



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104918906 B

(45)授权公告日 2018.07.13

(21)申请号 201380065626.4
 (22)申请日 2013.11.27
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 104918906 A
 (43)申请公布日 2015.09.16
 (30)优先权数据
 61/737,275 2012.12.14 US
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2015.06.15
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2013/072149 2013.11.27
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02014/093024 EN 2014.06.19
 (73)专利权人 3M创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72)发明人 M·A·格拉 福士达夫
 K·D·威尔森
 (74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
 11256
 代理人 陈长会 吕小羽

(51)Int.Cl.
 C07C 21/18(2006.01)
 C07B 61/00(2006.01)
 (56)对比文件
 CN 101379099 A,2009.03.04,
 A. Manseri et al..Synthese de dienes
 telecheliques a partir d' α, ω -diiodo-
 alcanes fluores Partie II: Divinyls et
 diallyls presentant des motifs
 constitutifs tetrafluoroethylene,
 fluorure de vinylidene et
 hexafluoropropene.《 Journal of Fluorine
 Chemistry》.1997,第81卷103-113.
 A. Manseri et al..Synthese de dienes
 telecheliques a partir d' α, ω -diiodo-
 alcanes fluores Partie II: Divinyls et
 diallyls presentant des motifs
 constitutifs tetrafluoroethylene,
 fluorure de vinylidene et
 hexafluoropropene.《 Journal of Fluorine
 Chemistry》.1997,第81卷103-113.

审查员 严华

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

部分氟化的化合物

(57)摘要

本文描述了一种组合物连同制备此类化合物和使此类化合物聚合的方法,所述组合物包含部分氟化的化合物,所述部分氟化的化合物选自:(a) $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$; (b) $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$; (c) $I(CF_2)_yCH=CF_2$; (d) $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$; 和(e) $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$ 其中x为选自3至11的奇整数,并且y为大于2的整数。

CN 104918906 B

1. 一种组合物,其包含部分氟化的化合物,所述部分氟化的化合物选自:

(a) $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

(b) $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

(c) $I(CF_2)_yCH=CF_2$;

(d) $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$; 和

(e) $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$

其中x为选自3至11的奇整数,并且y为选自3至11的奇整数。

2. 一种聚合物组合物,其包含以下反应物的聚合反应产物:

(a) 第一化合物,所述第一化合物选自权利要求1所述的部分氟化的化合物;和

(b) 第二化合物,所述第二化合物包含氟化的烯属单体。

3. 根据权利要求2所述的聚合物组合物,其中所述第二化合物选自:六氟丙烯、三氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲氧基丙基乙烯基醚)、全氟(乙氧基甲基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、以及它们的组合。

4. 根据权利要求2所述的聚合物组合物,其中所述反应物还包括(c)链转移剂,其中所述链转移剂选自: $C1-C10\alpha$, ω -二碘全氟烷烃; $I(CF_2)_zCH_2CH_2I$,其中z为大于2的整数; CH_2I_2 ; $I(CF_2)_zCH_2CF_2I$,其中z为大于2的整数;以及它们的组合。

5. 根据权利要求2所述的聚合物组合物,其中x或y中的至少一者为3。

6. 一种制品,其包括根据权利要求2所述的固化聚合物组合物。

7. 一种制备聚合物的方法,其包括:

(a) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括权利要求1所述的部分氟化的化合物 $I(CF_2)_yCH=CF_2$;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及

(b) 在所述引发剂的存在下使所述第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

8. 一种制备聚合物的方法,其包括:

(a) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括权利要求1所述的部分氟化的化合物 $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及

(b) 在所述引发剂的存在下使所述第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

9. 一种制备部分氟化的化合物的方法,其包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$,其中x为选自3至11的奇整数。

10. 一种制备部分氟化的化合物的方法,其包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $ICF_2-CH_2(CF_2)_yCH_2CF_2I$,其中y为大于2的整数。

部分氟化的化合物

技术领域

[0001] 本发明描述了部分氟化的化合物连同其制备方法。这些部分氟化的化合物可被用于含氟聚合物的制备中。

发明内容

[0002] 期望找到另选的部分氟化的化合物以用于聚合物合成中。在一个实施例中,也期望为聚合物合成提供部分氟化的化合物,所述部分氟化的化合物更快地反应和/或向聚合物中提供更高的结合。辨识制备氟碘代化合物的可比传统方法更有效和/或更廉价的方法也将是期望的。

[0003] 在一个方面,提供了组合物,所述组合物包含部分氟化的化合物,所述部分氟化的化合物选自:

[0004] (a) $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

[0005] (b) $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

[0006] (c) $I(CF_2)_yCH=CF_2$;

[0007] (d) $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$; 和

[0008] (e) $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$

[0009] 其中x为选自3至11的奇整数,并且y为大于2的整数。

[0010] 在另一方面,提供了聚合物组合物,所述聚合物组合物包含以下反应物的聚合反应产物:(a) 第一化合物,所述第一化合物选自下式的部分氟化的化合物: $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$; $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$; $I(CF_2)_yCH=CF_2$; $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$; 和 $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$, 其中x为选自3至11的奇整数,并且y为大于2的整数;和(b) 第二化合物,所述第二化合物包含氟化的烯属单体。

[0011] 在一个方面,提供了制备聚合物的方法,所述方法包括:(a) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括部分氟化的化合物 $I(CF_2)_yCH=CF_2$, 其中y为大于2的整数;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及(b) 在引发剂的存在下使第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

[0012] 在另一方面,提供了制备聚合物的方法,所述方法包括:(a) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括部分氟化的化合物 $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$, 其中y为大于2的整数;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及(b) 在引发剂的存在下使第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

[0013] 在另一方面,提供了制备部分氟化的化合物的方法,所述方法包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$, 其中x为选自3至11的奇整数。

[0014] 在另一方面,提供了制备部分氟化的化合物的方法,所述方法包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $ICF_2-CH_2(CF_2)_yCH_2CF_2I$, 其中y为大于2的整数。

[0015] 在另一方面,提供了聚合物,所述聚合物可通过使以下物质聚合来获得(a) 第一化合物,所述第一化合物选自下式的部分氟化的化合物: $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$ (式I); $ICF_2CH_2(CF_2)$

$x\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (式II); $\text{I}(\text{CF}_2)_y\text{CH}=\text{CF}_2$ (式III); $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (式IV); 和 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_y\text{CH}=\text{CF}_2$ (式V), 其中 x 为选自3至11的奇整数, 并且 y 为大于2的整数; 和(b) 第二化合物, 所述第二化合物包含氟化的烯属单体。

[0016] 上文的发明内容并非旨在描述每个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在下文的描述中示出。根据“具体实施方式”和“权利要求书”, 其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0017] 如本文所用, 术语:

[0018] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且是指一个或多个; 并且

[0019] “和/或”用于指示所说明的情况之一或两者均可能发生, 例如, A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0020] 术语“聚合物”是指由互聚单体单元组成的大分子。聚合物包含大量(例如, 数百或更多)的互聚单体单元并且具有高分子量, 例如, 超过10,000克/摩尔。

[0021] 另外, 本文由端点表述的范围包括该范围内所包括的所有数目(例如, 1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0022] 另外, 本文“至少一个”的表述包括一个及更大的所有数目(例如, 至少2个、至少3个、至少4个、至少6个、至少8个、至少10个、至少25个、至少50个、至少100个等)。

[0023] α, ω -二碘全氟烷烃在其它氟化化合物和聚合物的制备中是重要的构建嵌段。在含氟聚合物中, α, ω -二碘全氟烷烃被用作链转移剂, 从而有助于控制聚合物的分子量。通常, 这些 α, ω -二碘全氟烷烃由四氟乙烯与碘的调聚反应制得, 从而导致均匀数目的 CF_2 单元。参见例如J. Org. Chem., 第42版, 第11号, 第1985-1990页(1977)。另外, 碘-化合物可聚合成聚合物, 并且碘化物在含氟聚合物中的存在可用于交联。

[0024] 具有奇数个 CF_2 单元的氟化二碘化物的制备一直是困难且昂贵的。已通过使 ICF_2I 与四氟乙烯反应制得具有奇数个 CF_2 单元的氟化二碘化物, 然而, 四氟乙烯可能难以处理并且 ICF_2I 不易得。近来, 申请人已发现具有奇数个 CF_2 单元的全氟化二碘化物的制备。如美国申请61/715,413(提交于10-18-2012)中所公开的, 将乙烯插入全氟化二碘化合物中以在其它物质之中形成奇数的部分氟化的二碘化合物, 其可被用于聚合物合成中。

[0025] 使用如美国申请61/715,413(提交于10-18-2012)中所公开的相似的反应方案, 申请人已发现, 将偏二氟乙烯插入全氟化二碘化合物中可导致在聚合物合成中具有改善的性能的部分氟化的化合物。

[0026] 先前, 偏二氟乙烯与氟碳一碘化物反应以得到如美国专利2,975,220中所述的低分子量聚合物, 其可被用作润滑剂和液压液。美国专利6,150,565描述了 CF_2I_2 与烯烃(包括偏二氟乙烯)的反应。美国专利6,610,790描述了全氟碘烷烃与偏二氟乙烯的反应, 然后其进一步反应以形成部分氟化的烯烃(例如, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$)。

[0027] 在本公开中, 已发现, 将VDF插入全氟化二碘化合物中可导致新的小分子, 其可被用于含氟聚合物合成中。此类化合物可被用作链转移剂、固化位点单体、或甚至聚合反应期间的单体。在一个实施例中, 已发现, 本公开的固化位点单体可与氟烯烃共聚单体更相容, 使得相比于它们的乙烯插入的配对物, 快速反应速率具有更高的结合。

[0028] 本公开旨在针对部分氟化的化合物的制备,包括碘、碳-碳双键、或它们的组合。

[0029] 在本公开中,公开了制备偏二氟乙烯-取代的全氟二碘化物化合物的方法,其中使全氟化二碘化合物与偏二氟乙烯(CH₂=CF₂)反应以形成部分氟化的 α, ω -二碘化合物。然后可使部分氟化的 α, ω -二碘化合物脱碘化氢以形成部分氟化的碘烯烃化合物(即,在分子的一侧上包含末端碘原子并且在分子的相对侧上包含末端碳-碳双键的化合物)和部分氟化的二烯烃化合物(即,在分子的相对侧上包含两个末端碳-碳双键的化合物)。

[0030] 下文示出了本公开的示例性反应,其中全氟化二碘化合物原料为式I(CF₂)_aI的全氟化 α, ω -二碘烷,其中a为大于2且不大于20的整数(例如,a为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、或20)。需注意,尽管以下反应方案以全氟化 α, ω -二碘烷开始并示出所得的直链烷烃和直链烯烃化合物,但当使用其它全氟化二碘化合物时,可相似地应用方法I-III中所述的化学原理。

[0031] 方法I:



[0032]

(I)

(II)

[0033] 方法II:

脱碘化氢



(I)

(III)

[0035] 方法III:

[0036]

脱碘化氢



(II)

(IV)

(V)

[0037] 上文所述的反应方案将在下文更详细地论述。

[0038] 方法I

[0039] 在方法I中,全氟化二碘化合物与偏二氟乙烯VDF反应以形成部分氟化的 α, ω -二碘化合物。

[0040] 在一个实施例中,全氟化二碘化合物为式ICF₂2R_fCF₂I的 α, ω -二碘全氟化化合物,其中R_f为二价全氟化连接基团。 α, ω -二碘全氟化化合物可商购获得或使用本领域中已知的技术制得。在一个实施例中,全氟二磺酰基氟化物可被还原,并且然后与碘反应以形成全氟化二碘化合物,如例如美国申请61/715,413(提交于10-18-2012)中所公开,该申请以引用方式并入本文。在另一个实施例中,可通过使六氟环氧丙烷与碘反应来制备 α, ω -二碘全氟烷烃,如例如美国申请61/715059(提交于10-17-2012)中所公开,该申请以引用方式并入本文。另选地,可通过包括制备 α, ω -二碘全氟烷烃的已知方法来制备 α, ω -二碘全氟烷烃,诸如TFE调聚反应。然而,调聚方法可能不利于形成奇数的碳链长度,其在一些情况下可为期望的。

[0041] 在一个实施例中,全氟化二碘化合物包含环状部分和/或支化和/或链中杂原子。通常,全氟化连接基团(R_f)包含至少1、2、3、4、5、7或甚至9个碳原子。在一个实施例中,全氟化连接基团是直链的。在另一个实施例中,全氟化连接基团可包含具有1至5个碳原子的支化基团并且如果足够大,还包含环状基团。在另选的实施例中,全氟化连接基团包含链中杂原子,诸如氮、硫、或氧。

[0042] 示例性全氟化二碘化合物包括式I $(CF_2)_aI$ 的 α, ω -二碘全氟烷烃,其中a为至少3并且至多20(即,a为3、4、5、6、7等)的整数,诸如I $(CF_2)_3I$ 、I $(CF_2)_4I$ 、I $(CF_2)_5I$ 、I $(CF_2)_6I$ 、I $(CF_2)_7I$ 和I $(CF_2)_8I$ 。

[0043] 在方法I的反应中,偏二氟乙烯(VDF、 $CF_2=CH_2$)被插入全氟化二碘化合物中。为了实现VDF的插入,使用自由基形成化合物、光(诸如紫外线辐射)、和/或加热。

[0044] 示例性自由基形成化合物包括过氧化物或偶氮化合物。过氧化物包括例如有机过氧化物,诸如二酰基过氧化物、过氧化酯、二烷基过氧化物和过氧化氢。偶氮化合物包括例如,偶氮异丁腈和偶氮-2-氰基戊酸。其它自由基形成化合物为电子供体,诸如如文献中熟知的金属或金属配合物与配体。此类具有不饱和碳-碳键的全氟化碘的添加的示例性电子供体为Cu、Zn、Mg、Pd(0)、Fe、Ni、Pt $(P(C_6H_5)_3)_4$ 、Ir $(CO)H(P(C_6H_5)_3)_3$ 、Pb $(C_2H_3O_2)_4$ 和RhCl $(P(C_6H_5)_3)_2$ 。

[0045] 在一个实施例中,反应可在至少10、25、50、100、或甚至125°C;最高140、150、200、或甚至220°C的温度下进行。

[0046] 在一个实施例中,与VDF的反应以纯物质进行。在另一个实施例中,与VDF的反应在溶剂的存在下进行。典型的溶剂包括惰性溶剂,例如,氟化的溶剂诸如可以商品名“3M全氟三丁胺电导液(3M FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID)”和“3M NOVEC工程化流体(3M NOVEC ENGINEERED FLUID)”从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN)购得的那些。

[0047] 在一个实施例中,全氟化二碘化合物与VDF的比率为1:2.5至2.5:1。如上文方法I的示例性反应中所示,当将VDF向全氟化二碘化合物中进行插入时,可形成1:1加合物(例如,式I)或1:2加合物(即,1当量的全氟化二碘化合物与2当量的VDF,例如,式II)。可调节VDF与全氟化二碘化合物的比率以有利于特定加合物。例如,为了有利于形成1:1加合物,全氟化二碘化合物与VDF的比率为1:0.8至1:1.1。为了有利于形成1:2加合物,全氟化二碘化合物与VDF的比率为1:1.8至1:2.5。另外,可控制并最优化反应条件(包括温度、反应时间、压力、和/或搅拌速度)以有利于特定的加合物。

[0048] 可通过已知的方法分离并纯化所得的VDF取代的全氟二碘化物(即,部分氟化的 α, ω -二碘化合物)。

[0049] 所得部分氟化的 α, ω -二碘化合物中的碳数与全氟化二碘化合物原料中存在的碳数加来自VDF的两个碳相同。因此,如上文所公开的方法I可被用于生成奇数的和偶数的部分氟化的 α, ω -二碘化合物两者,这取决于初始原料的碳长度。例如,如果 α, ω -二碘全氟烷烃包含三个 CF_2 基团,则所得的部分氟化的 α, ω -二碘烷烃将具有四个 CF_2 基团和一个 CH_2 基团。同样,如果 α, ω -二碘全氟烷烃包含四个 CF_2 基团,则所得的部分氟化的 α, ω -二碘烷烃将具有五个 CF_2 基团和一个 CH_2 基团。此外,如果全氟化二碘化合物包含 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 部分,则所得的部分氟化的 α, ω -二碘化合物也将包含 $-CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 部分加 CH_2CF_2 基团。

[0050] 在一个实施例中,通过方法I的方法制备的部分氟化的 α, ω -二碘化合物包括以下

的那些： $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$ ； $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$ ，其中x为选自3、5、7、9、或11的奇整数；以及这些式的组合。

[0051] 在一个实施例中，通过上文所述的方法制得的示例性部分氟化的 α, ω -二碘化合物包括 $I(CF_2)_3CH_2CF_2I$ 、 $I(CF_2)_4CH_2CF_2I$ 、 $I(CF_2)_5CH_2CF_2I$ 、 $ICF_2CH_2(CF_2)_3CH_2CF_2I$ 、 $ICF_2CH_2(CF_2)_4CH_2CF_2I$ 、 $ICF_2CH_2(CF_2)_5CH_2CF_2I$ 、以及它们的组合。

[0052] 在一个实施例中，本公开的部分氟化的 α, ω -二碘化合物在聚合物合成中可被用作链转移剂，或，如下文将描述，可用于生成其它氟化化合物。

[0053] 在本公开中，可在非质子有机溶液中用碱或类碱化合物将来自方法I的VDF取代的全氟化二碘化合物进一步处理以脱氟化氢。

[0054] 方法II

[0055] 在方法II中，将部分氟化的 α, ω -二碘化合物脱碘化氢以形成部分氟化的碘烯烃化合物（即，在分子的一侧上包含末端碘原子且在分子的相对侧上包含末端碳-碳双键的化合物）。此类部分氟化的碘烯烃化合物可被用作固化位点单体。

[0056] 在方法II中，部分氟化的 α, ω -二碘化合物为来自方法I的1:1加合物，然后其经历脱碘化氢以从分子移除HI，从而形成末端碳-碳双键。

[0057] 一般来讲，对VDF取代的全氟二碘化物应使用至少一摩尔当量的碱性或类碱性化合物，以有利于形成部分氟化的碘烯烃化合物。

[0058] 碱性和类碱性化合物包括本领域中已知的那些，例如，甲醇盐、KOH、NaOH、烷基胺、LiCl的二甲基甲酰胺溶液等。

[0059] 在一个实施例中，反应可在至少10、20、23、25、30、或甚至35°C；最高70、80、90、100、150、200、或甚至220°C的温度下进行。

[0060] 在一个实施例中，反应在溶剂的存在下进行。典型的溶剂包括例如非质子有机溶剂诸如丁腈和二甲基甲酰胺。

[0061] 可通过已知的方法分离并纯化所得的部分氟化的末端碘烯烃化合物。

[0062] 在一个实施例中，通过方法II的方法制得的部分氟化的碘烯烃化合物包括式(III)的那些： $I(CF_2)_aCH=CF_2$ ，其中a为大于2且不大于20的整数。在一个实施例中，式III为 $I(CF_2)_aCH=CF_2$ ，其中a为选自3至11的奇整数（换句话说，3、5、7、9、或11）。

[0063] 示例性部分氟化的碘烯烃化合物包括： $I(CF_2)_yCH=CF_2$ ；其中y为大于2且不大于20的整数，诸如 $I(CF_2)_3CH=CF_2$ 、 $I(CF_2)_4CH=CF_2$ 、 $I(CF_2)_5CH=CF_2$ 、 $I(CF_2)_6CH=CF_2$ 、以及它们的组合。

[0064] 在一个实施例中，本公开的部分氟化的末端碘烯烃化合物在聚合物合成中可被用作固化位点单体。

[0065] 方法III

[0066] 在方法III中，部分氟化的 α, ω -二碘化合物被脱碘化氢以形成部分氟化的碘烯烃化合物（即，在分子的一侧上包含末端碘原子且在分子的相对侧上包含末端碳-碳双键的化合物）、部分氟化的二烯烃化合物（即，在分子的相对侧上包含两个末端碳-碳双键的化合物）、或它们的组合。部分氟化的碘烯烃化合物可被用作固化位点单体，同时部分氟化的二烯烃化合物可被用作单体。

[0067] 在方法III中，部分氟化的 α, ω -二碘化合物为来自方法I的1:2加合物，然后其经

脱碘化氢以从分子移除HI,从而形成末端碳-碳双键。在方法III中,这可发生于部分氟化的 α, ω -二碘化合物的一端或两端。

[0068] 脱碘化氢是使用碱或类碱化合物和如上文所述的方法II中的反应条件进行的。

[0069] 如上文方法III中的示例性反应所示,当进行脱碘化氢时,部分氟化的 α, ω -二碘化合物(例如,式II)的一端或两端可脱碘化氢,从而得到例如根据式IV和V的化合物。另外,可调节碱和类碱化合物与 α, ω -二碘部分氟化的化合物的比率以有利于特定的产物。例如,为了有利于形成式IV, α, ω -二碘部分氟化的化合物与碱和类碱化合物的当量的比率为1:0.8至1:1.1。为了有利于形成式V, α, ω -二碘部分氟化的化合物与碱和类碱化合物的当量的比率为1:1.8至1:2.5。

[0070] 可通过已知的方法分离并纯化所得的部分氟化的化合物。

[0071] 在一个实施例中,通过方法III的方法制得的部分氟化的碘烯烃化合物包括式(IV)的那些: $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_a\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$,其中a为大于2且不超过20的整数(例如,3、4、6、8、等)。在一个实施例中,式IV为 $\text{ICF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_a\text{CH}=\text{CF}_2$,其中a为选自3至11的奇整数(换句话说讲,3、5、7、9、或11)。

[0072] 示例性部分氟化的碘烯烃化合物包括: $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$,其中x为选自3至11的奇整数(换句话说讲,3、5、7、9、或11)。示例性部分氟化的碘烯烃化合物包括: $\text{ICF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ICF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ICF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{ICF}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CF}_2$ 、以及它们的组合。

[0073] 在另一个实施例中,部分氟化的二烯烃化合物通过方法III的方法制得,诸如式(V)的那些: $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_a\text{CH}=\text{CF}_2$,其中a为大于2且不大于20的整数。在一个实施例中,式V为 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_a\text{CH}=\text{CF}_2$,其中a为选自3至11的奇整数(换句话说讲,3、5、7、9、或11)。

[0074] 示例性部分氟化的二烯烃化合物包括: $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_y\text{CH}=\text{CF}_2$,其中y为大于2且不大于20的整数。示例性部分氟化的二烯烃化合物包括: $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CF}_2$ 、以及它们的组合。

[0075] 在一个实施例中,本公开的部分氟化的末端碘烯烃化合物在聚合物合成中可被用作固化位点单体,并且本公开的部分氟化的二烯烃化合物在聚合物合成中可被用作单体。

[0076] 聚合物合成

[0077] 在一个实施例中,如本文所公开的化合物(例如,式I、II、III、IV、和V的那些)在含氟聚合物聚合反应中可单独使用或与附加的氟化的烯烃一起使用。

[0078] 在含氟聚合物制备中,式I、II、III、IV、和/或式V的化合物可与一种或多种氟化烯属单体聚合以形成含氟聚合物(换句话说讲,沿聚合物主链包含氟原子的聚合物)。

[0079] 氟化烯属单体为具有碳-碳双键且包含至少一个氟原子的单体,并且为除本文合成的那些部分氟化的化合物之外的那些单体。换句话说讲,它们为与本文所公开的属于式III、IV和V的那些不同的单体。氟化烯属单体可为全氟化(或完全氟化的)或部分氟化的(包含至少一个氢原子和一个氟原子)。

[0080] 示例性全氟化烯属单体包括:六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、全氟(烷基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟(甲氧基丙基乙烯基醚)、全氟(乙氧基甲基乙烯基醚)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、以及它们

的组合。

[0081] 示例性部分氟化的烯属单体包括：乙烯基氟化物(VF)、偏二氟乙烯(VDF)、五氟丙烯(例如,2-氢五氟丙烯)、三氟乙烯、以及它们的组合。

[0082] 除氟化烯属单体之外,还可加入非氟化烯属单体。示例性非氟化烯属单体包括：丙烯、乙烯、异丁烯、以及它们的组合。一般来讲,这些添加的单体将以小于25摩尔%的含氟聚合物、优选地小于10摩尔%和甚至小于3摩尔%来使用。

[0083] 本文所述的含氟聚合物可通过在氟化烯属单体和任选的附加单体的存在下使本公开的部分氟化的化合物聚合来获得。可使用已知的聚合反应技术,包括水乳液聚合反应。

[0084] 用于水乳液聚合工艺的反应容器通常是在聚合反应期间能够承受内部压力的耐压容器。通常,所述反应容器将包括机械搅拌器,其可使反应器内容物充分混合并产生热交换系统。可将任何量的含氟单体装入反应容器中。可分批或以连续或半连续的方式加入单体。各单体被添加到釜中的单独的速率将取决于特定单体随时间的消耗速率。优选地,单体加入速率与单体消耗速率(即单体转变为聚合物的速率)相同。

[0085] 在一个实施例中,可使用氟化表面活性剂,其对应于以下通式:

[0086] $Y-R_f-Z-M$

[0087] 其中Y表示氢、氯或氟; R_f 表示具有4至10个碳原子的直链或支化全氟化亚烷基;Z代表 COO^- 或 SO_3^- ,并且M代表碱金属离子或铵离子。此类氟化表面活性剂包括氟化链烷酸和氟化链烷磺酸以及它们的盐,诸如全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的铵盐。还设想用于制备本文所述的聚合物是以下通式的氟化表面活性剂:

[0088] $[R_f-O-L-COO^-]_i X_i^+$

[0089] 其中L代表直链的部分氟化或完全氟化的亚烷基基团或脂族烃基团, R_f 代表直链的部分氟化或完全氟化的脂族基团或直链的部分氟化或完全氟化的插入有一个或多个氧原子的基团, X_i^+ 代表具有化合价i的阳离子,并且i为1、2和3。具体例子描述于美国2007/0015937中,其以引用方式并入本文。

[0090] 还设想用于制备本文所述聚合物的是氟化聚醚表面活性剂,诸如美国专利6,429,258中所述。

[0091] 在一个实施例中,聚合反应基本上不含乳化剂。此类乳化剂可包括氟化的乳化剂诸如氟化的链烷酸及其盐;氟化的链烷磺酸及其盐;氟乙氧基链烷酸及其盐;以及它们的组合。如此处所用,基本上不含乳化剂意指相对于存在的分散体的总重量少于0.05%、0.01%、或甚至0.001重量%的乳化剂,或甚至在所得的分散体中未检测到乳化剂。

[0092] 还可将链转移剂装入反应容器中。一般来讲,将链转移剂加入聚合反应以控制生长的聚合物链的分子量。可用的链转移剂包括 C_2-C_6 的烃(诸如乙烷)、醇、醚,包括脂族羧酸酯和丙二酸酯的酯、酮和卤代烃。特别有用的链转移剂是诸如二甲醚和甲基叔丁基醚之类的二烷基醚。在聚合反应期间还可以连续或半连续方式进行链转移剂的加入。示例性链转移剂包括:(i) $C_1-C_{10\alpha}$, ω -二碘全氟烷烃;(ii) $I(CF_2)_zCH_2CH_2I$,其中z为2至10的偶整数;(iii) CH_2I_2 ;(iv) $I(CF_2)_zCH_2I$,其中z为2至10的偶整数;以及(v) 它们的组合。示例性链转移剂包括1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷和1,8-二碘全氟辛烷。

[0093] 也可将固化位点单体加入反应釜,所述固化位点单体在聚合反应期间被掺入聚合物中,并且然后被用作位点以使聚合物链随后交联。此类固化位点单体可包含含腈基团、

溴、和/或碘。此类固化位点单体在本领域中是已知的,并且可包括例如溴二氟乙烯、溴三氟乙烯、碘三氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、和4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN})$;以及它们的组合。

[0094] 当在聚合反应期间使用式III和/或IV的固化位点单体时,可能使用式I和/或II的链转移剂,和/或链转移剂选自(i) $\text{C}_1\text{-C}_{10}\alpha, \omega$ -二碘全氟烷烃;(ii) $\text{I}(\text{CF}_2)_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$,其中 z 为2至10的偶整数;(iii) CH_2I_2 ;(iv) $\text{I}(\text{CF}_2)_z\text{CH}_2\text{I}$,其中 z 为2至10的偶整数;以及(v)它们的组合。

[0095] 通常,在初始加入单体之后通过将引发剂或引发剂体系加入到水相中来引发聚合反应。例如,过氧化物可用作自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体实例包括:过氧化氢、二酰基过氧化物(如二乙酰基过氧化物、二丙酰基过氧化物、二丁酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基乙酰基过氧化物、二戊酸过氧化物、二月桂基过氧化物)以及其它水溶性过酸和它们的水溶性盐如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的示例包括过乙酸。还可使用过酸的酯,其示例包括过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。可用的另一类引发剂是水溶性的偶氮化合物。适合用作引发剂的氧化还原体系包括(例如)过二硫酸盐与亚硫酸盐或酸式亚硫酸盐的组合、过二硫酸盐与过二硫酸盐的组合、或过二硫酸盐与肼的组合。其它可用的引发剂是过硫酸、高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,或锰酸。基于聚合反应混合物的总重量,引发剂的用量通常在0.03重量%和2重量%之间,优选地在0.05重量%和1重量%之间。可在聚合开始时加入全量的引发剂,或者可在聚合期间以连续的方式将引发剂加入聚合反应中直至达到70%至80%的转化率。还可在反应开始时加入部分引发剂,然后在聚合反应期间将剩余部分一次性或分成几部分加入。还可加入加速剂,例如铁、铜和银的水溶性盐。

[0096] 在聚合反应引发阶段,通常将密封的反应釜及其内容物预热至反应温度。聚合温度可从20℃、从30℃或甚至从40℃起,并且可进一步达至高100℃、至高110℃或甚至至高150℃。聚合压力的范围例如可为4至30巴,特别是为8至20巴。所述水乳液聚合反应体系还可包含助剂,诸如缓冲剂和络合物形成剂。

[0097] 可在聚合结束时获得的聚合物固体的量通常为至少10重量%,或甚至至少20重量%,并且至多40重量%,并且甚至至多45重量%;并且所得含氟聚合物的平均粒度通常在50nm和500nm之间。

[0098] 在聚合反应后,聚合物分散体可凝聚并被洗涤,正如本领域中所已知的形成聚合物胶那样。

[0099] 在一个实施例中,相对于聚合物胶的总重量,本公开的聚合物包含至少0.05、0.1、0.2或甚至0.4重量%的碘。在一个实施例中,相对于聚合物胶的总重量,本公开的聚合物胶包含至多0.5、0.75、1、或甚至1.5重量%的碘。

[0100] 本公开的聚合物胶为部分氟化的聚合物。如本文所公开,部分氟化的聚合物在聚合物的主链上包含至少一个氢原子和至少一个氟原子。

[0101] 示例性的含氟聚合物包括:TFE/丙烯共聚物、TFE/丙烯/VDF共聚物、VDF/HFP共聚物、TFE/VDF/HFP共聚物、TFE/PMVE共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_3\text{F}_7)$ 共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_3)/\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OC}_3\text{F}_7)$ 共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{F}_5)_2$ 共聚物、TFE/乙基乙烯基醚(EVE)共聚物、TFE/丁基乙

烯基醚 (BVE) 共聚物、TFE/EVE/BVE 共聚物、VDF/CF₂=CFOC₃F₇ 共聚物、乙烯/HFP 共聚物、TFE/HFP 共聚物、CTFE/VDF 共聚物、TFE/VDF 共聚物、TFE/VDF/PMVE/乙烯共聚物和 TFE/VDF/CF₂=CFO (CF₂)₃OCF₃ 共聚物。

[0102] 固化

[0103] 在本公开的一个实施例中,本公开的含氟聚合物可用过氧化物固化剂(包括有机过氧化物)来固化。在许多情况下,优选使用具有附接到过氧基氧的叔碳原子的叔丁基过氧化物。

[0104] 示例性的过氧化物包括:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷;过氧化二枯基:二(2-叔丁基过氧异丙基)苯;二烷基过氧化物;双(二烷基过氧化物);2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔;过氧化苯甲酰;过氧化2,4-二氯苯甲酰;过苯甲酸叔丁酯; α, α' -双(叔丁基过氧-二异丙基苯);叔丁基过氧异丙基碳酸盐、叔丁基过氧2-乙基己基碳酸盐、叔戊基过氧2-乙基己基碳酸盐、叔己基过氧异丙基碳酸盐、二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁基]碳酸盐、碳过氧酸、0,0'-1,3-丙二基00,0'0'-双(1,1-二甲基乙基)酯、以及它们的组合。

[0105] 一般使用的过氧化物固化剂的量将为每100份含氟聚合物至少0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.2、或甚至1.5;至多2、2.25、2.5、2.75、3、3.5、4、4.5、5、或甚至5.5重量份。

[0106] 在过氧化物固化体系中,常常期望包括助剂。本领域的技术人员能够基于期望的物理特性选择常规的助剂。示例性的助剂包括:异氰尿酸三(甲基)烯丙酯(TMAIC)、异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、氰尿酸三(甲基)烯丙酯、聚异氰尿酸三烯丙酯(聚TAIC)、氰尿酸三烯丙酯(TAC)、苯二甲基-双(异氰尿酸二烯丙酯)(XBD)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、以及它们的组合。另一种可用的助剂可通过式CH₂=CH-R_{F1}-CH=CH₂表示,其中R_{F1}可为1至8个碳原子的全氟亚烷基。此类助剂向最终固化的弹性体提供增强的机械强度。它们一般以每100份含氟聚合物至少0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、4.5、5、5.5、或甚至6;最多4、4.5、5、5.5、6、7、8、9、10、10.5、或甚至11重量份的量使用。

[0107] 含氟聚合物组合物还可包含通常用于弹性体组合物制备中的多种类型的添加剂(例如颜料、填料(诸如炭黑)、造孔剂和本领域中已知的那些)。

[0108] 金属氧化物传统地用于过氧化物固化中。示例性的金属氧化物包括:Ca(OH)₂、CaO、MgO、ZnO和PbO。在一个实施例中,可固化的含氟聚合物基本上不含金属氧化物(即,每100份含氟弹性体中,所述组合物占少于1、0.5、0.25、0.1或甚至少于0.05份)。在一个实施例中,可固化的含氟聚合物包含金属氧化物。例如,每100份含氟聚合物至少1.5、2、4、5、或甚至6份金属氧化物。

[0109] 在本发明的固化过程中,通过常规装置(诸如双辊开炼机)在高温下配混含氟聚合物胶连同所需量的过氧化物、助剂和其它组分。然后含氟聚合物胶被加工并成型(例如,以软管或软管衬里的形状)或模制(例如,以O形环的形式)。然后可加热成型的制品,以固化胶组合物并形成固化的弹性体制品。

[0110] 固化的含氟聚合物尤其可用作暴露于高温和/或腐蚀性材料的系统(诸如汽车、化学处理、半导体、航空航天和石油工业应用等等)中的密封件、垫圈和模制品。因为含氟聚合物可用于密封应用中,所以聚合物在压缩条件下表现良好是重要的。压缩密封是基于弹性

体能容易地被压缩并产生反推配合表面的合力的能力。材料在多种环境条件下随时间推移保持该合力的能力对于长期稳定性是重要的。由于热膨胀、应力弛豫和热老化,初始的密封力随时间推移将衰退。通过确定保持的密封力,可评估弹性体材料在一系列条件下,具体地诸如200°C、225°C、250°C和甚至275°C的高温条件下的密封力保持。

[0111] 本公开的示例性实施例包括:

[0112] 实施例1:一种包含部分氟化的化合物的组合物,其选自:

[0113] (a) $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

[0114] (b) $ICF_2CH_2(CF_2)_xCH_2CF_2I$;

[0115] (c) $I(CF_2)_yCH=CF_2$;

[0116] (d) $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$;和

[0117] (e) $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$

[0118] 其中x为选自3至11的奇整数,并且y为大于2的整数。

[0119] 实施例2:一种聚合物组合物,其包含以下反应物的聚合反应产物:

[0120] (a) 第一化合物,所述第一化合物选自实施例1所述的部分氟化的化合物;和

[0121] (b) 第二化合物,所述第二化合物包含氟化的烯属单体。

[0122] 实施例3:根据实施例2的聚合物组合物,其中第二化合物选自:六氟丙烯、三氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲氧基丙基乙烯基醚)、全氟(乙氧基甲基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、以及它们的组合。

[0123] 实施例4:根据实施例2或3中任一项的聚合物组合物,其中反应物还包括(c)链转移剂,其中链转移剂选自: $C1-C10\alpha$, ω -二碘全氟烷烃; $I(CF_2)_zCH_2CH_2I$,其中z为大于2的整数; CH_2I_2 ; $I(CF_2)_zCH_2CF_2I$,其中z为大于2的整数;以及它们的组合。

[0124] 实施例5:根据实施例4的聚合物组合物,其中链转移剂为1,3-二碘全氟丙烷或1,4-二碘全氟丁烷。

[0125] 实施例6:根据实施例2至5中任一项的聚合物组合物,其中x或y中的至少一者为3。

[0126] 实施例7:根据实施例2至6中任一项的聚合物组合物,其中反应物还包括(d)非氟化烯属单体。

[0127] 实施例8:根据实施例2至7中任一项的聚合物组合物,其中聚合物组合物包含0.05至1重量%的碘。

[0128] 实施例9:一种制品,其包含根据实施例2至8中任一项所述的固化聚合物组合物。

[0129] 实施例10:一种制备聚合物的方法,其包括:

[0130] (c) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括部分氟化的化合物I $(CF_2)_yCH=CF_2$,其中y为实施例1所述的大于2的整数;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及

[0131] (d) 在引发剂的存在下使第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

[0132] 实施例11:一种制备聚合物的方法,其包括:

[0133] (a) 提供第一氟化烯属单体,所述第一氟化烯属单体包括部分氟化的化合物 $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$,其中y为实施例1的大于2的整数;第二氟化烯属单体;和引发剂;以及

[0134] (b) 在引发剂的存在下使第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体聚合以形成聚合物。

[0135] 实施例12:根据实施例10-11中任一项的方法,其还包括在链转移剂的存在下聚合。

[0136] 实施例13:根据实施例12的方法,其中链转移剂为1,3-二碘全氟丙烷或1,4-二碘全氟丁烷。

[0137] 实施例14:根据实施例10-13中任一项的方法,其中第二氟化烯属单体选自:六氟丙烯、三氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲氧基丙基乙烯基醚)、全氟(乙氧基甲基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、以及它们的组合。

[0138] 实施例15:根据实施例10-14中任一项的方法,其中第一氟化烯属单体和第二氟化烯属单体在乳液聚合反应中聚合。

[0139] 实施例16:根据实施例10-15中任一项的方法,其中聚合步骤基本上不含乳化剂,其中乳化剂选自氟化的链烷酸及其盐;氟化的链烷磺酸及其盐;氟乙氧基链烷酸及其盐;以及它们的组合。

[0140] 实施例17:一种制备部分氟化的化合物的方法,其包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$,其中 x 为选自3至11的奇整数。

[0141] 实施例18:根据实施例17的方法,其还包括使 $I(CF_2)_xCH_2CF_2I$ 脱氢碘化以形成式 $I(CF_2)_xCH=CF_2$ 的部分氟化的碘烯烃化合物,其中 x 为选自3至11的奇整数。

[0142] 实施例19:一种制备部分氟化的化合物的方法,其包括使式 $I(CF_2)_xI$ 的分子与1,1-二氟乙烯反应以形成 $ICF_2-CH_2(CF_2)_yCH_2CF_2I$,其中 y 为大于2的整数。

[0143] 实施例20:根据实施例19的方法,其还包括使 $ICF_2-CH_2(CF_2)_yCH_2CF_2I$ 脱氢碘化以形成(i)式 $CF_2=CH(CF_2)_yCH_2CF_2I$ 的部分氟化的二烯化合物;(ii)式 $CF_2=CH(CF_2)_yCH=CF_2$ 的部分氟化的二烯化合物;以及(iii)它们的组合,其中 y 为大于2的整数。

[0144] 实例

[0145] 以下实例进一步说明了本公开的优点和实施例,但是这些实例中所引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。除非另外指明,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比率均按重量计。

[0146] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可从例如威斯康辛州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)商购获得,或为本领域的那些技术人员所已知。

[0147] 以下实例中使用这些缩写:g=克,min=分钟,mol=摩尔,hr=小时,mL=毫升;wt=重量。

[0148] 材料

[0149]

材料名称	说明
碘	可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎庄信万丰公司 (Alpha Aesar, A Johnson Matthey Company, Ward Hill, MA)
镍催化剂	可以商品名“PRO-PAK DISTILLATION PACKING (0.24)”从宾夕法尼亚州州立学院的凯能器械公司 (Cannon Instrument Company, State College, Pennsylvania) 购得。这是每平方英寸具有超过 1000 个微孔的镍带 (每平方厘米超过 155 个微孔)。

[0150]

HFPO	六氟环氧丙烷, 可购自特拉华州威尔明顿的 E.I.杜邦·德·内穆尔公司 (E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
全氟丁烷二磺酰基氟化物	FSO ₂ C ₄ F ₈ SO ₂ F 可如美国专利 2,732,398 中所述而制得。
硼氢化钠	可购自西格玛-奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company)
过硫酸钠	可购自西格玛-奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company)
叔丁基-2-己酸乙酯过氧化物	可购自俄亥俄州伊利里亚的联合引发剂有限公司 (United Initiators, Inc., Elyria, OH)
1,4-二碘八氟丁烷	I(CF ₂) ₄ I, 可购自俄罗斯的 FSUE 俄罗斯科学中心应用化学烫发分支 (FSUE Russian Scientific Center of Applied Chemistry Perm Branch, Russia)。
N990 炭黑	可以商品名“THERMAX FLOFORM MEDIUM THERMAL CARBON BLACK N990”, ASTM N990 从加拿大艾伯特省梅迪辛哈特的坎卡布公司 (Cancarb Ltd., Medicine Hat, Alberta, Canada) 购得
2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷	50%活性, 可以商品名“VAROX DBPH-50”从康乃狄克州诺沃克的范德比尔特公司 (R.T.Vanderbilt, Norwalk, CT) 购得
TAIC	异氰尿酸三烯丙酯 (98%), 可以商品名“TAIC”从日本的 Nippon Kasei 购得
HFE-7500	3-乙氧基-十二氟-2-三氟甲基-己烷, 可以商品名“3M NOVEC 工程化流体 HFE-7500 (3M NOVEC ENGINEERED FLUID HFE-7500)”从美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Co., St. Paul, MN, USA) 购得。

[0151] ¹H/¹⁹F-NMR表征

[0152] 使用 Varian VNMRS 400FT-NMR 光谱仪 (加利福尼亚州帕罗奥图的瓦里安公司 (Varian Inc., Palo Alto, CA)) 获取 1D 和 2D FT-NMR 光谱并用于组成分析, 所述光谱仪在约 22-23°C 的温度下与 5mm 反向-检测梯度探头一起运行。

[0153] 固化流变性

[0154] 使用未固化的配混样品, 根据 ASTM D 5289-95, 使用流变仪 (通过俄亥俄州亚克朗市的丹尼斯克公司的阿尔法技术 (Alpha Technology, A Dynisco Company, Akron, OH))

Alpha Technology RPA 2000,以移动模流变仪(MDR)模式),在无预热、177°C、12min实耗时间和0.5度弧度下,进行固化流变特性测试。在没有获得平台或最大扭矩(MH)时,测量在指定的时间段期间得到的最小扭矩(ML)和最大扭矩两者。还测量扭矩在ML上方增加2个单位的时间(t_{s2});扭矩达到等于 $ML+0.5(MH-ML)$ 的的时间(t'_{50});和扭矩达到 $ML+0.9(MH-ML)$ 的时间(t'_{90}),以及在MH和ML处的损耗角正切值(δ)。结果报告于表1中。

[0155] 物理特性

[0156] 根据ASTM D1646-06类型A,在121°C下使用大转子(ML 1+10)通过MV 2000器械(可购自美国俄亥俄州的阿尔法技术(Alpha Technologies,Ohio,USA)),来测定门尼粘度或化合物门尼粘度。结果以门尼单位报告。

[0157] 实例1:由HFPO制备1,3-二碘六氟丙烷

[0158] 将300mL哈氏合金(Hastelloy)B-2高压釜(可从马里兰州杰瑟普的新港科技公司超压部(Superpressure Division of Newport Scientific Inc.,Jessup,MD)商购获得)装入24.5g碘和2.5g镍催化剂。将高压釜装入氮并抽空三次。用干冰将高压釜冷却下来,并且装入58g的HFPO。将高压釜置于振荡器中,在所述振荡器中,高压釜被加热至170°C并持续12h。在将产生的气体排出之前使高压釜冷却至室温,并获得36g深色液体。通过 ^{19}F 和 ^1H NMR(核磁共振)来分析粗制混合物,得到以下结果: $\text{I}-\text{CF}_2-\text{I}$ (0.0036绝对重量%)、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_2-\text{I}$ (<0.00005%)、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_3-\text{I}$ (92.2%)、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ (0.41%)、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_5-\text{I}$ (5.4%)、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_8-\text{I}$ (0.27%)加少量的各种其它一碘和二碘化合物、部分氟化的化合物、酸氟化物、羧酸、烯烃等。

[0159] 实例2:由 $\text{FSO}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{F}$ 制备1,4-二碘八氟丁烷

[0160] 通过在600g的2-丙醇中加入76g(2.0mol)硼氢化钠,在配备有机械搅拌器、冷凝器、加料漏斗和热电偶的3升3颈圆底烧瓶中将186g(0.5mol)全氟丁烷二磺酰基氟化物 $\text{FSO}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{F}$ 还原。在三小时内完成加入速率,将反应温度保持在40°C以下。加入后,将反应加热至75°C并持续一小时。将反应冷却至25°C,并且加入298g的33%硫酸,之后进行过滤以得到 $\text{HOSOC}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{H}$ 溶液。将3升3颈圆底烧瓶装入300g(1.19mol)碘、282g(1.19mol)过硫酸钠、500g蒸馏水和500g经搅拌并加热至55°C的2-丙醇。在一小时内加入 $\text{HOSOC}_4\text{F}_8\text{SO}_2\text{H}$ 溶液。加入后,将反应加热至75°C并保持一小时。通过将反应釜混合物加热至至高108°C来将产物和溶剂的蒸馏物收集于接收器中。用亚硫酸钠处理产物和溶剂混合物(70g的10%水溶液)以得到浅黄色溶液。加入附加的水以得到含氟化合物,以形成下层相,并且用100g蒸馏水将含氟化合物产物洗涤两次。真空蒸馏得到147g(0.33mol)1,4-二碘八氟丁烷 $\text{I}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{I}$,其对于通过F和HNMR确认的66%产率具有85°C/100托的沸点。

[0161] 实例3: $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{F}_6-\text{I}$ 的制备

[0162] 将600ml的ParrTM反应器抽空并装入250g(0.62mol)1,3-二碘六氟丙烷 $\text{I}-\text{C}_3\text{F}_6-\text{I}$ (由实例1制得)和12g(0.06mol)叔丁基-2-己酸乙酯过氧化物,并搅拌。将反应器加热至75°C,并且在40psi下在四小时内加入30g(0.47mol)1,1-二氟乙烯加入并使其反应20h。将反应器冷却至25°C,并且将269g产物混合物从反应器排出。真空蒸馏得到126g(0.27mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{I}$,其在125°C/90托真空下沸腾。更高的沸腾切主要包含46g(0.09mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ 。使95g(0.51mol)的量的三丁胺与两小时内加入的126g(0.27mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{I}$ 反应。反应温度达到45°C,并且在冷却至25°C后,加入250g的20% H_2SO_4 。在90

℃/90托真空下的真空蒸馏蒸馏出水 and 包含大约91%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{I}$ 、4.1%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、1.0%的 $\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{I}$ 、1.0%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 和0.3%的 $\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{I}$ 的混合物。将64g (0.19mol) 具有94℃沸点的1-碘-1,1,2,2,3,3,5,5-八氟戊烯 $\text{IC}_3\text{F}_6\text{CH}=\text{CF}_2$ 基于1,1-二氟乙烯以40%的产率分离。内部 CFCl_3 的 ^{19}F NMR化学位移(-) ppm高场, $\text{ICF}_2(\text{a})\text{CF}_2(\text{b})\text{CF}_2(\text{c})\text{CH}=\text{CF}_2(\text{d},\text{e})$, a: -58.1, t/t; b: -115.5, m; c: -106.9, m; d: -71.2, d/t; e: -72.7, d/t; 内部TMS的 ^1H NMR (+) ppm低场, $-\text{CH}(\text{f})=\text{CF}_2$, f: 4.67, d/t。

[0163] 实例4: $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{I}$ 的制备

[0164] 将600ml的ParrTM反应器抽空并装入398g (0.88mol) 1,4-二碘八氟丁烷 $\text{I}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{I}$ (由实例2制得) 和38g (0.18mol) 叔丁基-2-己酸乙酯过氧化物, 并搅拌。将反应器加热至72℃, 并且在40psi下在六小时内加入30g (0.47mol) 1,1-二氟乙烯并使其反应20h。将反应器冷却至25℃, 并且将439g产物混合物从反应器排出。真空蒸馏得到159g (0.31mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{I}$, 其在105℃/17托真空下沸腾。附加的真空蒸馏得到87g (0.16mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$, 其在150℃/1托真空下沸腾。使83g (0.44mol) 的量的三丁胺与在两小时内加入的117g (0.23mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{I}$ 反应。反应温度达到38℃, 并且在冷却至25℃后, 加入250g的20% H_2SO_4 。在90℃/90托真空下的真空蒸馏蒸馏出水 and 包含大约94.1%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、1.7%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CF}_2$ 、0.8%的 $\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、0.6%的 $\text{CF}_3\text{CH}=(\text{CF}_2)_3\text{I}$ 和0.4%的 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 的混合物。将具有126℃沸点的56g (0.14mol) 1-碘-1,1,2,2,3,3,4,4,6,6-十氟己烯 $\text{IC}_4\text{F}_8\text{CH}=\text{CF}_2$ 基于1,1-二氟乙烯以30%的产率分离。内部 CFCl_3 的 ^{19}F NMR化学位移(-) ppm高场, $\text{ICF}_2(\text{a})\text{CF}_2(\text{b})\text{CF}_2(\text{c})\text{CF}_2(\text{d})\text{CH}=\text{CF}_2(\text{e},\text{f})$, a: -58.8, t/t; b: -113.0, m; c: -123.3; d: -108.6; e: -71.0, d/m; f: -72.2, d/m; 内部TMS的 ^1H NMR (+) ppm低场, $-\text{CH}(\text{g})=\text{CF}_2$, g: 5.85, d/q。

[0165] 实例5: $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{I}$ 的制备

[0166] 将600ml的ParrTM反应器抽空并装入375g (0.83mol) 1,4-二碘八氟丁烷 $\text{I}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{I}$ (由实例2制得), 并搅拌。将反应器加热至206℃, 并且在98psi下在11小时内加入52g (0.81mol) 1,1-二氟乙烯并使其反应一小时。将反应器冷却至25℃, 并且将410g产物混合物从反应器排出。真空蒸馏得到152g (0.29mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{I}$, 其在105℃/17托的真空下沸腾。使98g (0.52mol) 的量的三丁胺与一小时内加入的145g (0.28mol) $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{I}$ 反应。反应温度达到53℃, 并且在冷却至25℃后, 加入150g的33% H_2SO_4 。搅拌混合物并进行相分离。向底部产物相中加入100g蒸馏水。在90℃/90托真空下的真空蒸馏蒸馏出水 and 基于1,1-二氟乙烯收率为24%的76g (0.19mol) 1-碘-1,1,2,2,3,3,4,4,6,6-十氟己烯 $\text{IC}_4\text{F}_8\text{CH}=\text{CF}_2$ 。

[0167] 实例6: $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{CH}=\text{CF}_2$ 的制备

[0168] 使83g (0.44mol) 的量的三丁胺与一小时内加入的87g (0.16mol) $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (由实例4制得) 反应。反应温度达到48℃, 并且在冷却至25℃后, 加入250g的20% H_2SO_4 。在90℃/90托真空下的真空蒸馏蒸馏出水 and 包含大约60.9%的 $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CF}_2$ 、20.2% of $\text{CF}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、8.2% $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 和0.05%的 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 的混合物。将具有92℃沸点的25g (0.08mol) 1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,8,8-十二氟辛二烯 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}=\text{CF}_2$ 分离。内部 CFCl_3 的 ^{19}F NMR化学位移(-) ppm高场, $\text{CF}_2(\text{a},\text{b})=\text{CHCF}_2(\text{c})\text{CF}_2(\text{d})\text{CF}_2(\text{d})\text{CF}_2(\text{c})\text{CH}=\text{CF}_2(\text{a},\text{b})$, a: -71.4, d/m; b: -72.6, d/m; c: -108.6, m; d: -124.0, m; 内部TMS的 ^1H NMR (+) ppm低场, $-\text{CH}(\text{g})=\text{CF}_2$, g: 4.64, d/t。

[0169] 实例7:含氟弹性体的制备

[0170] 将4升反应器装入2,250克水、2克过硫酸铵 (APS, (NH₄)₂S₂O₈)、和8克磷酸氢二钾 (K₂HPO₄) 50%水溶液、3.5克HFE-7500、和3.5克上文实例3中制得的分离产物,所述分离产物包含含有大约91%的CF₂=CH(CF₂)₃I、4.1%的CF₂=CH(CF₂)₃CH=CF₂、1.0%的CF₃CH₂(CF₂)₃I、1.0%的CF₂=CH(CF₂)₃CH₂CF₂H和0.3%的I(CF₂)₃I的混合物。将反应器抽空,所述真空被破坏并且反应器用氮气加压至25psi (0.17MPa)。将该真空和加压过程重复三次。去除氧气后,将反应器加热至80℃并且破坏真空,然后用六氟丙烯 (HFP) 加压至40psi (0.28MPa)。然后将反应器装入四氟乙烯 (TFE)、偏二氟乙烯 (VDF) 和上文所述的六氟丙烯 (HFP),从而使反应器压力达到200psi (1.38MPa)。TFE、VDF和HFP的总预载分别为25.8克、78.9克和243.6克。在650rpm下搅拌反应器。由于聚合反应中的单体消耗使得反应器压力降低,因此需将TFE、VDF和HFP连续送入反应器,以使压力保持在200psi (1.38MPa)下。HFP/VDF和TFE/VDF的比率按重量计分别为0.61和0.23。4.5小时后,停止送入单体,并且将反应器冷却。所得的分散体具有31.2重量%的固体含量和3.3的pH。分散体粒度为240nm,并且分散体的总量为3,873克。

[0171] 对于凝结物,将942g按照上述方法制得的分散体加入2,320mL的1.25重量%的MgCl₂水溶液中。通过将凝结物通过粗滤布过滤并轻轻挤压以除去多余的水来回收胶粒。将胶粒送回凝结容器,并且用去离子水总计冲洗3次。在最终冲洗和过滤后,将胶粒在130℃烘箱中干燥16小时。所得含氟弹性体生胶在121℃下具有53的门尼粘度。提供FT-IR分析,该含氟弹性体含有16.0重量%的TFE共聚单元、48.9重量%的VDF共聚单元和33.2重量%的HFP共聚单元。氟含量为67.8重量%。

[0172] 使用6"两辊研磨机,通过将来自上文的100份含氟弹性体生胶与30份N990炭黑、2份2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烷、和3份TAIC混配,来制备含氟弹性体化合物。

[0173] 通过使用Alpha Technology RPA 2000以MDR (移动盘式流变仪) 模式以及ASTM D 5289-95中所述的程序测试未固化的配混混合物,来研究样品的固化流变性。含氟弹性体化合物表现出良好的固化特性,并且90%固化时间 (t' 90) 为0.1.6分钟,并且δ扭矩 (MH-ML) 为8.11b-in (9.2dNm)。测试结果汇总于表1中。

[0174] 表1

[0175]

	实例7
固化流变特性 (MDR) 12min@177℃	
ML (in-lb)	0.8
MH (in-lb)	8.9
Δ 扭矩 (in-lb)	8.1
ts2 (min)	0.6
t' 50 (min)	0.8
t' 90 (min)	1.6
tanδML	1.4
tanδMH	0.259

[0176] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,关于本发明的可预见的修改和改变对本

领域技术人员来说将是显而易见的。为了示例性目的,本发明不应限于此申请中所示出的实施例。如果在本说明书和以引用方式并入本文的任何文件中的公开内容之间有冲突或矛盾,则以本说明书为准。