cm x 8 cm)在该溶液中蘸涂并在 100℃ 下干燥 30 min, 结果在橡胶底层物上留下约 4~5 μm 厚的光亮涂层。以静滴法测定十六烷在样品表面的接触角对样品的表面能做了分析。迎角为 64°, 表明是全氟聚合物表面。随后, 样品采用 Scotch® 牌 898 胶粘带按照 ASTM D-3359 进行拉离试验, 只是涂层上未做交叉划格, 也未用沸水试验。涂层没有被胶粘带拉离。反复用棉拭子尖磨擦也未能将涂层擦掉, 这表明涂层非常牢固。当以对比例 A 的 TFE/PMVE/PEVE 共聚物重复该程序时, 涂层的大部分被胶粘带拉离或者经棉拭子磨擦而被擦去。

上述程序, 采用混炼并硫化的丁腈橡胶、乙烯/丙烯/丁二烯胶(Nordel® 烃类橡胶, 等级 1320, 杜邦陶氏弹性体公司)及含氟弹性体(Viton® A, 杜邦陶氏弹性体公司)条形试样作为 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物涂层的底层物, 重复进行。在这些橡胶底层物上的全部涂层均牢固, 正如按上述的胶粘带和棉拭子试验所证实的。

又采用从反应器收集到的水分散体形式的 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物树脂, 在硅橡胶条上形成涂层。得到了类似的结果, 表明将本发明水分散体涂布在底层物上形成涂层的可行性。

9.5 x 4 x 0.25 英寸 (24.1 x 10.2 x 0.6 cm) 的一片红色硅橡胶, 以 2-丙醇清洁, 然后采用刮刀涂布上 5% TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物在 FC-40 中的溶液。涂层经风干。取第二片硅橡胶, 按类似的方法清洁并风干。按照 ASTM D-1894 采用 257 g 试验滑板, 测定了这 2 片试样的动摩擦系数 (COF)。涂层试样的 COF 是 1.09, 而不带涂层的试样的 COF 则为 3.21。

10 实例 9

对铜的粘附

制备了以聚合物与溶剂重量之和为基准, 2% (重量) 实例 7 的 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物在 FC-40 中的溶液。裁切正方形 (3 cm x 3 cm) 铜箔 (Alfa, 0.254 mm 厚, 金属名义含量 99.9%), 并以二氯甲烷清洁。然后, 在方形试样上旋转涂布 (500 rpm) 上述溶液, 并在 100℃ 干燥 30 min, 结果在铜底层物上形成暗红/橙色光洁面层, 涂层厚度为约 1.0~1.4 μm。按静滴法测定, 对十六烷的迎角为 62°。然后, 试样接受如同实例 8 中那样的胶粘带拉离试验, 不同的是, 在涂层上做 X 形划痕, 而不是交叉划格。刚制备好时, 涂层未受胶粘带拉离的影响。试样在沸水中放置 15 min 并任其冷却之后, 重复进行胶粘带试验, 涂层依然不变。当采用对比例 A 的 TFE/PMVE/PEVE 共聚物重复上述程序时, 涂层在暴露于沸水之前, 不受胶粘带拉离的影响。试样经过在沸水中浸泡之后, 约有 25% 的涂层表面被胶粘带拉离。

实例 10

25 对不锈钢的粘附

3 cm 见方的不锈钢标牌 (coupon) 蘸涂上 5% (重量) 实例 8 所述 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物溶液, 然后, 涂层在 100℃ 干燥 30 min。涂层厚度约 0.8 μm。冷却后, 对涂层进行如实例 9 中所述接触角和胶粘带试验。测得的接触迎角为 70°。涂层未受胶粘带拉离试验的影响, 不论刚制备好时, 还是经沸水浸泡之后均如此。当用对比例 A 的 TFE/PMVE/PEVE 共聚物溶液重复上述程序时, 涂层被胶粘带从整个表面上拉离, 未做沸水暴露试验。

实例 11
对镍的粘附

3 cm 见方的金属镍标牌 (Alfa, 0.787 mm 厚, 金属名义含量 99.5 %) 基本上按照实例 9 所述进行旋转涂布, 结果在镍底层物上形成约 1.5 μm 厚 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 涂层。冷却后, 对涂层进行如实例 9 中所述接触角和胶粘带试验。测得的前进接触角为 71°。涂层未受胶粘带拉离试验的影响, 不论刚制备好时, 还是经沸水浸泡之后均如此。当用对比例 A 的 TFE/PMVE/PEVE 共聚物溶液重复上述程序时, 涂层被胶粘带从整个表面上拉离, 未做沸水暴露试验。

实例 12
含其他含氟聚合物涂层的 COF

4 片 9.5 x 4 x 0.25 英寸红色硅橡胶, 采用刮刀涂布涂以 3% 或 5 % TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物 (P-聚合物) 在 FC-40 中的溶液, 其中还包含聚四氟乙烯 (PTFE) 粉末 (Zonyl® 氟代添加剂, 等级 MP 1400, 杜邦), 各成分的含量如表 1 所示。涂层经风干, 然后按照实例 8 中所示的那样进行 COF 测定。表 1 表明, 包含含量递增的其他含氟聚合物 (PTFE) 的 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 涂层表现出递减的 COF。

表 1. 实例 12 的组成及结果

P-聚合物:PTFE (重量)	COF
10:2	0.921
10:3	0.536
10:4	0.438
无涂层	2.23

实例 13
分散体共混物对硅橡胶的粘附

通过将大致如实例 7 中所述制备的 P-聚合物分散体 (21% (重量固体)) 与 TFE/HFP 共聚物 (FEP) 分散体配制物 (46% (重量) FEP, Teflon® FEP, 工业涂布级 856-200, 杜邦) 共混制备的 2 种水分散体, A 和 B, 各自的配方如表 2 中所示, 喷涂在 3 x 0.75 x 0.125 英寸 (7.6 x 1.9 x 0.3 cm) 清洁过的硅橡胶条上, 并在 280℃ 下固化 10 min. 喷涂 (湿) 厚度为约 0.5 密耳 (0.013 mm)。冷却后, 涂层显示出细腻的外观和良好的

表面滑润性，且该涂层未被胶粘带拉离或手指用力磨擦抹掉。作为对比，配制了第3种类似，只是不加 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物分散体的分散体。将该配制物按类似的方法喷涂到硅橡胶条上并加热。所获得的涂层表现出良好的牢度，然而对硅橡胶底层物的粘附力很差，因为，涂层可以用手指磨擦掉。这说明，当其他含氟聚合物作为多数成分存在时，本发明的含磷氟聚合物可有效地使该其他含氟聚合物(非官能化的)粘附到硅橡胶上。

表 2. 分散体共混物配方

配方(重量)		
成分	A	B
FEP	22.99	27.06
P-聚合物	10.50	8.65
液体	66.51	64.29

实例 14

分散体/粉末共混物对硅橡胶的粘附

准备了如表3中所示的2种水分散体，C和D，含有比例分别为约2:1:2和1:2:1(重量)的FEP分散体颗粒、TFE/PMVE/PEVE/EVE-P共聚物(P-聚合物)分散颗粒以及FEP粉末。它们是通过将实例13中所使用的P-聚合物分散体及FEP分散体，与由商品粉末(Teflon® FEP含氟聚合物树脂，等级TE-9050，杜邦)经研磨至平均粒度约15 μm后得到的FEP粉末相共混制成的。将配制物喷涂到清洁过的具有硅橡胶表面的压辊(22 cm长，直径2cm)上。涂布的辊筒在280℃固化20 min，然后冷却。所得到的涂层具有微橙色表皮外观和良好的滑润性。该涂层具有良好的粘附性并且非常牢固，因此，用手指或棉拭子反复磨擦或以胶粘带拉离均未除掉。

表 3. 分散体/粉末共混物配方

配方(重量)		
成分	C	D
FEP(分散体)	18.40	8.16
P-聚合物	8.82	15.61
FEP粉末	18.00	7.96

液体

54.78

68.27

实例 15

多涂层体系在硅酮复印机辊筒上的粘附

如实例 14 中所描述的硅酮压辊上，喷涂大致如实例 7 中那样制备的 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物水分散体 (21 % 固体) 的薄涂层。喷涂厚度 (湿) 为约 0.3 密耳 (0.0076 mm)。涂层在 150℃ 干燥 5 min，然后在 20℃ 干燥 10 min。再在辊筒上，以 PTFE 和 TFE/PPVE 共聚物在水中的共分散体 (20 % (重量) 含氟聚合物固体) 施涂面涂层，并采用红外辐射予以固化，最高表面温度控制在 750°F (399℃)。冷却后，涂布的辊筒具有细腻的外观和良好的滑润性。该涂层具有良好的粘附力并且非常牢固，因此，用手指或金属钥匙反复磨擦均未能除掉。本实例显示，本发明的含磷聚合物的水分散体可用作含氟聚合物的底漆。

实例 16

共混组合物对硅酮复印机辊筒的粘附

按照表 4 配制了 2 种配制物，E 和 F，由 FEP 粉末分散在 TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物 (P-聚合物) 在 Fluorinert® FC-75 (3M) 中的溶液中构成。P-聚合物是大致按实例 7 所述制备的，而 FEP 粉末则与实例 14 中所使用的一样。粉末被很好地分散到溶液中，然后，混合物被刷涂到如实例 4 中所描述的洁净硅橡胶压辊上。涂布的辊筒在 300℃ 干燥 30 min，然后冷却。所获得的涂层具有微橙色表皮外观、良好的滑润性和良好的牢度。尝试以胶粘带对涂层反复进行 10 次拉离，也未能拉脱。该结果表明，可以在涂层中使用包含相对于含磷聚合物含量为大量的其他含氟聚合物的掺混组合物。

表 4 分散体/粉末共混物配方

配方 (重量)

成分	E	F
P-聚合物	1.98	1.69
FEP 粉末	0.99	15.25
FC-75	97.03	83.05

实例 17

多层体系对硅酮复印机辊筒的粘附

如实例 14 中所描述的硅橡胶压辊, 以 2 % TFE/PMVE/PEVE/EVE-P 共聚物(制备方法大致如实例 7 中那样)在 FC-75 中的溶液进行刷涂, 然后风干。在该涂布的辊筒上喷涂 FEP 粉末(杜邦, 等级 532-8000)的面涂层, 所得到的辊筒在 300℃ 固化 30 min。冷却后, 涂层辊筒具有细腻的外观和良好的滑润性。尝试以胶粘带对涂层反复进行 10 次拉离, 也未能拉脱。涂层具有良好的牢度, 用一付金属镊子难以刮伤。当用镊子试图除掉涂层时, 却观察到硅橡胶的损坏, 这说明, 采用本发明的含磷氟聚合物到达了高粘附力。

实例 18

TFE/HFP/VF 共聚物与 EVE-P 在热压釜中

在装有桨叶搅拌器的 2 加仑(7.4 升)卧式热压釜中, 加入 4300 mL 去离子水及 50 g 20% (重量)C-8 溶液, 然后如上面那样通过抽真空并以氮气吹扫, 进行脱气。继而, 热压釜交替地以 TFE 充压(10 ~ 20 psig, 0.17 ~ 0.24 MPa), 然后抽真空, 反复 3 遍。温度升高到 90℃ 之后, 在搅拌器以 80 rpm 转动的情况下, 通过加入 TFE、HFP 及氟乙烯(VF)按组成 TFE/HFP/VF=50/44/6(重量)的混合物(453 g), 使压力上升到 450 psig(3.21 MPa)。随后, 加入 2.0 g/L APS 水溶液, 先以 25mL/min 的速率注入 5 min, 此后的整批操作期间则维持 1 mL/min 的速率。根据压力降达 10 psi(0.07 MPa)判定反应已开始之后, 加入组成 TFE/HFP/VE=65/10/25(重量)的单体混合物, 以使压力维持在 450±5 psig。自开始算起已加入 800 g 单体混合物之后, 以 10 mL/min 的速率加入 15 mL EVE-P 在 50 mL C₅H₂F₁₀ 中的溶液, 持续 5 min(总共 50 mL)。自开始加入 APS 算起 90 min 内加入了 1000 g 单体之后, 停止所有的进料, 反应器放空, 收集到 5690 g 乳白色产物分散体。分散体的固体含量为 17.1% (重量)。通过冻熔处理并以平纹滤布过滤, 分离出聚合物。湿树脂在剧烈搅拌下以去离子水清洗 3 遍, 然后在 80℃、真空下干燥。产物树脂, 按 ¹⁹F NMR 测定, 含有 64.9% (重量)TFE、11.7% (重量)HFP 及 23.4% (重量)VF, 同时, EVE-P 的存在则由激光烧蚀诱导耦合的质谱法鉴定。共聚物的结晶熔点为 169℃, 融化热, 11.4 J/g。

实例 19

无定形 TFE/HFP/VF/EVE-P 共聚物

基本上按照实例 18 的程序,不同的是,在 TFE 充压/抽真空程序之后,预先加入 EVE-P 溶液,该预加的单体混合物是 TFE/HFP/VF=9/88/3(重量)(924 g),补加的单体混合物是 TFE/HFP/VF=30/46/24(重量)。自开始加入 APS 算起,加入 1000 g 单体的时间是 174 min。生成的分散体(5775 g)为澄清、带有浅蓝色色调,含有 19.2%(重量)固体。共聚物的组成,按 ^{19}F NMR 测定为:TFE/HFP/VF=29.0/48.8/22.2(重量),同时,EVE-P 的存在则由激光烧蚀诱导耦合的质谱法鉴定。该树脂为无定形的,按 DSC 分析指出,玻璃化转变温度为 5~11℃,按 DSC 分析不存在结晶熔点。

实例 20

10 TFE/HFP/CTFE/EVE-P 共聚物

基本上按照实例 19 的程序,不同的是,水的加入量是 4400 mL, EVE-P 的加入量是 45 g,该 EVE-P 是通过先溶解在 45 g $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_{10}$ 中,然后,形成的溶液加入到 2000 mL 55℃的水进料中,然后闪蒸出 $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_{10}$,使用了 18 g Zonyl® TBS 氟表面活性剂(杜邦)作为 C-8 的替代物,用 CTFE 作为 VF 的替代物,预先加入的单体混合物为 TFE/HFP/CTFE=16/58/25(重量),补加的单体混合物是 TFE/HFP/CTFE=66/21/13(重量),APS 溶液浓度是 20.0 g/L,APS 溶液进料速率是 20 mL/min,持续 3 min,在此后的操作期间,维持 0.5 mL/min 的速率。自开始加入 APS 算起加完 742 g 单体的时间是 164 min,至此,停止进料。共聚物组成,按 ^{19}F NMR 测定,是:TFE/HFP/CTFE/EVE-P=65.8/8.8/25.0/0.4(重量)。