



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103370345 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201180067219. 8

C08F 8/04(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 06

C08F 8/44(2006. 01)

C08F 16/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/424, 153 2010. 12. 17 US

(56) 对比文件

US 4544458 , 1985. 10. 01,

CN 1582304 A, 2005. 02. 16,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 09

审查员 汤建凯

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/063383 2011. 12. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/082454 EN 2012. 06. 21

(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 米格尔·A·格拉

格雷格·D·达尔克

丹尼斯·杜谢恩 福士达夫

沃纳·M·A·格鲁泰尔特 裘再明

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C08F 14/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书17页

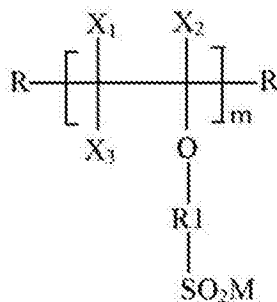
(54) 发明名称

高度氟化的亚磺酸的低聚物和共低聚物及其盐

(57) 摘要

本发明提供了一种包含高度氟化的亚磺酸盐低聚物的低聚物。

1. 一种低聚物,其包含根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物,



其中, X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自F、Cl和 CF_3 ;R独立地选自H、I、Br、直链或支链烷基以及直链或支链氟代烷基基团,其任选地包含杂原子;R1为直链或支链全氟化的连接基团,该连接基团可以是饱和的或不饱和的、取代的或未取代的,并且任选地包含杂原子;M为阳离子;且其中m至少为2,

其中所述低聚物具有不超过20,000克/摩尔的数均分子量。

2. 根据权利要求1所述的低聚物,其还包含衍生自根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物的盐。

3. 根据权利要求1所述的低聚物,其中R1选自:

$-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-0(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-0-(\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[0-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[0-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_b]_c-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-0-]_b-[(\text{CF}_2)_c-0-]_d-$ 以及它们的组合,其中a、b、c和d独立地为至少1。

4. 根据权利要求1所述的低聚物,其中R1选自:

$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-0-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。

5. 根据权利要求1所述的低聚物,其中M选自: H^+ 、 NH_4^+ 、 PH_4^+ 、 H_3O^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{+2} 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 和 Cu^{+2} ,和/或包括但不限于 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}^+$ 的有机阳离子,以及它们的组合。

6. 根据权利要求1所述的低聚物,其中所述低聚物为水溶性的。

7. 一种包含权利要求1所述的低聚物的水性乳液。

8. 一种衍生自权利要求7所述的水性乳液的含氟聚合物。

高度氟化的亚磺酸的低聚物 and 共低聚物及其盐

[0001] 本发明涉及高度氟化的亚磺酸低聚物 and 共低聚物以及它们的盐。本发明涉及制备高度氟化的亚磺酸低聚物 and 共低聚物以及它们的盐的方法。

背景技术

[0002] 氟化的亚磺酸盐在含氟聚合物和烃加工中具有功用。合成氟化的亚磺酸盐的方法以及其作为中间体的用途已在文献中广泛报道。例如,高度氟化的烷烃亚磺酸盐可自相应的全氟烷烃卤化物经由脱卤和亚磺化反应制得,如C.M.Hu、F.L.Quing和W.Y.Huang, J Org Chem(有机化学杂志),1991,2801-2804以及W.Y.Huang, Journal of Fluorine Chemistry(氟化学杂志),58,1992,1-8中所报道。已开发出若干用于该反应中的试剂体系,例如亚磺酸盐加氧化剂、羟基甲烷亚磺酸盐、二氧化硫脲和连二亚硫酸钠。连二亚硫酸钠作为脱卤和亚磺化试剂的使用也在W.Y.Huang、B.N.Huang和W.Wang的Acta Chim.Sinica(化学学报)(英文版),1986,178-184和Acta Chim.Sinica(化学学报)(英文版),1986,68-72中有报道。后一出版物披露,与连二亚硫酸钠的水溶液的反应对于涉及水不溶性全氟烷基溴的反应来说太慢,并且需要共溶剂来改善各种反应物的互溶性和使得反应在30至35小时内完成。提及的共溶剂包括乙腈、乙二醇和二甘醇。

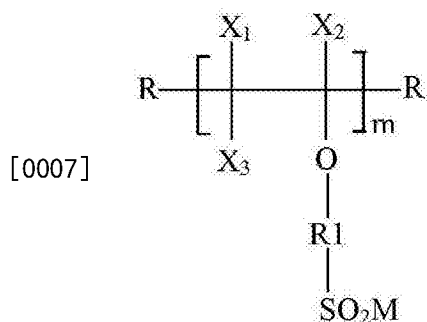
[0003] 又如,F.H.Wu和B.N.Huang, Journal of Fluorine Chem(氟化学杂志),67,1994,233-234报道,如果使用DMF、乙腈或醇作为共溶剂,则多氟烷基碘和多氟烷基溴二者均将在中性水溶液中与焦亚硫酸钠反应而以良好的收率给出相应的亚磺酸盐。类似地,CF₃CCl₃将与焦亚硫酸钠反应给出相应的亚磺酸钠。自相应的氟化的碘化物或溴化物开始制备氟化的亚磺酸盐的一个缺点在于,所得反应产物含有大量的副产物,特别是无机盐,其通常必须从亚磺酸盐移除。

[0004] 制备氟碳亚磺酸盐的替代方法也已公开于例如美国专利No.3,420,877中。该特别的制备包括使全氟烷基磺酰氟与碱金属亚硫酸盐或碱土金属亚硫酸盐在含有约10至约50重量%溶解了的极性惰性有机溶剂的水介质中反应,所述极性惰性有机溶剂选自二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二-正-丁基醚、四氢呋喃和二甘醇二乙醚。此方法通常不导致大量需要从所得产物移除的盐,但需要使用共溶剂,所述共溶剂可能有毒并且可能对其中最终采用该亚磺酸盐的过程如自由基聚合反应有负面影响。还已知使用NH₂NH₂还原这些氟化的磺酰氟来制备相应的亚磺酸盐。然而,所有已知的方法均限于制备单亚磺酸盐和二亚磺酸盐。

[0005] 仍需要高度氟化的亚磺酸低聚物 and 共低聚物及其盐以及制备它们的方法,所述方法不需要使用有毒溶剂并且优选地不需要进一步加工或纯化所得的反应混合物。还希望具有高度氟化的亚磺酸低聚物 and 共低聚物以及它们的盐的良好收率。

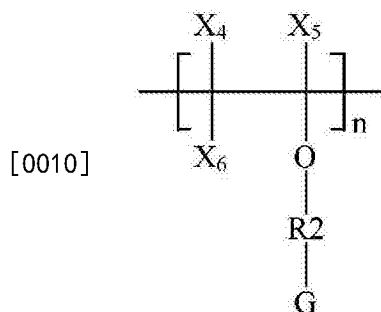
发明内容

[0006] 在一方面,本发明提供了一种低聚物,其包含根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物:



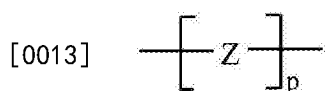
[0008] 其中, X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自F、Cl和 CF_3 ;R独立地选自H、I、Br、直链或支链烷基以及任选地含有链中杂原子的直链或支链氟代烷基基团;R1为直链或支链全氟化的连接基团,该连接基团可以是饱和的或不饱和的、取代的或未取代的,并且任选地包含链中杂原子;Y为卤离子;M为阳离子;m为至少2。

[0009] 在另一方面,本发明提供了之前公开的低聚物,其还包含高度氟化的乙烯基醚以提供根据式(II)的结构:



[0011] 其中, X_4 、 X_5 或 X_6 独立地选自H、F、Cl和 CF_3 ;R2为直链或支链氟化的连接基团,其可以是饱和的或不饱和的和取代的或未取代的,并且任选地包含链中杂原子;G选自全氟烷基、全氟烷氧基、官能团以及它们的组合;n为至少1;并且其中对 X_4 、 X_5 、 X_6 、G和R2进行选择使得根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚不同于根据式(I)的高度氟化的低聚磺酰卤。

[0012] 在又一方面,本发明提供了之前公开的低聚物,其还包含与式(I)和/或根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚组合的烯键式不饱和单体,以提供根据式(III)的结构:



[0014] 其中Z衍生自选自如下的单体:乙烯、丙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、氟化的烷基乙烯基醚、氟化的烷氧基乙烯基醚、含有官能团的氟化的乙烯基醚、全氟-1,3-间二氧杂环戊烯以及它们的组合,并且此外,其中p为至少1。

[0015] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0016] 如本文所用,术语:

[0017] “一个”和“所述”可互换地使用并意指一个或多个;“和/或”用来指示可能发生所述及情形之一者或二者,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B)。另外,本文中由端点描述的范

围包括该范围内所包含的所有数值(如,1到10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。另外,本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目(如至少2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个等等)。

[0018] “低聚物”指低于20,000g/mol、低于15,000g/mol、低于10,000g/mol、低于5,000g/mol、低于2,000g/mol、低于1,000g/mol、甚至低于500g/mol。

[0019] “连接基团”指二价连接基团。在一个实施例中,连接基团包含至少1个碳原子(在一些实施例中,至少2、4、8、10或甚至20个碳原子)。连接基团可以是直链或支链、环状或非环状的结构,其可以是饱和的或不饱和的、取代的或未取代的并且任选地含有一个或多个选自硫、氧和氮的杂原子和/或任选地含有一个或多个选自酯、酰胺、磺酰胺、羰基、碳酸酯、氨基甲酸乙酯、脲和氨基甲酸酯的官能团。

[0020] “高度氟化”意指具有部分氟化端基的全氟化的重复单体单元,可在由其衍生的低聚物上任选地包含氯。例如,当使用全氟化引发剂时,将产生全氟化亚磺酸低聚物。又如,当使用有机引发剂时,式(I)(上面示出)的“R”端基中将存在氢原子。

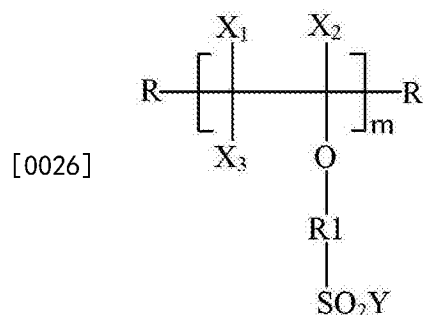
[0021] “亚磺酸盐”用来指示亚磺酸和亚磺酸盐两者。另外在本文中,“含氟亚磺酸盐”和“氟化的亚磺酸盐”可互换地使用,指示含有至少一个氟原子的亚磺酸和亚磺酸盐。

[0022] 含氟烯烃可用作制备含氟聚合物的共聚单体。含氟亚磺酸盐可用于制备无离子末端的含氟聚合物,所述无离子末端有益于聚合物的加工。含氟亚磺酸类反应性单体可用作表面活性剂、引发剂和给出独特的支化含氟聚合物的反应性单体。含有含氟亚磺酸基团的低聚物可引发链增长而提供复杂的含氟聚合物结构,例如梳形含氟聚合物结构。

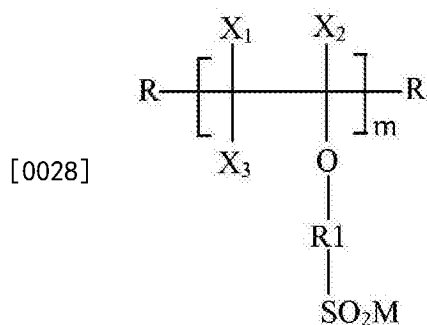
[0023] 本公开涉及根据下式(IV)的高度氟化的低聚亚磺酸及其盐。本发明涉及一种制备高度氟化的低聚亚磺酸的方法。在一些实施例中,制备高度氟化的低聚亚磺酸的方法包括步骤:

[0024] (a)提供高度氟化的乙烯基磺酰卤;

[0025] (b)用引发剂使所述高度氟化的乙烯基磺酰卤低聚以提供根据下式(I)的高度氟化的低聚磺酰卤:



[0027] 和(c)还原所述高度氟化的低聚磺酰卤为根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物,



[0029] Y为卤离子;M为阳离子;m为至少2。

[0030] 在一些实施例中,X₁、X₂和X₃独立地选自F、Cl和CF₃。R独立地选自氢、碘、溴、直链或支链烷基以及任选地含有链中杂原子的直链或支链氟代烷基基团。在一些实施例中,烷基基团具有至多20个碳原子。在一些实施例中,R1为直链或支链全氟化的连接基团。该连接基团可以是饱和的或不饱和的、取代的或未取代的并且任选地包含链中杂原子。

[0031] 在一些实施例中,Y为卤离子。可用于本发明中的卤离子包括氟和氯。M为阳离子。本发明中可用的示例性阳离子包括H⁺、NH₄⁺、PH₄⁺、H₃O⁺、Na⁺、Li⁺、Cs⁺、Ca⁺²、K⁺、Mg⁺²、Zn⁺²以及Cu⁺²,和/或有机阳离子,所述有机阳离子包括但不限于N(CH₃)₄⁺、NH₂(CH₃)₂⁺、N(CH₂CH₃)₄⁺、NH(CH₂CH₃)₃⁺、NH(CH₃)₃⁺、((CH₃CH₂CH₂CH₂)₄)P⁺等等,以及它们的组合。对于可用于本发明中的方法,m选自2或更大的任何数。

[0032] 在一些实施例中,高度氟化的乙烯基磺酰卤为全氟乙烯基磺酰卤,例如全氟乙烯基醚磺酰氟。示例性的根据本发明的全氟乙烯基醚磺酰氟包括但不限于

[0033] CF₂=CF-O-CF₂CF₂-SO₂F

[0034] CF₂=CF-O-CF₂CF₂-SO₂Cl

[0035] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂F

[0036] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂Cl

[0037] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF-SO₂F

[0038] |

[0039] CF₃

[0040] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF-SO₂Cl

[0041] |

[0042] CF₃

[0043] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂F

[0044] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂Cl

[0045] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂F

[0046] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂Cl

[0047] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂F

[0048] CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂Cl

[0049] CF₂=CF-O-CF₂CF₂-O-CF-SO₂F

[0050] |

[0051] CF₃

[0052] CF₂=CF-O-CF₂CF₂-O-CF-SO₂Cl

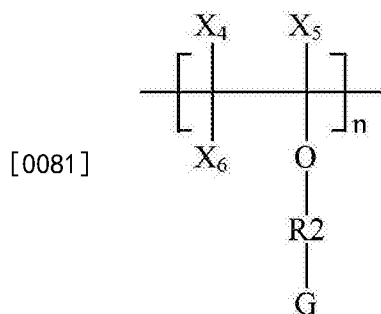
- [0053] |
- [0054] CF_3
- [0055] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0056] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0057] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}-\text{SO}_2\text{F}$
- [0058] |
- [0059] CF_3
- [0060] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0061] |
- [0062] CF_3
- [0063] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0064] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0065] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_3-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0066] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_3-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0067] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_4-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0068] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_4-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0069] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0070] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0071] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0072] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0073] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0074] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$
- [0075] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- [0076] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$ 。

[0077] 在一些实施例中,制备高度氟化的低聚亚磺酸的方法还包括步骤(d):酸化来自步骤(c)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物以及自其提取高度氟化的亚磺酸低聚物。步骤(d)中可使用任何酸。示例性的酸包括硫酸、盐酸和其他强无机酸等以及它们的组合。提取可用任何已知的提取技术进行,例如加或不加其他组分地使用真空汽提和/或过滤。示例性的组分包括但不限于醇、醚等。在一些实施例中,优选甲醇。在一些实施例中,优选甲基叔丁基醚。

[0078] 在一些实施例中,制备高度氟化的低聚亚磺酸的方法还包括步骤(e):将来自步骤(d)的高度氟化的亚磺酸低聚物转化以形成其盐。在一些实施例中,步骤(e)用有机碱进行。在一些实施例中,步骤(e)用无机碱进行。在一些实施例中,优选氢氧化铵。在一些实施例中,优选氢氧化钾。

[0079] 在一些实施例中,制备高度氟化的低聚亚磺酸的方法还包括在将剩余的磺酰卤水解为磺酸盐后通过高度氟化的低聚磺酰卤的部分还原所产生的磺酸盐。

[0080] 在一些实施例中,制备高度氟化的亚磺酸的方法还包括根据式(I)的高度氟化的低聚磺酰卤与高度氟化的乙烯基醚的共低聚,以提供根据式(II)的结构:



[0082] 在一些实施例中， X_4 、 X_5 或 X_6 独立地选自H、F、Cl和 CF_3 。在一些实施例中， R_2 为直链或支链氟化的连接基团。该连接基团可以是饱和的或不饱和的和取代的或未取代的，并且任选地包含链中杂原子。

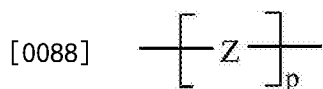
[0083] G选自全氟烷基、全氟烷氧基、官能团以及它们的组合。在一些实施例中，全氟烷基基团具有至多30个碳原子。在一些实施例中，全氟烷氧基基团具有至多30个碳原子。在一些实施例中，当G为官能团时，所述官能团选自羧酸及其衍生物、腈、磺酰卤、磺酸酯、亚氨酸酯、脘、醇、硫醇、碘、溴等以及它们的组合。

[0084] 变量n为至少1。对于可用于本发明中的方法，对 X_4 、 X_5 、 X_6 、G和 R_2 进行选择使得根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚不同于根据式(I)的高度氟化的低聚磺酰卤。

[0085] 在一些实施例中，根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚在例如步骤(c)中被还原以产生高度氟化的乙烯基醚的醇衍生物。例如，当式(II)中的G选择为羰基基团时，根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚在步骤(c)中被还原以产生其醇衍生物。

[0086] 式(I)中的 R_1 和式(II)中的 R_2 为直链或支链氟化的连接基团。在一些实施例中， R_1 和 R_2 独立地选自 $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-O(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-O-(\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 和 $-[(\text{CF}_2)_a-O]_b-[(\text{CF}_2)_c-O]_d-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_b]_c$ 以及它们的组合，其中a、b、c和d独立地为至少1。可用作本发明中的 R_1 和 R_2 的示例性直链和支链连接基团包括但不限于 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-O-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。

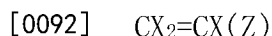
[0087] 在一些实施例中，制备高度氟化的亚磺酸的方法也可在上面示出的步骤(b)中包括根据式(I)的高度氟化的乙烯基磺酰卤与烯键式不饱和单体的共低聚，以提供根据式(III)的结构：



[0089] 在一些实施例中，Z衍生自选自如下的单体：乙烯、丙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、氟化的烷基乙烯基醚、氟化的烷氧基乙烯基醚、含有官能团的氟化的乙烯基醚、全氟-1,3-间二氧杂环戊烯等以及它们的组合。变量p为至少1。

[0090] 在一些实施例中，根据式(III)的烯键式不饱和单体可与根据式(I)的高度氟化的乙烯基磺酰卤和根据式(II)的高度氟化的乙烯基醚共低聚。

[0091] 在一些实施例中，当Z为含有官能团的烯键式不饱和单体时，所述官能团选自溴和/或碘。示例性的含有官能团的烯键式不饱和单体衍生自一种或多种下式(V)的化合物：



[0093] 在一些实施例中，每个X独立地选自氢或氟。在一些实施例中，Z选自碘、溴或 R_f-U ，其中U选自碘或溴， R_f 为任选地含有氧原子的全氟化或部分地全氟化的亚烷基基团。在一些

实施例中,可使用非氟化的溴代或碘代烯烃,例如乙烯基碘化物和烯丙基碘化物。示例性的含有官能团的烯键式不饱和单体包括但不限于:

- [0094] $\text{CH}_2=\text{CHI}$
- [0095] $\text{CF}_2=\text{CHI}$
- [0096] $\text{CF}_2=\text{CFI}$
- [0097] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$
- [0098] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{I}$
- [0099] $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0100] $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0101] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{I}$
- [0102] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0103] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{I}$
- [0104] $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0105] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0106] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0107] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0108] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0109] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0110] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0111] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0112] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0113] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0114] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$
- [0115] $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$
- [0116] $\text{CH}_2=\text{CHBr}$
- [0117] $\text{CF}_2=\text{CHBr}$
- [0118] $\text{CF}_2=\text{CFBr}$
- [0119] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
- [0120] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{Br}$
- [0121] $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$
- [0122] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$
- [0123] $\text{CF}_2=\text{CFCl}$
- [0124] $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$
- [0125] 以及它们的组合。

[0126] 在一些实施例中,低聚步骤(b)在不存在溶剂的情况下进行。即,不向步骤(b)中被低聚或共低聚的混合物中加入溶剂。在一些实施例中,低聚步骤(b)在存在溶剂的情况下进行。可用于本发明中的溶剂包括全氟化碳、全氟醚、氯氟醚、氯碳化合物、氢氟醚和水等以及它们的组合。

[0127] 溶剂应以足以允许反应过程中充分的搅拌和热传递的量存在。在一些实施例中,

可在反应完成后移除溶剂。

[0128] 可使用任何常规方法来移除溶剂,例如提取、减压蒸馏、柱层析和任何其他分离方法。

[0129] 在一些实施例中,使用了引发剂。可使用任何常规引发剂,例如过硫酸盐、过氧化物(例如,有机过氧化物,如二酰基过氧化物、过氧化酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物等)、光辐照、 γ 辐照、偶氮化合物等。在一些实施例中,优选的引发剂选自过氧化物类化合物。这里可提及过氧化氢、酰基过氧化物,例如过氧化二乙酰、过氧化二丙酰、过氧化二丁酰、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酰乙酰、过氧化二月桂酰、过氧化二琥珀酰或过氧化二戊二酰,但仅作为例子。此外,可提及水溶性过酸如过乙酸以及它们的水溶性盐(特别是铵盐、钠盐或钾盐)或它们的酯如过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。也可采用其他过酸的水溶性盐,特别是铵盐、钾盐和钠盐,如过氧单硫酸盐和过氧二硫酸盐、过磷酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐。此外,全氟酰基过氧化物或 Ω -氢全氟酰基过氧化物是合适的。可用于本发明中的偶氮化合物包括偶氮异丁腈和偶氮-2-氰基戊酸等。在一些实施例中,优选某些水溶性偶氮化合物。也可采用在10°C到50°C之间的温度下生成自由基到足够程度的常规活性氧化还原体系作为引发剂,尤其是在低温范围中。示例性的氧化还原体系包括水溶性过氧化物类化合物(优选地,过氧二硫酸盐)与亚硫酸氢盐或与焦亚硫酸盐或者其加成产物与甲醛、与硫代硫酸盐和与释放二亚胺的化合物例如与胍或偶氮二甲酰胺的组合,但仅作为例子。所提及化合物的盐,优选地碱金属盐、特别是铵盐,也存在于所述氧化还原组合中。如果低聚在有机溶剂中进行,则在每一种情况下,那些上面提及的催化剂必须选择为使得其充分可溶于所涉及的溶剂中。

[0130] 在本发明的方法中,可在步骤(b)中的低聚反应开始时加入整个量的引发剂。但可能有利的是在步骤(b)中的低聚过程中分较多批次连续地加入引发剂。同样,作为替代方案,可在开始时加入一部分引发剂量,剩余的可在后来分一批或多批加入。共活化剂即例如铁和银的可溶盐的加入可能有利,特别是在使用氧化还原体系作为引发剂时。

[0131] 可用于本发明中的还原剂包括常被称为还原剂的那些,例如下面列出的那些。示例性的还原剂包括金属氢化物,例如 MeLH_4 ,其中Me为碱金属,L为铝或硼;以及 MeH_x ,其中Me为碱金属或碱土金属,x为1或2。这些类型的还原剂包括例如氢化铝锂、硼氢化锂、硼氢化钾、硼氢化钠、氢化钠、氢化锂、氢化钾、氢化钡、氢化钙等。在一些实施例中,优选的还原剂为硼氢化钠。

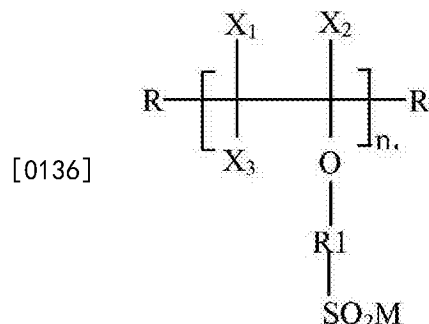
[0132] 在一些实施例中,可用的还原剂包括还原性无机酸。这些类型的还原剂包括例如碘化氢酸、溴化氢酸、氢磷酸(hydrophosphoric acid)、硫化氢酸、亚砷酸、亚磷酸、亚硫酸、亚硝酸、甲酸、草酸等。在一些实施例中,可用的还原剂包括金属和酸的混合物。可用于这些类型的还原剂中的金属包括例如锡、铁、锌、锌汞齐等。可用于这些类型的还原剂中的酸包括例如盐酸、硫酸、乙酸、磷酸、甲酸、三氟甲磺酸、三氟乙酸、三氯乙酸等。

[0133] 在一些实施例中,可用的还原剂包括有机金属化合物,例如丁基锂、格利雅试剂(例如具有1-8个烷基碳原子)、芳基卤化镁、三乙基铝、三异丁基铝、钠-苯、钠-萘等。在一些实施例中,低化合价金属化合物为可用的还原剂,例如氯化亚锡、硫酸亚铁、三氯化钛、氯化亚铁、硫酸亚锡、硫化亚铁、硫化亚锡、溴化亚铁、溴化亚锡、氢氧化亚铁等。在一些实施例中,无机酸的还原性盐和无机酸的化合物为可用的还原剂。这些类型的还原剂包括例如碘

化物、溴化物、硫化物、亚磷酸盐、亚硫酸盐、亚砷酸盐、连二亚硫酸盐、亚硝酸盐、甲酸盐等。金属、水、蒸汽、醇或碱的混合物也可用作本发明中的还原剂。还原性有机化合物如三乙醇胺、乙醛、甲醛、丙醛等以及还原性气体如一氧化碳、二氧化硫、碘化氢、溴化氢、硫化氢等也可用作还原剂。在一些实施例中,可用于本发明中的还原剂选自硼氢化钠、硼氢化钾、氢化铝锂、 NH_2NH_2 、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 和 KHSO_3 中的至少一者。

[0134] 下面的实施例代表本专利申请的主题:

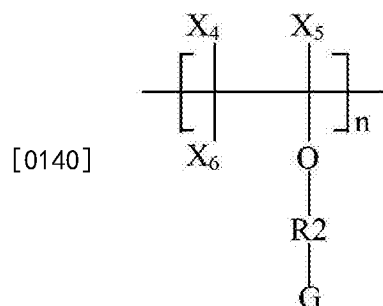
[0135] 实施例1.一种低聚物,其包含根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物,



[0137] 其中, X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自F、Cl和 CF_3 ;R独立地选自H、I、Br、直链或支链烷基以及任选地含有链中杂原子的直链或支链氟代烷基基团;R1为直链或支链全氟化的连接基团,该连接基团可以是饱和的或不饱和的、取代的或未取代的并且任选地包含链中杂原子;Y为卤离子;M为阳离子;且其中m至少为2。

[0138] 实施例2.根据实施例1的低聚物,其还包含衍生自根据下式(IV)的高度氟化的亚磺酸盐低聚物的盐。

[0139] 实施例3.根据实施例1或2所述的低聚物,其还包含根据式(II)的第二单元:

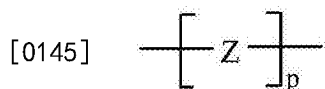


[0141] 其中 X_4 、 X_5 或 X_6 独立地选自H、F、Cl和 CF_3 ;R2为直链或支链氟化的连接基团,其可以是饱和的或不饱和的和取代的或未取代的,并且任选地包含链中杂原子;G选自全氟烷基和官能团;n为至少1;并且其中对 X_4 、 X_5 、 X_6 、G和R2进行选择使得根据式(II)的所得单元与根据式(I)的所得单元不同。

[0142] 实施例4.根据实施例3所述的低聚物,其中所述官能团选自羧酸及其衍生物、腈、磺酰卤、磺酸酯、亚氨酸酯、脘、硫醇、醇、碘、溴以及它们的组合。

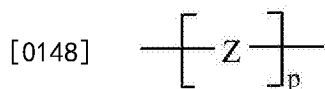
[0143] 实施例5.根据实施例3或4所述的低聚物,其中在根据式(II)的官能化全氟乙烯基醚中,当官能团为羰基时,所述官能团被还原以提供醇衍生物。

[0144] 实施例6.根据实施例1所述的低聚物,其还包含用于提供根据式(III)结构的烯键式不饱和单体:



[0146] 其中Z衍生自下述单体,所述单体选自乙烯、丙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、氟化烷基乙烯基醚、氟化烷氧基乙烯基醚、含官能团的氟化乙烯基、全氟-1,3-二氧杂环戊烯以及它们的组合,并且另外,其中p为至少1。

[0147] 实施例7.根据实施例3所述的低聚物,其还包含用于提供根据式(III)结构的烯键式不饱和单体:



[0149] 其中Z衍生自下述单体,所述单体选自乙烯、丙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、氟化烷基乙烯基醚、氟化烷氧基乙烯基醚、含官能团的氟化乙烯基、全氟-1,3-二氧杂环戊烯以及它们的组合,并且另外,其中p为至少1。

[0150] 实施例8.根据前述实施例中任一项所述的低聚物,其中R1和R2独立地选自: $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-O(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-O-(\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-[O-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_b]_c-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-O-]_b-[(\text{CF}_2)_c-O-]_d-$ 以及它们的组合,其中a、b、c和d独立地为至少1。

[0151] 实施例9.根据前述实施例中任一项所述的低聚物,其中R1和R2独立地选自: $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-O-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。

[0152] 实施例10.根据前述实施例中任一项所述的低聚物,其中所述低聚物具有不超过20,000克/摩尔的数均分子量。

[0153] 实施例11.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中M选自: H^+ 、 NH_4^+ 、 PH_4^+ 、 H_3O^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{+2} 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 和 Cu^{+2} ,和/或包括但不限于 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4)\text{P}^+$ 的有机阳离子,以及它们的组合。

[0154] 实施例12.根据前述实施例中任一项所述的低聚物,其中所述低聚物为水溶性的。

[0155] 实施例13.一种包含前述实施例中任一项所述的低聚物的水性乳液。

[0156] 实施例14.一种衍生自实施例13所述的水性乳液的含氟聚合物。

[0157] 实例

[0158] 以下实例仅用于说明的目的,不旨在以任何方式限制附带的权利要求书的范围。除非另有说明,实例中的所有份数、百分比、比率等均是按重量计。本文中用到的所有材料均得自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin),另有指出除外。

[0159] 材料

[0160]

材料	来源
MV4S	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$ ，如 US 6,624,328 (Guerra)的实例（步骤 A 至 C）中所述制得
LUPEROX 575	过氧化叔-戊基-2-乙基己酸酯，可自宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司（Arkema, Philadelphia, PA）商购获得

[0161]

LUPEROX TAEC	过氧化 2-乙基己基碳酸叔戊酯, 可自宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema, Philadelphia, PA) 商购获得
VAZO 67	EtMeC(CN)-N=N-CEtMeCN, 可自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, Delaware) 商购获得
CTFE-二聚体	CICFCICF ₂ CFCICF ₂ Cl, 可自新泽西州里弗埃奇的卤代烃产品公司 (Halocarbon Products Corp., River Edge, NJ) 商购获得
VDF	偏二氟乙烯, 可自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) 商购获得
MV5CO ₂ CH ₃	CF ₂ =CF-O-C ₅ F ₁₀ -CO ₂ CH ₃ , 按照下面的实例 9 制得
MV31	CF ₂ =CF-O-C ₃ F ₆ -O-CF ₃ , 按照美国专利号 6,255,536 (Worm 等人) 的实例 8 制得
MV3b2S	CF ₂ =CF-O-CF ₂ CF(CF ₃)-OC ₂ F ₄ -SO ₂ F, 全氟(4-甲基-3,6-二氧杂辛-7-烯)磺酰氟, 可得自佛罗里达州阿拉楚阿的 SynQuest 实验室 (SynQuest Lab, Alachua FL)
o-MV4S	R-[CF ₂ CF(OC ₄ F ₈ SO ₂ F)] _n -R, 其中 n=2-25, R 可为 C ₄ F ₉ 、CF ₃ OCF ₂ CF ₂ 、I、H、COOH、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅
o-MV4SO ₂ H	R-[CF ₂ CF(OC ₄ F ₈ SO ₂ H)] _n -R, 其中 n=2-5, R 可为 C ₄ F ₉ 、I、H、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅
o-MV4SO ₂ NH ₄	R-[CF ₂ CF(OC ₄ F ₈ SO ₂ NH ₄)] _n -R, 其中 n=2-5, R 可为 C ₄ F ₉ 、I、H、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅
o-MV3b2S	R-[CF ₂ CF(OCF ₂ CF(CF ₃))OC ₂ F ₄ SO ₂ F)] _n -R, 其中 n=2-5, R 可为 H、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅
o-MV3b2SO ₂ H	R-[CF ₂ CF(OCF ₂ CF(CF ₃))OC ₂ F ₄ SO ₂ H)] _n -R, 其中 n=2-5, R 可为 H、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅
o-MV3b2SO ₂ NH ₄	R-[CF ₂ CF(OCF ₂ CF(CF ₃))OC ₂ F ₄ SO ₂ NH ₄)] _n -R, 其中 n=2-5, R 可为 H、C ₂ H ₅ 和/或 C ₇ H ₁₅

[0162] 实例1

[0163] 向抽成真空的600ml反应器中装入200克(0.53mol)MV4S和20克(0.09mol)“LUPEROX575”,反应器例如为可以商品名“600ml SERIES4520PARR”自伊利诺伊州莫林的

Parr仪器仪表公司(Parr Instruments, Moline, IL)商购获得的反应器(“600ml PARR反应器”)。将混合物搅拌并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应达到20℃后通风。排出217克产物混合物并分馏,得到97克未反应的MV4S和106克低聚的MV4S(o-MV4S),收率为53%。将38克o-MV4S样品于真空下加热以移除在145℃和4.6mm真空下沸腾的馏分。28.4克较高沸点的产物保留在罐中。使该28.4克较高沸点的材料经受液相色谱-质谱(LCMS),相对面积指示通式结构为 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n-R$,其中n等于2-5,R为H、C₂H₅和/或C₇H₁₅。平均低聚物具有2.9个单元,平均分子量为1200克/摩尔。

[0164] 实例2

[0165] 向500ml三颈圆底烧瓶中装入6.3克(0.17mol)硼氢化钠/100克四氢呋喃(THF)并搅拌。将25克(0.06mol)实例1中制得的o-MV4S(平均有2.9个低聚物单元)溶解在50克THF中并加入,15分钟加完。一加入o-MV4S溶液,即发生轻微放热反应。让混合物于65℃下反应两小时。真空汽提溶剂并于20℃下加入14克浓硫酸/200克水。真空汽提该混合物,所得固体用100克甲醇萃取。然后过滤该萃取混合物并再次真空汽提,得到26.5克发粘的固体产物,然后用水稀释该固体产物至50克。核磁共振波谱法(NMR)表明其为所需的o-MV4SO₂H,收率为98%。

[0166] 实例3

[0167] 向抽成真空的600ml PARR反应器中加入200克(0.53mol)MV4S、27克(0.12mol)“LUPEROX575”和52克CTFE-二聚体,搅拌混合物并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应处于20℃后通风。排出268克产物混合物并分馏,给出50克在15mm真空下沸点高于225℃的o-MV4S。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n-R$ 的低聚物,其中n等于2-5,R为H、C₂H₅和/或C₇H₁₅中之一。在此反应条件和后处理下,平均低聚物具有3.2个单元,平均分子量为1320克/摩尔。

[0168] 实例4

[0169] 在1升的三颈圆底烧瓶中,向搅拌着的9克(0.24mol)硼氢化钠/100克THF溶液中加入40克(0.11mol)来自实例3的o-MV4S产物/100克THF。在加入o-MV4S溶液10分钟内发生轻微放热反应。让反应于65℃下进行20小时。于20℃下加入25克浓硫酸/200克水。真空汽提产物的135克顶部产物相和THF。加入50克甲醇以用于溶解产物并过滤和真空汽提,给出35克o-MV4SO₂H。NMR表明了所需o-MV4SO₂H的存在。

[0170] 实例5

[0171] 通过向6.1克(0.1mol)呈27%氢氧化铵形式的氨中加入35克实例4中制得的o-MV4SO₂H并真空汽提来制备铵盐,得到38克o-MV4SO₂NH₄盐,其为发粘的固体。未发现熔点,并且测得o-MV4SO₂NH₄在209℃开始分解。

[0172] 实例6

[0173] 在100ml瓶中装入26克(0.07mol)MV4S、50克蒸馏水、1克(0.0004mol)实例5中制得的o-MV4SO₂NH₄的50%溶液、0.3克(0.001mol)过硫酸钠和0.6克(0.003mol)磷酸钾。用氮气吹扫该溶液并在耐洗牢度试验仪(laundry-ometer)中在80℃下放置20小时,耐洗牢度试验仪例如为可以商品名“Laundry-Ometer M228AA”购自南卡罗来纳州罗克希尔的锡莱亚太拉斯公司(SDL Atlas, Rock Hill, South Carolina)的装置。15克未反应的MV4S作为下相回收。将剩余的溶液冻融以沉淀出5克粘稠的低温流动聚合物,并使该聚合物经受LCMS,发现

其分子量对于此法检测而言太高。¹⁹F NMR表明存在所需的 α -MV4S,通式结构为 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n-R$,其中 n 等于平均数25, R 为 $COOH$ 和 H 。在此反应条件和后处理下,平均低聚物的平均分子量为9,600克/摩尔。

[0174] 实例7

[0175] 向抽成真空的600ml PARR反应器中装入100克(0.26mol)MV4S、17克(0.07mol)“LUPEROX575”和103克CTFE-二聚体。搅拌混合物并装入17克(0.27mol)偏二氟乙烯。将所得混合物加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应处于20℃后通风。排出207克产物混合物并分馏,得到57克共低聚的 α -MV4S/VDF,基于投入的在15mm真空下沸点高于75℃的单体计,收率为50%。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_x-[CH_2CF_2]_y-R$ 的共低聚物,其中 x 和 y 等于2-5, R 为 H 、 C_2H_5 和/或 C_7H_{15} 中之一。在此反应条件和后处理下,平均的共低聚物具有3.1个单元,平均分子量为1478克/摩尔。

[0176] 实例8

[0177] 向抽成真空的600ml PARR反应器中装入100克(0.26mol)MV4S、15克(0.04mol) C_4F_9I 、10克(0.04mol)“LUPEROX575”和25克CTFE-二聚体。将混合物搅拌并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应达到20℃后通风。排出145克产物混合物并分馏,得到9克在15mm真空下沸点高于180℃的低聚的 α -MV4S。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_n-R$ 的低聚物,其中 n 等于2-5, R 为 C_4F_9 、 I 、 H 、 C_2H_5 和/或 C_7H_{15} 中之一。在此反应条件和后处理下,平均低聚物具有3.2个单元,平均分子量为1350克/摩尔。

[0178] 实例9

[0179] 在600ml PARR反应器中装入6.1克KF(0.1mol)、390克二甘醇二甲醚并在搅拌下冷却至-5℃。向反应器中加入170克全氟己二酰氟(0.87mol)(可得自德克萨斯州奥斯汀的伊克斯福鲁尔研究公司(Exfluor Research, Austin, Texas)),然后加入140克(0.85mol)六氟环氧丙烷(可得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)),反应进行超过一小时。将反应加热至25℃并于135℃下馏出250克产物 $FCOC_5F_{10}-O-CF(CF_3)COF$ 。向2升三颈圆底烧瓶中装入192克(1.8mol) Na_2CO_3 、390克二甘醇二甲醚并搅拌。缓慢加入250克(0.69mol) $FCOC_5F_{10}-O-CF(CF_3)COF$ 并将反应温度加热至71℃。将浆料加热至162℃以对浆料脱羧,直至不再放出更多的 CO_2 。将反应冷却至25℃并加入215克(2.19mol)浓 H_2SO_4 /350克水。用64克浓 H_2SO_4 /200克水进一步洗涤540克顶相,得到317克底相作为粗产物。用116克(3.63mol)甲醇和92克(0.94mol)浓 H_2SO_4 通过加热至82℃并持续20小时来酯化下相产物。将反应冷却至25℃并加入200克水,分离出189克底相产物作为粗产物。真空蒸馏产生129克(0.32mol) $CF_2=CF-O-C_5F_{10}-CO_2-CH_3$,沸点为132℃/15mm真空。

[0180] 向抽成真空的600ml PARR反应器中装入100克(0.26mol)MV4S、20克(0.05mol)MV5C02CH₃、10克(0.04mol)“LUPEROX575”和25克CTFE-二聚体。将混合物搅拌并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应处于20℃后通风。排出144克产物混合物并分馏,得到24克在15mm真空下沸点高于225℃的共低聚的 α -MV4S/MV5C02CH₃。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_x-[CF_2CF(OC_5F_{10}CO_2CH_3)]_y-R$ 的低聚物,其中 x 和 y 等于2-5, R 为 H 、 C_2H_5 和/或 C_7H_{15} 中之一。在此反应条件和后处理下,平均的共低聚物具有3.2个单元,平均分子量为1320克/摩尔。

[0181] 实例10

[0182] 在250毫升的三颈圆底烧瓶中,向搅拌着的1.5克(0.04mol)硼氢化钠/50克THF溶液中加入18克(0.02mol)来自实例9的o-MV4S/MV5C02CH3产物/20克THF。在加入o-MV4S/MV5C02CH3溶液10分钟内伴随着加入发生轻微放热反应。让反应于65℃下进行1小时。于20℃下加入10克浓硫酸/50克水。加入50克甲基叔丁基醚以用于萃取产物并真空汽提,得到17克 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2H)]_x-[CF_2CF(OC_5F_{10}CH_2OH)]_y-R$,其中x和y等于2-5,R为H、C₂H₅和/或C₇H₁₅中之一。核磁共振波谱法(NMR)表明其为所需的既具有含氟亚磺酸基团又具有氟代醇基团的共低聚物,收率为94%。

[0183] 实例11

[0184] 向抽成真空的600ml PARR反应器中装入100克(0.26mol)MV4S、14克(0.04mol)MV31、10克(0.04mol)“LUPEROX575”和25克CTFE-二聚体。将混合物搅拌并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应处于20℃后通风。排出146克产物混合物并分馏,得到23克在15mm真空下沸点高于225℃的共低聚的o-MV4S/MV31。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2F)]_x-[CF_2CF(OC_3F_6OCF_3)]_y-R$ 的低聚物,其中x和y等于2-5,R为H、C₂H₅和/或C₇H₁₅中之一。在此反应条件和后处理下,平均的共低聚物具有3.4个单元,平均分子量为1375克/摩尔。

[0185] 实例12

[0186] 向抽成真空的600ml PARR反应器中装入50克(0.11mol)MV3b2S、7克(0.03mol)“LUPEROX575”和196克CTFE-二聚体。将混合物搅拌并加热至65℃,持续20小时。测得轻微的压力升高并在反应处于20℃后通风。排出248克产物混合物并分馏,得到8克在15mm真空下沸点高于225℃的o-MV3b2S。来自LCMS的相对面积百分数表明其为具有通式结构 $R-[CF_2CF(OCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F)]_n-R$ 的低聚物,其中n等于2-5,R为H、C₂H₅和/或C₇H₁₅中之一。在此反应条件和后处理下,平均低聚物具有2.5个单元,平均分子量为1250克/摩尔。

[0187] 实例13

[0188] 在250毫升的三颈圆底烧瓶中,向搅拌着的1.5克(0.03mol)硼氢化钠/50克THF溶液中加入6克(0.01mol)来自实例12的o-MV3b2S产物/20克THF。在加入o-MV3b2S溶液10分钟内伴随着加入发生轻微放热反应。让反应于65℃下进行1小时。于20℃下加入10克浓硫酸/50克水。加入50克甲基叔丁基醚以用于萃取产物,然后进行真空汽提,得到5.3克o-MV3b2SO₂H(收率91%)。核磁共振波谱法(NMR)确认了所需o-MV3b2SO₂H的存在。

[0189] 实例14

[0190] 通过向6.1克(0.1mol)呈27%氢氧化铵形式的氨中加入5克实例13中制得的o-MV3b2SO₂H并真空汽提来制备铵盐,得到5.2克o-MV3b2SO₂NH₄盐,其为发粘的固体。熔点为156℃,分解在183℃开始。

[0191] 实例15

[0192] 在1L的三颈圆底烧瓶中,向冷却至-20℃的过量甲醇中加入280克(1.2mol)CF₃OC₂F₄COF(通过如授予Brice等人的美国专利号2,713,593的实例2中所述的电化学氟化作用制备)。然后水洗以分离出295g(1.2mol)CF₃OC₂F₄CO₂CH₃作为含氟化合物下相。然后向早先的含氟化合物中加入在150g水中的89g(1.35mol)KOH以制备CF₃OC₂F₄CO₂K盐。干燥,用150g浓H₂SO₄/150g水酸化并真空蒸馏以分离出314g(1.3mol)CF₃OC₂F₄CO₂H。使50g(0.22mol)

CF₃OC₂F₄CO₂H、4g二甲基甲酰胺和30g(0.25mol)亚硫酸氯在500mL的三颈圆底烧瓶中在72℃下反应1小时,然后蒸馏而得到46g(0.19mol)CF₃OC₂F₄COC1。向250ml的三颈圆底烧瓶中加入4.7g(0.05mol)35%的HOOH,然后在搅拌下将其冷却至0℃,然后加入4g(0.1mol)NaOH/90g水。反应在10℃下保持30min,然后在10℃下加入20g(0.08mol)CF₃OC₂F₄COC1/180g“FC-72FLUORINERT”(可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))。溶液在10℃下搅拌30min,移除下相,通过FNMR和FTIR确定该下相在“FC-72FLUORINERT”中含有10重量%的CF₃OC₂F₄C000COC₂F₄OCF₃。向具有搅拌棒的500ml三颈圆底烧瓶中加入120g(0.32mol)MV4S并冷却至0℃。然后加入100g10重量%(0.02mol)的在“FC-72FLUORINERT”中的CF₃OC₂F₄C000COC₂F₄OCF₃,并在10℃下搅拌2小时。溶液在25℃下进一步反应20小时。分馏产物混合物,得到11g在8mm真空下沸点高于150℃的o-MV4S。FNMR确认其为所需的具有CF₃OCF₂CF₂端基的全氟o-MV4S,通式结构为CF₃OCF₂CF₂-[CF₂CF(OC₄F₈SO₂F)]_n-CF₂CF₂OCF₃,其中n为平均15。在此反应条件和后处理下,低聚物的平均分子量为6050g/摩尔。

[0193] 实例16

[0194] 使50克MV4S与6.21克“LUPEROX TAEC”在120℃下在氮气下低聚24小时。在120℃下在真空下汽提出低沸点馏分,得到31克粘稠液体,分离收率为62%。FTIR在2968cm⁻¹处显示出来自烃引发剂的CH的信号并且在1463、1349、1212、1148和1072cm⁻¹处显示出C-F和-SO₂F基团的强信号。¹⁹F NMR未显示出CF=CF0-基团的信号,在-81和-87ppm处显示出-CF₂O-的两个信号,在+43ppm处显示出SO₂F信号,在-110ppm处显示出-CF₂SO₂F信号,并且在-123和-128处显示出CF₂CF₂-信号。在-121和-147ppm处以复杂的多重峰看到-(CF₂CF(O)-)的低聚乙烯基信号。根据LCMS分析,低聚物有平均3.2个单元,并且平均分子量为1320克/摩尔。

[0195] 在-5至10℃下在氮气下用0.5克NaBH₄(0.0132mol)处理25.6克的在37克THF溶剂中的如上粘稠低聚物液体(~0.067当量-SO₂F)达20分钟,然后在20℃下反应另外2小时。¹⁹F NMR表明,20%的-SO₂F(+43ppm)反应给出相应的-SO₂M, -CF₂SO₂F在-111ppm处的相应信号减小,并且在-132ppm处出现-CF₂SO₂M的新信号。在20分钟内在-5至10℃下加入0.28克NaBH₄(总共0.78克,0.0206摩尔),然后在20℃下反应2小时。转化率增至36%。第三次重复NaBH₄的加入,当总共加入1.1克NaBH₄(0.029mol)时,转化率增至50%。¹⁹F NMR指示出-OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂M(化学位移在-126、-128和-132ppm处)以及-OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F(化学位移在-123、-128和-111ppm处)。在+42ppm处看到-SO₂F的剩余信号。

[0196] 搅拌下向上面的部分还原低聚物/THF溶液中加入5克水以破坏任何未反应的还原剂。然后在搅拌的同时用10%的KOH水溶液在20℃下处理该溶液,直至溶液的pH为碱性(pH高于9)。该溶液在20℃下搅拌另外30分钟。¹⁹F NMR表明,+42ppm处的-SO₂F信号已完全消失。在用2N H₂SO₄酸化溶液至pH小于2后,用甲基叔丁基醚(3×50mL)萃取混合物。汽提出溶剂后,得到32克湿产物。将该湿产物溶解在20克水中。溶液的¹⁹F NMR分析表明,固含量为约50重量%并且-CF₂SO₂H(-132ppm)与-CF₂SO₃H(-111ppm)的摩尔比为54:46。

[0197] 实例17

[0198] 与实例16中的做法类似,使50克MV4S与2.81克VAZ067(5.6重量%)在氮气下在120℃下低聚24小时。在25℃下过滤以移除固体,滤液在全真空下在100℃下汽提以移除低沸点组分。获得9.7克高粘稠液体低聚物(收率19%)。¹⁹F NMR分析不再显示CF=CF0-信号。根据LCMS分析,低聚物有平均2.6个单元,并且平均分子量为1071克/摩尔。

[0199] 将本文所引用的专利、专利文献以及出版物中的完全公开内容以引用方式全文并入本文,就如同将它们各自单独并入本文一样。不偏离本发明的范围和精神的前提下,对本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应理解,本发明并非旨在不当地受限于本文所述的示例性实施例和实例,此类实例和实施例仅作为例子呈现,本发明的范围旨在仅受以下所附的权利要求书及通过该方法产生的多层制品的限制。