



(12) 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 86108018

[51] Int.Cl⁴
C08G 65/32

[44] 审定公告日 1989 年 12 月 27 日

[22] 申请日 86.11.2

[30] 优先权

[32] 85.11.20 [33] IT [31] 22920A / 85

[71] 申请人 奥西蒙特公司

地 址 意大利米兰

[72] 发明人 杰拉尔多·卡波里齐 吉安·托
马索·维奥拉 朱塞佩·马尔基奥尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英 王 惠

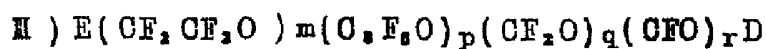
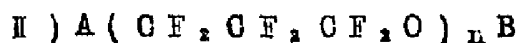
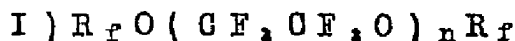
说明书页数: 5 附图页数: 1

[54] 发明名称 新功能性全氟聚醚及其制备方法

[57] 摘要

本发明是使带有中性端基的高分子量的全氟聚醚裂解的方法。这种高分子量的全氟聚醚是由全氟烯烃经光氧化, 或由氢化的聚氧烯烃经氟化, 或由部分氟化的氧杂环丁烷 (oxetane) 经开环聚合制成的。此裂解方法是以选自过渡金属或铝、锡、锑的氟化物, 氟氧化物或氧化物作为催化剂, 在 150℃ 至 380℃ 下进行的。经此裂解方法, 生成带有中性和酸性端基的低分子量全氟聚醚。酸式全氟聚醚再经转化反应, 制得功能性全氟聚醚, 用以合成新聚合物。

1. 一种具有下列类型的全氟聚醚的裂解方法，



式中， n, m, p, q, r 均为整数，

n 从 2 至 200，

m, p, q 和 r 从 1 至 100，

$m + p + q + r$ 之和从 4 至 400，

$R_f = OF_2$ 或 CF_3 ，

$A = F, OR_f$ ，

$B, D =$ 有 1 至 3 个碳的全氟烷基，

$E = F, OR'_f$ 其中 R'_f 为有 1 至 3 个碳的全氟烷基；此

裂解方法包括在催化剂存在下，将 I)，II) 或 III) 式的全氟聚醚加热到 150°C 至 380°C，此处用催化剂有选自过渡金属钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、铅、钼、锌或金属铝、锡、锑的氟化物，氧氟化物或氧化物。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征是裂解过程是在氟存在下进行的。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征是催化剂用量为全氟聚醚原料重量的 0.1% 至 10%。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其中裂解产物不断地用蒸馏的方法从反应混合物中分离出来。

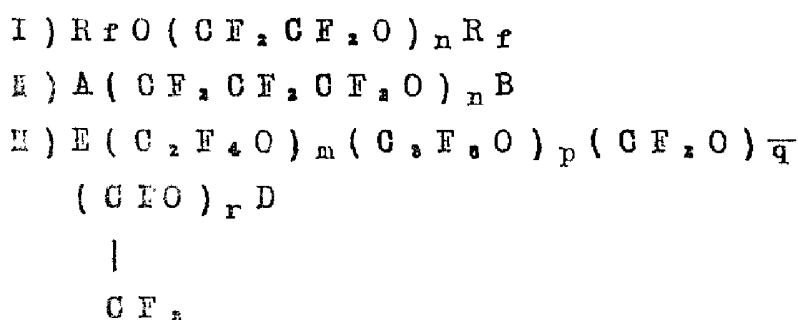
新功能性全氟聚醚及其制备方法

本发明是关于由高分子量全氟聚醚经裂解制备低分子量全氟聚醚的方法，而这种高分子量全氟聚醚是由全氟烯烃经光氧化，或部分氟化的氧杂环丁烷(Oxetane)经开环聚合，或氟化的聚氧烯烃经氟化制备的。

众所周知，采用目前的方法制得的上述全氟聚醚大部分分子量过高。而在实际应用中这些高分子量的全氟聚醚的使用受到限制。众所周知，电子行业的一些领域要求使用平均分子量很低的全氟聚醚，要求全氟聚醚平均分子量可适用于高真空泵油。

本发明的目的是提供一种降低上述全氟聚醚平均分子量的方法，用全氟聚醚链裂解的办法可达到所需之值。

更确切地讲，本发明的方法是关于下列类型的全氟聚醚的裂解处理：



式中， n ， m ， p ， q 和 r 均为整数；

n 为2至200；

m 为1至100；

p ， q 和 r 为1至100；

$(m + p + q + r)$ 之和为4至400；

$R_f = CF_3$ 或 C_2F_5 ;

$A = F, OR_f$;

$B, D = 1$ 至 3 个碳的全氟烷基;

$E = F, OR'_f$, 此处 R'_f 为 1 至 3 个碳的全氟烷基。

该裂解方法包括在催化剂存在下将 (I), (II) 或 (III) 式的全氟聚醚加热到 $150^\circ C$ 至 $380^\circ C$, 此处用催化剂有选自过渡金属钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、铅、钼、铀或金属铝、锡、锑的氟化物, 氟氧化物或氧化物。

催化剂用量为全氟聚醚原料重量的 0.1% 至 10% 。

本发明的裂解方法也可用于由全氟烯烃的混合物光氧化直接制得的式 (III) 类全氟聚醚, 其中有部分端基是酸性基团 $-COF$ 。对于后者, 需要较大催化剂用量, 也要延长处理时间并提高处理温度。

式 (II) 所示是由氧杂环丁烷开环直接制得的全氟聚醚, 也可进行类似的裂解处理。这种聚醚的单体单元是 $-CH_2CF_2CF_2O-$ 在欧洲专利公开 $148,482$ 号中对此聚醚已有报导。

反应时间的变化范围很宽, 例如约从 1 分钟至数小时, 以 3 分钟至 5 小时适宜。

因此, 选择适当的操作条件和不同特性的催化剂处理高分子量的全氟聚醚原料, 就可能得到预期平均分子量为主的全氟聚醚产物。

全氟聚醚原料可按照已有的专利申请方法制得。例如, 按照美国专利 $4,534,039$ 可制备 (I) 类全氟聚醚; 按照欧洲专利公开 $148,482$ 号可制备 (II) 类全氟聚醚; 按照美国专利 $3,665,041$ 可制备 (III) 类全氟聚醚。

如上所述, 本方法的优点在于可以富集特定最有用的分子量范围,

从而改善用通常方法制备的全氟聚醚的分子量分布。在制备过程中，为了得到有确定分子量的产物，生产方法有很大的灵活性是很重要的。众所周知，最终产物的分子量与其粘度特性和蒸气压特性是密切相关的。

为达到此目的，应具有下列条件：

a) 温度要控制在 150°C 至 380°C 范围，这要取决于所用催化剂的性质和用量；

b) 所用的催化剂的浓度和类型。

适用于本发明方法的催化剂可由前面列举的元素的化合物制得，也可以不用氟化物或氟氧化物，只要在反应条件下，至少能部分转化成相应的氟化物或氟氧化物，进而被处理的全氟聚醚脱氟的催化剂亦可采用。

已经证实，钴和镍的最高氧化态的氟化物是有效的催化剂。采用钴和/或镍的低于最高氧化态的不同卤化物作催化剂，效果也较好，但要向反应釜中不断通入气态氟，以使最高氧化态的相应氟化物就地生成。

钛可以二氟氧钛 (TiOF_2) 使用。

制备二氟氧钛 (TiOF_2) 较好的方法是，在钛或其合金存在下，将全氟聚醚在氧气流中加热至 300°C 以上就地生成二氟氧钛。

在所列举的氧化物中，二氧化钛 (TiO_2) 和氧化铝 (Al_2O_3) 尤其适于作本发明方法的催化剂。

具有特定形态和结构的氟化铝是一种特别适用于本发明方法的催化剂。这种催化剂在申请人已提交的意大利专利申请号 210521/84 中已有详述。

将无水溴化铝(AlBr_3)加到全氟聚醚原料中,可在反应期间就地生成含氟化铝(AlF_3)的催化剂。事实上,在反应条件下,溴可被全氟聚醚中的氟所取代。

氟化物和氟氧化物也可由相应的卤化物在氟存在下,在裂解过程中就地制备。

在裂解过程中,全氟聚醚的分子量(MW)降低,同时酸性增强。由于醚键的断裂,导致下列各种类型的酸性端基的形成:

由(I)和(II)两类全氟聚醚生成 $-(\text{O})\text{CF}_2\text{COF}$ 和 $-(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$;

由(III)类全氟聚醚生成 $-(\text{O})-\text{CF}_2\text{COF}$, $-(\text{O})\text{CF}-\text{COF}$ 或酮基 $(\text{O})\text{CF}_2\text{CO}$



同时也形成带有1至3个碳的全氟烷基型的中性端基。如端基没有与链上的氧键合,氧则存在于酸性端基中。

所有情况得到的产物分子量均较原料聚醚为低,并带有残留酸性。如果想要得到中性全氟聚醚(PFPE),在紫外光照射下,用单质氟处理,可以消除残留酸性。如申请人已提交的意大利专利申请号19498A/85中所述,或不用紫外光照射,在120°C至250°C温度下加热,这样就可得到较低平均分子量的完全中性全氟聚醚。

这样,本发明提供了一种将高分子量的全氟聚醚高产率地转化成低分子量的中性全氟聚醚的方法。如上所述,这种低分子量的中性全氟聚醚是非常有用的。

本发明的另一个目的是，用本发明的方法，可制得新功能性全氟聚醚，它可用 (I) 和 (II) 两类相应的通式表示，并带有下列一种或两种端基：

1) (I) 类是 $\text{—OOF}_2, \text{COF}$

2) (II) 类是 $\text{—OOF}_2, \text{OF}_2, \text{COF}$

如前所述，上述裂解过程实际上可得到的是中性和酸性两种端基。

中性端基是：

3) $\text{—OCF}_3, \text{CF}_3$ ，

4) $\text{—OCF}_3, \text{OF}_2, \text{CF}_3$ ，

如果反应在无氟 (F_2) 存在下进行，缩短与催化剂的接触时间，可得到最多的酸性端基。相反，如果反应在通氟下进行，由于氟诱发了已知的中和反应，结果酸性端基几乎全部被消除。

由于重复的单体单元是线性的，得到的聚合物分子的中性端基 (即全氟烷基) 和酸性端基的比例大体固定，但是统计地分布在链端。因此，存在 带有两种中性端基 3) 和 4) 的分子；一种中性端基和一种酸性端基的分子；和两种酸性端基 1) 和 2) 的分子。如果改变裂解反应的条件，即如前所述，缩短全氟聚醚与催化剂的接触时间，例如减压蒸馏从反应混合物中不断分离出反应产生的低分子量产物，由于端基 1) 和 2) 的脱羧，中性分子的数量就会增加。通过加碱形成盐和随之的蒸馏 (可水蒸气蒸馏)，可将酸性分子进一步从中性分子中分离出来。

残留物由带一个和两个官能团的酸性全氟聚醚与碱生成的盐组成，经强酸酸化，生成带 —COOH 端基的酸性全氟聚醚。

用此法制得的带酸性端基的全氟聚醚，可用已知反应转化成带有

其他官能团的全氟聚醚。例如，可将羧基转化成酰胺、酯，又可以进一步转化成其他官能团，如腈、异氰酸酯、羟基等。

制备某些官能团的方法，如美国专利 4,094,911 所述。

功能性全氟聚醚可作为单体使用，通过加聚或缩聚，制成低玻璃化温度 (T_g 小于 -78°C) 的聚合物。

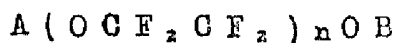
例如，可制得聚醚、聚醇、聚氨基甲酸酯、聚醚、聚酰胺、聚胺、聚丙烯酸酯。

本发明的最佳实施方案是在裂解过程进行中，使具有满意的低分子量产物连续地从反应混合物中分离出来。要将化学裂解不断与分馏处理结合进行才能达到目的，例如蒸馏、急骤分离或分子蒸馏，这些分馏处理在裂解后立即进行或与裂解同时进行。

下列实施^(例)用以阐明本发明，但不限制本发明。

实施例 1

取 10 克按照美国专利 4,523,093 实施例 1 制备的结构为 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_3$ 的全氟聚醚和 0.1 克按照意大利申请号 NO.21,052 A/84 实施例 1 制备的 Y 型氟化铝 (Y-AlF_3) 加入到容积为 20 厘米³ 的用油浴加热的高压釜中 (Hastelloy autoclave)。240°C 加热 10 分钟，然后得到的产物在真空中蒸发，并收集到干冰/丙酮的 -80°C 冷阱中。产物重 9 克，由 20:80 的酸性和中性分子的混合物组成。分析结果表明，混合物由下列分子组成：



式中 A 与 B 相同或不同，代表 $-\text{CF}_3$ ， $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ， $-\text{CF}_2-$

COF ; n 从 0 至 3。

实施例 2

所用设备和全氟聚醚原料与实施例 1 相同，但加入 0.1 克二氧化钛 (TiO_2)。反应在 220°C 进行 10 分钟。制得 9.3 克低沸点的产物，其分子结构与实施例 1 的产物类似，只是酸性和中性分子的分布与实施例 1 不同，其比例为 3:10。

实施例 3

使用一个容积为 1200 毫升，备有搅拌器、加热器、分馏柱和干冰冷阱的金属反应釜，适于在 50 毫米汞高至 20 个大气压下使用。取 1000 克按照欧洲专利申请号 148,482 的实施例 14 步骤制备的，结构为 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2$ ，平均分子量为 4,000 原子质量单位 (a. m. u.) 的全氟聚醚 (PFPE) 和 10 克按意大利专利申请号 21,052 A/84 制备的 1) 型氟化铝 (AlF_3) 加入到反应釜中。反应混合物加热至 280°C 并保持 25 分钟，冷却并过滤后，在反应釜中可得到 700 克平均分子量为 1,500 原子质量单位的全氟聚醚，同时，在干冰冷阱中可得到 200 克分子量为 570 原子质量单位的产物。

分子量为 1,500 原子质量单位的 700 克全氟聚醚产物，经碱处理并蒸馏后，得到 490 克中性馏分和 210 克单酸和双酸的全氟聚醚的混合物。分子量为 570 原子质量单位的 200 克产物是由酸性与中性分子之比等于 0.33 的混合物组成。

实施例 4

试验与实施例 3 相同，反应后，在 270°C 下进行减压 (150—200 毫米汞柱) 精馏 25 分钟。蒸馏出 800 克分子量为 700 原子质量单位的全氟聚醚产物，其酸性与中性分子之比等于 0.45。

实施例 5

取 1000 克实施例 3 所用的全氟聚醚 (平均分子量为 4,000) 原料和 10 克与实施例 3 所用的同类型氟化铝 (AlF_3)，加入到一个备有搅拌器、加热器和干冰冷阱的容积为 1200 毫升的金属反应釜中。

加热至 300°C ，保持 60 分钟。

加热和过滤后，在反应釜内可得到 500 克分子量为 980 原子质量单位的聚醚，其酸性与中性分子之比为 0.05。

在干冰冷阱中可得到 370 克分子量为 560 原子质量单位的全氟聚醚，其酸性与中性分子之比为 0.25。

将 400 克这样制得的分子量为 980 原子质量单位的产物转移到—个镍反应釜中，通单质氟 (F_2)，在 150°C 连续中和 18 小时，得到的中性全氟聚醚产率达 95%。

将其余 100 克产物在 20°C 通氟 (F_2)，并用紫外线光射 5 小时，可得到与上述极为相似的结果。

实施例 6

取 1000 克实施例 3 中所用的全氟聚醚和 10 克重量比为 1:3:1 的氯化钴 (CoCl_2)、氧化亚铁 (FeO) 和三氧化铬

(CrO_2) 的混合物, 放入备有搅拌器、加热器和干冰冷阱的容积为 1200 毫升的镍反应釜。

在流量为 10 升/小时的氮气流中, 加热到 300°C , 逐渐代之以氟气流。

在 120°C 反应 10 小时后, 产物全氟聚醚分子量为 3,500, 再继续反应 10 小时, 产物分子量为 2,900。反应終了, 可得到 800 克分子量为 2,900 的全氟聚醚, 残留酸性相当于每 1200 个中性分子中有 1 个酸性分子。反应产物过滤后, 在 180°C 通氟 (F_2) 在镍反应釜中使酸性端基完全被转化成中性。

实施例 7

取 500 克由 C_2F_6 和 C_2F_4 制得的具有通式 (II) 的全氟聚醚, 其粘度为 1200 厘泊 (cSt), 和 5 克实施例 3 所述同种氟化铝 (AlF_3), 加入到备有搅拌器、加热器和干冰冷阱的反应釜中。在 300°C 反应 20 分钟, 滤去氟化铝 (AlF_3) 可得到 380 克粘度为 45 厘泊的油状产物。

挥发性反应产物凝聚于干冰冷阱中, 可以得到 50 克粘度为 3 厘泊的全氟聚醚。

在真空下精馏粘度为 45 厘泊的酸性产物, 可得到 156 克粘度为 7 厘泊的前馏分, 将此前馏分放入容积为 150 毫升的筒形光化学反应釜中, 用 TQ 150 型 Hanau 灯照射 18 小时; 此灯的发射波长是 250 至 300 毫微米, 强度为 1.5×10^{-5} 爱因斯坦/分 (Einstein/min)。

照射后可得到 143 克粘度为 10 厘泊的油状产物和少量酸性分

子残留物。

按照英国专利 1, 104, 482 所述的方法, 在 220°C 用氢氧化钾在反应釜中完全中和。

可得到 130 克粘度为 14 厘沱的中性油状产物。

实施例 8

取 1000 克实施例 7 中所用的 (Ⅲ) 型全氟聚醚和 10 克比例为 1:3:1 的氯化钴 (CoCl_2), 氯化亚铁 (FeCl_2) 和三氯化铬 (CrCl_3) 的混合物, 加入到容积为 1200 毫升, 备有搅拌器、加热器和干冰冷阱的镍反应釜中。在流量为 10 升/小时的氟气流中, 加热到 220°C, 逐渐代之以氟气流。在 220°C 反应 1.1 小时, 得到的全氟聚醚产物的粘度为 200 厘沱, 再反应 1.2 小时, 全氟聚醚产物的粘度为 50 厘沱。

反应終了, 可得到 850 克粘度为 50 厘沱的全氟聚醚, 残留酸度为 0.03 毫克当量/克 (meq/g)。过滤得到的产物, 并在 180°C 下镍反应釜中, 通单质氟, 氟化酸性端基, 使其完全中和。

实施例 9

取 420 克按照实施例 3 的方法制备的酸式混合物, 渗透压法测定其分子量为 1500 原子质量单位, 用甲醇酯化, 保持回流 5 小时。除去醇相后, 全氟酸甲酯层在 100°C 及 0.1 托下真空处理 (Vacuum Stripping) 2 小时, 使其纯化。

得到的 425 克甲酯, 用硼氢化钠继续还原成单官能团和双官能团的醇式全氟聚醚的混合物。如美国专利 3, 814, 741 所述。

这个醇混合物(产物B)用醋酸酐滴定表明其官能度,相当于1.33醇基。

取50克产物溶于 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ (氟里昂113),和乙醚的混合物中,按照意大利专利申请号19,629A/85所述的方法在化学计量摩尔数的吡啶存在下,与3.5克丙烯酰氯反应。

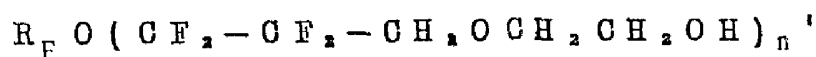
滤去吡啶盐酸盐。并用冰水洗涤,最终得到相应的醇式全氟聚醚的丙烯酸酯混合物。

配成5%重量百分浓度的全氟聚醚丙烯酸酯的氟里昂113溶液,用于浸渍录相磁带。除去溶剂后,在30米/分的转速下,用3百万拉德剂量的电子束轰击。

经电子束轰击处理的录相磁带,涂上一层保护膜。经测定保护膜上与水的接触角为 120° ,而未经处理的录相磁带与水的接触角为 50° 。

实施例10

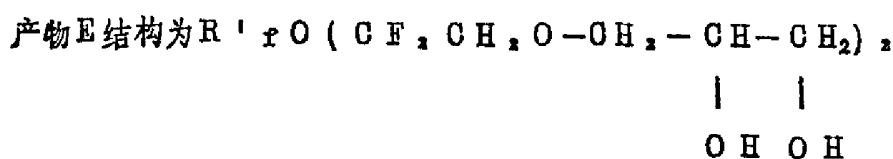
取100克实施例9的产物B溶于氟里昂113(Freon 113),用化学计量摩尔数的硼氢化钠处理,进而与8克环氧乙烷在 50°C 反应,反应终了的混合物用水洗并干燥后,得到下列结构的产物(产物D):



式中 R_F 为实施例3所述的全氟聚醚链,

$$n' = 1 \text{ 或 } 2$$

50克产物D与17克产物E反应。



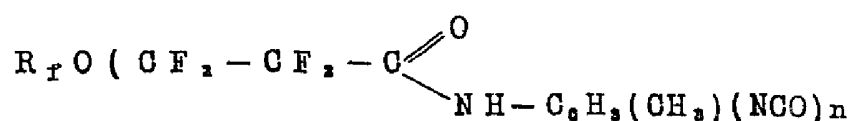
式中 R' 为Fomblin Z型结构, 分子量为1500原子质量单位, 是按照3M专利(美国专利3,972,356中的化合物V II)制备。

生成的产物混合物(产物F)50克与5.8克甲苯二异氰酸酯, 在50°C反应3小时, 得到有类似橡胶特性的聚合物, 其玻璃化温度低于-80°C。用此聚合物做成的测试片进行拉伸应力试验, 抗张强度为20公斤/厘米², 延伸率为450%。

用17克产物D及17克产物E的混合物与5.3克甲苯二异氰酸酯及0.1% (重量) 乙酰丙酮铁类催化剂在30°C反应1小时, 之后放入平板间于100°C压片3小时。所得薄片具有抗张强度50公斤/厘米², 延伸率350%。

实施例11

200克按实施例3所述的方法制备的单官能团和双官能团的酸式全氟聚醚混合物(分子量为1500)溶于氟里昂113中, 与47克甲苯二异氰酸酯在120°C反应2小时。逸出二氧化碳并冷却后, 用甲苯洗去过量的甲苯二异氰酸酯。在 10^{-3} 毫米汞柱的真空和50°C下蒸发并干燥, 根据分析结果, 得到的产物如下式:



式中 $n = 1$ 或 2

R_f = 实施例 3 所述的全氟聚醚链。

用丁胺滴定也证明异氰酸基的存在。

20克上述产物溶于0.05克醋酸钾，所得之混合物用于在温式 (Winchester) 硬磁盘表面涂上一层厚度 $100 \text{ \AA}$ 的薄膜，再放入烘箱在 100°C 放置 10 小时。

此聚合物薄膜具有优良的耐磨性，并且硬磁盘表面的静摩擦系数为 0.2。

实施例 12

50克带羟乙基的醇式全氟聚醚 (实施例 10 中的产物 D) 溶于体积比为 1:1:1 的氟里昂 113, 丙酮和叔丁醇的混合溶剂中，与 9.1 克苯基—双—1.3 (六氟亚丙基) 醇、10克环氧氯丙烷和 7 克氢氧化钠进行反应。

反应混合物回流 8 小时，得到很粘稠的产物，用旋转粘度计测定，其粘度在 50°C 时为 4,000 泊。

取 50 克反应得到的环氧聚合物与 1 克乙二胺混合，在 60°C 下放在两平板间压片 3 小时。

得到一种橡胶状的薄片，制成测试片，进行拉伸应力试验，抗张强度为 50 公斤/厘米²，延伸率 350%。