



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104768623 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201380057794.9

(72)发明人 S.A.方塔纳 P.A.格尔达

(22)申请日 2013.10.30

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104768623 A

代理人 黄念 徐厚才

(43)申请公布日 2015.07.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12191288.5 2012.11.05 EP

B01D 15/08(2006.01)

C08G 65/00(2006.01)

C08G 65/30(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.05

(56)对比文件

WO 2010130628 A1,2010.11.18,

CN 101466769 A,2009.06.24,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/072679 2013.10.30

审查员 刘陆

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/067981 EN 2014.05.08

(73)专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

用于纯化具有羧酸酯端基的(全)氟聚醚的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于纯化(全)氟聚醚(PFPE)羧化物的间歇式色谱方法,特别是一种用于提高PFPE羧酸酯混合物的平均官能度的方法。

1. 一种用于纯化部分或完全氟化聚醚 (PFPE) 羧酸酯的间歇式色谱方法, 该方法包括以下步骤:

a) 使非官能的PFPE和官能的PFPE羧酸酯的混合物M, 其中该PFPE羧酸酯中的部分或完全氟化聚氧基亚烷基链的Mn等于或高于1,500, 所述混合物M具有官能度F, 在环境条件下与固相和氟化有机溶剂接触以获得具有比F高的官能度F1的官能PFPE羧酸酯的混合物M1吸附到其上的固相和具有比F低的官能度F2的混合物M2溶解在其中的液相的悬浮液S;

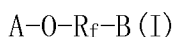
b) 将该液相与该固相分离;

c) 任选地对该固相使用与在步骤a) 中所使用的相同氟化有机溶剂进行一次或多次洗涤;

d) 将醇与氟化有机溶剂的混合物添加到该固相中, 以获得该固相在液相中的悬浮液S2, 所述液相具有在其中溶解的混合物M1;

e) 将该液相与该固相分离。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中该部分或完全氟化聚醚混合物M符合下式 (I):



其中:

-A和B, 彼此相同或不同, 是具有式-CFXCOOH的官能团, 其中X是F或CF₃; 或非官能的直链或支链的C₁-C₄全氟烷基, 其中一个氟原子可被一个氯原子或一个氢原子取代; 当在非官能的基团A或B中存在氯时, 它相对于该非官能基团的摩尔量是低于2%;

-R_f是具有高于1,500并且低于15,000的数均分子量的部分或完全氟化聚氧基亚烷基链, 所述链含有重复单元, 这些重复单元可以彼此相同或不同, 选自下组: (CFYO), 其中Y是F或CF₃; (CF₂CF₂O); (C₃F₆O), 包括 (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O) 和 (CF(CF₃)CF₂O); 以及 (CF₂CF₂CF₂CF₂O); 当这些重复单元彼此不同时, 它们沿着该链统计地分布。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中R_f是选自以下类别:

(a) -(CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_m(CF₂CF₂CF₂O)_p(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_q-, 其中m、n、p、q是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使R_f具有等于或高于1,500的Mn;

(b) -(CF₂CF(CF₃)O)_a(CF₂CF₂O)_b(CF₂O)_c(CF(CF₃)O)_d-, 其中a、b、c、d是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使R_f满足上述Mn的要求;

(c) -(CF₂CF(CF₃)O)_e(CF₂O)_f(CF(CF₃)O)_g-,

其中e、f、g是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使R_f满足上述Mn的要求。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中当m不是0时, 则该m/n比例为0.1至20。

5. 根据权利要求3所述的方法, 其中当(m+n)不是0时, 则(p+q)/(m+n)为0至0.2, 包括端点。

6. 根据权利要求3所述的方法, 其中当b不是0时, 则a/b为0.1至10。

7. 根据权利要求3所述的方法, 其中当(a+b)不是0时, 则(c+d)/(a+b)为0.01至0.5。

8. 根据权利要求3所述的方法, 其中当e不是0时, 则(f+g)/e为0.01至0.5。

9. 根据权利要求3所述的方法, 其中该具有式 (I) 的混合物是这样一种混合物, 其中A和B中的一个-CFXCOOH基团, 其中X是如在权利要求2中定义, 并且另一个是如在权利要求2中定义的非官能的直链或支链的C₁-C₄全氟烷基的PFPE羧酸的量是高于其中A和B都是-CFXCOOH基团, 其中X是如在权利要求2中定义的PFPE羧酸的量。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中链 R_f 属于如在权利要求3中定义的类别(a)或(c)。

11. 根据权利要求3所述的方法, 其中该具有式(I)的混合物是这样一种混合物, 其中A和B都是-CFXC00H基团, 其中X是如在权利要求2中定义的PFPE羧酸的量是高于其中A和B中的一个-CFXC00H基团, 其中X是如在权利要求2中定义的, 并且另一个是如在权利要求2中定义的非官能的直链或支链的 C_1 - C_4 全氟烷基的PFPE羧酸的量。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中链 R_f 属于如在权利要求3中定义的类别(a)或(b)。

13. 根据以上权利要求1-12中任一项所述的方法, 其中该氟化有机溶剂选自三氯三氟乙烯、非官能的全氟化或部分氟化的PFPE、全氟烷、氢氟烃(HFC)、氢氟醚和氢氟聚醚(HFE和HFPE)和全氟化的或部分氟化的芳香族溶剂。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中该氟化有机溶剂选自1,3-双(三氟甲基)苯、Novec® HFE 7200和Novec® 7500。

15. 根据以上权利要求1-12中任一项所述的方法, 其中该醇选自甲醇和乙醇。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中该醇是甲醇。

17. 根据以上权利要求1-12中任一项所述的方法, 其中该固相选自硅胶、Al和Mg的硅酸盐以及活性氧化铝。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中该固相是硅胶。

19. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法, 其中进行步骤d): 将醇和氟化有机溶剂的混合物添加到该固相中以获得悬浮液S1, 并且加热以获得该固相在液相中的悬浮液S2, 所述液相具有在其中溶解的混合物M1。

用于纯化具有羧酸酯端基的(全)氟聚醚的方法

[0001] 本申请要求于2012年11月5日提交的欧洲申请号12191288.5的优先权,出于所有的目的将此申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于纯化具有羧酸酯端基的(全)氟聚醚(PFPE)的方法,特别是一种用于提高PFPE羧酸酯混合物的平均官能度的方法。

背景技术

[0003] 具有羧酸酯端基的(全)氟聚醚(另外称为羧基PFPE或PFPE羧酸酯),特别是单官能的羧基PFPE,通常被用作表面活性剂,用于表面的处理或被用作具有其他端基的PFPE的前体(例如作为酰胺、酯或醇的前体),这些前体进而可以转化为另外的衍生物(例如丙烯酸酯衍生物)。为了这一目的,希望使用尽可能纯的羧基PFPE作为起始材料。例如,在丙烯酸酯衍生物的制备中,具有非官能的(或中性)端基的PFPE的存在可能损害该最终产品的光学特性。然而,某些用于PFPE羧酸酯的制造过程可能导致与非官能的PFPE的混合的单官能的和/或双官能的PFPE羧酸酯,并且因此,必须进行分离过程(另外称为纯化或富集过程)以得到具有高纯度的PFPE。

[0004] 例如在US 5262057(奥塞蒙特公司(AUSIMONT S.P.A.)),US 5246588(奥塞蒙特公司),US 5910614(奥塞蒙特公司)和US 7288682(苏威苏莱克斯公司(SOLVAY SOLEXIS SPA))中披露了用于从含有非官能的PFPE的起始混合物得到高纯度的具有羟基或氨基端基的单官能团和双官能团PFPE的色谱技术。

[0005] 更加详细地,US 5246588披露了一种用于在具有以下通式的PFPE的混合物中分离或富集的非官能的、单官能的和双官能的物种的方法:

[0006] $Z-O-R_f-Y$ (I)

[0007] 其中:

[0008] R_f = 直链或支链的全氟聚氧基亚烷基链并且Z和Y可以彼此相同或不同,是非官能的基团或含有以下基团的官能团: -OH,特别是 $-CF_2CH_2O(CH_2CH_2O)_sH$ 以及 $-CF_2CF_2CH_2O(CH_2CH_2O)_sH$,其中s范围是从0至2(见摘要和第1栏,第8-37行)。

[0009] 该分离方法在于使PFPE的混合物进行柱色谱法,使用或者单独地或者与极性溶剂混合的非极性氟化溶剂作为洗脱剂。

[0010] 在实例中,该纯化的混合物具有从约0.8至约1.2的官能度,并且其中链 R_f 具有范围从约600至约750的数均分子量(M_n)。

[0011] US 5262057披露了一种用于在具有以下通式的PFPE混合物中将非官能的、单官能的和双官能的物种彼此进行分离的方法:

[0012] $Z-O-R_f-Y$

[0013] 其中:

[0014] R_f = 一个全氟聚氧基亚烷基链,包含具有式 (CF_2O) , (CF_2CF_2O) , $(CF_2CF_2CF_2O)$ 的单

体单元,并且具有范围从约500至约10,000的平均分子量;并且

[0015] X和Y彼此相同或不同,是选自以下项的非官能的端基或官能的端基:CF₂CH₂O(CH₂CH₂O)_sH,-CF₂CF₂CH₂O(CH₂CH₂O)_sH和-CF₂CH₂NH₂,其中s范围是从0至2(见第1栏,第8-32行)。

[0016] 该分离方法在于使PFPE的混合物在特定条件下进行柱色谱,特别地涉及使用非极性氟化溶剂和极性溶剂的洗脱。

[0017] US 5910614披露了一种用于分离在具有式(I)的全氟聚醚混合物中含有的具有羟基末端的双官能的PFPE与具有羟基末端的单官能PFPE的方法:

[0018] X₁-O-R_f-Y (I)

[0019] 其中:

[0020] R_f是一个具有500-10,000的数均分子量(Mn)的全氟聚氧基亚烷基链,并且其中该羟基末端具有类型-CFX-CH₂OH,其中X=F或CF₃(第1栏,第4-29行)。

[0021] 该方法包括:

[0022] • 将混合物(I)按照定义的混合物(I)/固定相的体积/重量比加入到一个固定相在低极性氟化溶剂与极性溶剂混合物中的悬浮液中;

[0023] • 蒸发该溶剂直到获得一种疏松的干粉末;

[0024] • 使用低极性氟化溶剂进行第一次萃取;

[0025] • 使用极性氟化溶剂(第2栏,第32-52行)进行第二次萃取。

[0026] 该方法可以或者连续或者不连续进行(第2栏,第23-24行)。

[0027] US 7288682涉及一种用于分离具有-CH₂OH终端的双官能的PFPE与它们与-CH₂OH的单官能的PFPE混合的方法;该方法包括至少两个将具有式X₁-O-R_f-Y(I)的全氟聚醚混合物,其中:

[0028] R_f是一个具有500-10,000的数均分子量的全氟聚氧基亚烷基链,并且其中该羟基末端具有类型-CFX-CH₂OH,其中X=F或CF₃,在一个装有搅拌和过滤的反应器中吸附到一种吸附固相上的步骤,与将一个含有吸附的富集双官能的PFPE中的PFPE混合物固相与一种含有具有减少的双官能物种的PFPE混合物的液体分离。因此,将一种极性溶剂添加该固相中并且搅拌一定的时间范围,然后进行过滤以分离含有这种具有所希望高官能度的PFPE的液相(第1栏,第34行至第4栏,第32行)。

[0029] 以上专利均没有在传授或建议其中所披露的方法适合于纯化PFPE羧酸的混合物。

[0030] 在US 8008523(苏威苏莱克斯公司)中披露了一种用于高纯度一元羧的PFPE的制备方法;该方法开始于一种具有式T-O-(R_f)_z-T'的PFPE混合物,

[0031] 其中R_f是一个具有在180-8,000范围内的分子量或数均分子量的PFPE链;

[0032] z是0或1;

[0033] 并且T和T'彼此相同或不同,选自官能端基-CF₂COF,-CF(CF₃)COF,-CF₂CF₂COF,-CF₂CF₂CF₂COF,-CF₂C(O)CF₃,-COF,以及非官能(中性)端基-CF₃,-CF₂CF₃,-C₃F₇,-C₄F₉,其中氟原子可被一定量的氯原子取代。

[0034] 将该混合物进行第一蒸馏步骤以得到一种馏分,其分子量δ(即该组分的最小和最大分子量之间的差异)是低于600,使该馏分部分氟化、使该氟化的馏分酯化和/或水解并且蒸馏。在第11栏,第21-25行,陈述了“.....通过蒸馏.....具有低于600的分子量δ的馏分

的获得,并且随后使羰基端基氟化对于获得高纯度的单官能的羧基化合物而言是必要的。”此外,US 8008523实际上传授了在固体载体上的色谱法其实不适用于得到高纯度的PFPE羧酸酯。本专利的对比实施例5表明了使用上述的US 5,246,588、US 5,262,057和US 5,910,614的程序以及如US 5,910,614所建议的氟化溶剂的混合物(例如六氟二甲苯和全氟庚烷)以及极性溶剂(例如醇类、丙酮、乙酸乙酯),具有低于约600的分子量的一元羧的PFPE在硅胶上的柱色谱不允许回收或分离一元羧的和二元羧的PFPE,因为它们仍然吸附在柱状硅胶上。

[0035] 然而,上述方法是困难的并且耗时的,因为它需要若干步骤;此外,可以将它只用于具有窄分子量分布($\delta MW < 600$)的PFPE;因此,仍然感觉到提供一种从非官能的和官能的PFPE羧酸酯的混合物中纯化多分散的PFPE羧酸酯的方便方法的需求。

[0036] EP 2436716 A披露了一种用于分离非官能的PFPE、单官能的和双官能的PFPE羧酸酯的方法。该方法包括使该混合物在酸吸附剂上经受吸附处理,该吸附剂分散在一种氟化溶剂中。然后用氟化溶剂和强酸的混合物洗涤该吸附剂,以从该吸附剂移出该单-PFPE-羧酸酯。据说此方法允许将双官能PFPE羧酸酯的含量相对于单官能和双官能PFPE羧酸酯的总摩尔减少至0.1-10%摩尔的范围。

[0037] WOJCIK,L.等人.使用带有间接光度检测的毛细管区带电泳进行全氟化的羧酸的分离和测定.色谱分析.2006,第1128卷,第1-2期,第290-297页.(WOJCIK,L.,et al.Separation and determination of perfluorinated carboxylic acids using capillary zone electrophoresis with indirect photometric detection.Journal of Chromatography.2006,vol.1128,no.1-2,p.290-297.)披露了一种通过毛细管区带电泳分离全氟羧酸的方法。没有披露或建议是或者针对PFPE的分离或者针对间歇式色谱方法。

[0038] VOOGT,P D,等人.全氟烷基物质的分析化学.分析化学中的行业动态.2006,第25卷,第4期,第326-342页.(VOOGT,P D,et al.Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances.Trends in analytical chemistry.2006,vol.25,no.4,p.326-342.)涉及全氟烷基物质的分析化学;没有具体提到或建议PFPE。此外,由图1看来其中提到的仅有的分离技术是液相色谱。

[0039] 发明概述

[0040] 已经出乎意料地发现,可以通过由具有低平均官能度的PFPE羧酸酯的间歇式色谱方法方便地获得具有高平均官能度以及高数均分子量(M_n)的多分散的(全)氟聚醚(PFPE)羧酸酯。

[0041] 本发明的方法包括以下步骤,优选地由以下步骤组成:

[0042] a) 使具有高数均分子量的非官能的PFPE和官能的PFPE羧酸酯的混合物(M),所述混合物(M)具有官能度(F),在环境条件下与固相和氟化有机溶剂接触以获得具有比(F)高的官能度(F1)的混合物(M1)吸附到其上的固相和具有比(F)低的官能度(F2)的混合物(M2)溶解在其中的液相的悬浮液(S);

[0043] b) 将该液相与该固相分离;

[0044] c) 任选地对该固相使用与在步骤a)中所使用的相同氟化溶剂进行一次或多次洗涤;

[0045] d) 将醇和氟化有机溶剂的混合物添加到该固相中,以获得该固相在液相中的悬浮

液(S2),所述液相具有在其中溶解的混合物(M1);

[0046] e)将该液相与该固定相分离。

[0047] 优选地进行步骤d):将醇和氟化有机溶剂的混合物添加到该固相中以获得悬浮液(S1),并且加热以获得该固相在液相中的悬浮液(S2),所述液相具有在其中溶解的混合物(M1)。

[0048] 为了清楚期间,以下定义应用于本说明书适用:

[0049] -表述“羧基PFPE”,“PFPE羧酸酯”和“具有(或含有)羧酸端基的官能的PFPE”指代一种含有全氟化或部分氟化的具有两个链末端(其中一个或两个链末端具有羧酸端基的)聚亚烷氧基链的含氟聚合物;一种单官能的羧基PFPE只含有一个羧酸端基并且一个双官能的羧基PFPE含有两个羧酸端基,在每一个链末端各一个;

[0050] -表述“非官能的PFPE”指代一种包含具有两个链末端(其中两链末端都具有非官能的(或不反应的)端基)的全氟化或部分氟化的聚亚烷氧基链的含氟聚合物;

[0051] -在(全)氟聚醚中的前缀“(全)”意思是该聚氧基亚烷基链可以是全氟化或部分氟化的;

[0052] -首字母缩略词“PFPE”代表如以上所定义的部分或全氟化的氟聚醚;

[0053] -表述“高数均分子量(Mn)”意思是PFPE羧酸酯中的(全)氟聚氧烷基链的Mn是等于或高于1,500。

[0054] -由具有非官能的PFPE的起始混合物“纯化”(或“分离”或“富集”)单官能的和/或双官能的PFPE羧酸酯意思是纯化或分离或富集过程产生一种具有更高平均官能度起始混合物的混合物;

[0055] -表述“平均官能度”是指PFPE混合物中每聚合物分子官能团的平均数;例如,如在实验部分披露的,可以通过¹⁹F-NMR测量平均官能团;

[0056] -表述“间歇式色谱”意思是在一个容器中不连续地进行色谱过程,即通过进行不同的分离步骤,每个步骤包含从液相分离固体载体;

[0057] -表述“固体载体”(或“固相”)指代一种含有能够提供与有待纯化的混合物中的PFPE的端基的极性键/相互作用或氢键的位点或活性基团的化合物。例如,该固体载体可含有羟基,在硅胶的情况下,由硅烷醇基表示,或者如在氧化铝的情况下,它是一种能够产生指向固相界面外侧的正的静电场的固体化合物;

[0058] -表述“液相”指代在每个色谱步骤中使用的溶剂或溶剂的混合物;

[0059] -表示为范围的值包括范围的端点。

[0060] 一种非官能的和官能的PFPE羧酸酯的混合物优选地符合以下结构:

[0061] A-O-R_f-B (I)

[0062] 其中:

[0063] -A和B彼此相同或不同,是具有式-CF_xCOOH的官能团,其中X是F或CF₃,或非官能的直链或支链的C₁-C₄全氟化烷基,其中一个氟原子可被一个氯原子或一个氢原子所取代;当在非官能的基团A或B中存在氯时,它相对于端基总量的摩尔量是低于2%;

[0064] -R_f是(全)氟聚氧基亚烷基链,该链具有的数均分子量(Mn)是高于1,500,优选地高于2,000,更优选地高于3,000,并且低于15,000,优选地低于10,000,更优选地低于8,000,所述链含有重复单元,这些重复单元可以彼此相同或不同,选自下组:(CFYO),其中Y是

F或CF₃; (CF₂CF₂O); (C₃F₆O), 包括 (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF (CF₃) O) 和 (CF (CF₃) CF₂O); 以及 (CF₂CF₂CF₂CF₂O); 当这些重复单元彼此不同时, 它们沿着该链统计地分布。

[0065] 优选地, 可进行本发明的方法的PFPE的混合物含有一个选自以下类别的R_f链:

[0066] (a) - (CF₂O)_n (CF₂CF₂O)_m (CF₂CF₂CF₂O)_p (CF₂CF₂CF₂CF₂O)_q-, 其中m、n、p、q是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使链R_f满足以上数均分子量的要求; 当m不是0时, 则m/n比例优选地为0.1至20; 当(m+n)不是0时, 则(p+q)/(m+n)优选地为0至0.2, 包括端点;

[0067] (b) - (CF₂CF (CF₃) O)_a (CF₂CF₂O)_b (CF₂O)_c (CF (CF₃) O)_d-, 其中a、b、c、d是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使链R_f满足以上数均分子量的要求; 当b不是0时, 则a/b优选地为0.1至10; 当(a+b)不同于0时, 则(c+d)/(a+b)优选地为0.01至0.5, 更优选地为0.01至0.2;

[0068] (c) - (CF₂CF (CF₃) O)_e (CF₂O)_f (CF (CF₃) O)_g-,

[0069] 其中e、f、g是0或以这样一种方式选择的整数, 该方式使链R_f满足以上数均分子量的要求; 当e不是0时, 则(f+g)/e优选地为0.01至0.5, 更优选地为0.01至0.2。

[0070] 根据本发明的第一优选的实施例, 具有式(I)的混合物是一种其中单官能的PFPE羧酸的量比双官能的PFPE羧酸的量高的混合物。换言之, 根据这一实施例, 具有式(I)的混合物是这样一种混合物, 其中PFPE羧酸(其中A和B中的一个-CFXCOOH基团(其中X是如以上定义的), 并且另一个是如以上定义的非官能的直链或支链的C₁-C₄全氟化烷基)(单官能的PFPE羧酸)的量高于PFPE羧酸(其中A和B都是-CFXCOOH基团(其中X是如以上定义的))(双官能的PFPE羧酸)的量。在这种混合物中, 链R_f优选地是一种具有以上结构(a)的链, 其中n、m、p和q是以这样一种方式选择的, 该方式使R_f符合数均分子量高于1,500, 或一种具有以上结构(c)的链, 其中e、f和g是以这样一种方式选择的, 该方式使R_f符合数均分子量高于2,000, 甚至更优选地高于3,500。

[0071] 根据本发明的第二优选的实施例, 具有式(I)的混合物是一种其中双官能的PFPE羧酸的量比单官能的PFPE羧酸的量高的混合物。换言之, 具有式(I)的混合物是这样一种混合物, 其中PFPE羧酸(其中A和B都是-CFXCOOH基团(其中X是如以上定义的))(双官能的PFPE羧酸)的量高于PFPE羧酸(其中A和B中的一个-CFXCOOH基团(其中X是如以上定义的)(单官能的PFPE羧酸), 并且另一个是如以上定义的非官能的直链或支链的C₁-C₄全氟烷基)的量。在这一混合物中, 链R_f优选地是一种具有如上结构(a)或(b)的链, 其中优选地n、m、p和q或者a、b、c和d是以这样一种方式选择的, 该方式使R_f符合数均分子量高于1,500。

[0072] 具有式(I)的混合物可根据本领域已知的若干方法制造, 例如自按照GB 1104482(蒙特迪生(MONTEDISON SPA))、US 3442942(MONTEDISON)、US 5777291(奥赛蒙特公司)或US 5258110(奥赛蒙特公司(AUSIMONT SRL))的传授内容而得到的过氧化的PFPE开始。其中双官能的PFPE羧酸为主的具有式(I)的混合物可以例如通过以下方式制造, 根据在以上所引用的专利中描述的, 如C₂F₄和/或C₃F₆的氟烯烃与氧气在低温下在UV光或自由基引发剂的存在下的氧化聚合反应以及随后例如用氢气在含有钯的适当的催化剂上的还原反应, 如例如在US 6127498(AUSIMONT SPA)中描述的。其中单官能的PFPE羧酸为主的具有式(I)的混合物例如, 如在以上提及的US 8008523中传授的, 可以从以上的过氧化键的光化学消除的热效应之后的过氧化的PFPE或者通过双官能的PFPE羧酸或酰氟的部分氟化得到。例如, 如在US 4755330(AUSIMONT SPA)中所传授的, 还可以从非官能的PFPE开始, 通过用如AlF₃的

路易氏酸催化剂处理来制备具有式 (I) 的混合物。

[0073] 对于进行本发明的方法的具有式 (I) 的混合物的平均官能度没有限制;典型地,具有式 (I) 的混合物具有等于或高于0.3的平均官能度。

[0074] 一种用于进行本发明的方法的固体载体典型地是一种选自硅胶、Al和Mg硅酸盐以及活性氧化铝的极性无机固体载体,典型地以中性形式,优选地是硅胶。在不同类型的硅胶之中,具体地可以提及70-230筛目、60 Å 和 100 Å 硅胶,以及230-400筛目、60 Å 硅胶,同时在不同类型的氧化铝之中,可以特别地提及150筛目、58 Å 氧化铝。还可以作为固定相提及金属氧化物,例如氧化镁和BaSO₄。

[0075] 通常以范围从约0.1至10、优选地约1:1的重量比混合固体载体和混合物 (M) 。

[0076] 该氟化有机溶剂可选自三氯三氟乙烷、具有低于200℃、优选地低于150℃的沸点的非官能的全氟化或部分氟化的PFPE,如 **Galden®** HT PFPE;全氟烷,例如全氟庚烷;氢氟烃 (HFC)、氢氟醚和氢氟聚醚 (HFE和HFPE) 以及全氟化或部分氟化的芳香族溶剂,如全氟苯、三氟甲苯和六氟二甲苯同分异构体。根据本发明的一个优选的实施例,该溶剂选自1,3-双(三氟甲基)苯、**Novec®** HFE 7200和 **Novec®** HFE 7500。典型地,相对于混合物 (M) 的量,按照3:1的重量比使用在步骤a) 中的氟化溶剂。

[0077] 通过搅拌该悬浮液一定时间来进行步骤a), 该时间范围典型地从15分钟至3小时,优选地从1小时至2小时。本领域普通技术人员将能够在混合物 (M) 和固体载体的量的基础上并且通过取样液相并且评估其中溶解的混合物 (M2) 的平均官能度来确定这一步骤的持续时间。

[0078] 当混合物 (M) 的平均官能度低时,为了尽可能多地去除非官能的PFPE,不是过度地延长步骤a) 的持续时间,优选地是从固相分离液相(步骤b),对固相进行一次或多次洗涤(步骤c)。当混合物 (M) 的平均官能度特别低时,例如低到0.3,洗涤是希望的并且混合物 (M1) 的希望的官能度是等于或高于0.9。通常,两次或三次洗涤是足够的;总之,本领域普通技术人员将能够通过取样液相并且测定在其中溶解的混合物 (M2) 的平均官能度来确定足够的洗涤数目。

[0079] 可以根据本领域已知的方法,实现从固相分离液相;典型地,步骤b) 通过在根据在步骤a) 中使用的固体载体所选择的膜上进行。

[0080] 在步骤d) 中,该氟化有机溶剂可以与在步骤a) 中使用的溶剂相同或不同,其条件是该氟化有机溶剂与所选择的醇易混合;优选地,该溶剂与在步骤a) 中使用的溶剂相同。

[0081] 该醇典型地是一种具有式ROH的醇,其中R是一个直链或支链的、饱和或不饱和的具有范围从1至10个碳原子数的烷基,任选地用烷基来取代的、优选地用苯基来取代的;或者R是一个C₅-C₇环基,任选地部分氟化的并且任选地含有例如氧的杂原子;或者R是一个芳基、优选地苯基。优选地,R是一个具有从1至4个碳原子的直链或支链的烷基链;在本发明的一个优选的实例中,该醇是甲醇或乙醇。

[0082] 根据一个最优选的实例,用1,3-双(三氟甲基)苯来进行步骤a), 并且按照3:7的重量比(reciprocal weight amount)使用甲醇/1,3-双(三氟甲基)苯进行步骤d)。

[0083] 在步骤d), 按照范围从约1:10至约4:1的重量比使用醇和氟化溶剂,优选地在2:8与4:6之间,更优选地为3:7。该醇/氟化溶剂液相与该固定相(该固定相的重量为最初添加

至反应器容器中的固定相的重量,即在其上没有吸附混合物(M)之间的重量比范围是从2:1至10:1,优选的从2:1至4:1。

[0084] 在范围从室温至200℃的温度下进行步骤d)。优选地,通过加热悬浮液(S1)来进行步骤d);更优选地,通过在环境压力下在范围从50℃至100℃的温度下加热悬浮液(S1)一段时间以足够用来从该固体载体去除混合物(M1)来进行步骤d)。本领域普通技术人员将能够通过定期取样该液相并且测定其中存在的混合物(M1)的量来确定步骤d)的持续时间。

[0085] 与步骤b)类似,步骤e)可以根据本领域已知的方法进行并且典型地如对于步骤c)指出的进行步骤e)。

[0086] 本发明的方法特别便于在工业规模上进行,因为不限制该起始混合物(M)的多分散性,即还可以在其中PFPE之间的分子量δ高的混合物(M)上成功地实现该方法。本发明的方法可以在具有非常低的平均官能度的混合物(M)上进行。例如,从具有0.3的平均官能度的单官能的PFPE羧酸酯的混合物(M)开始,有可能得到具有至少0.9的平均官能度的混合物(M1)。此外,已经观察到回收的混合物(M1)通常含有大量的作为与在步骤d)中使用醇的酯的羧基PFPE;典型地,相对于混合物(M1)的重量,该酯含量是等于或高于60%。为了准确的目的,混合物(M1)可以通过以下式(I*)来表示:

[0087] $A-O-R_f-B$ (I*)

[0088] 其中:

[0089] -A和B,彼此相同或不同,是具有式 $-CFXCOR'$ 的官能团,其中X是F或 CF_3 ,并且R'是H或如以上定义的R;或非官能的直链或支链的 C_1-C_4 全氟化烷基,其中一个氟原子可被一个氯原子或一个氢原子所取代;当在非官能的基团A或B中存在氯时,它相对于端基的总量的摩尔量是低于2%;并且 $-R_f$ 是如以上定义的。

[0090] 根据已知的方法,混合物(M1)可以或者原样使用,或者作为另外的PFPE衍生物的前体使用;另外,可以使混合物(M1)进行水解以提供所希望的羧基PFPE。

[0091] 通过在以下实验部分中报告的实施例,在下文中详细说明本发明。

[0092] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请、以及公开物的披露内容与本申请的说明相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。

[0093] 实验部分

[0094] 材料与方法

[0095] 说明本发明的方法的制备1和实例1在由具有化学式(II)的PFPE混合物制备的PFPE羧酸酯混合物(M)上进行:

[0096] $Z-O-PFPE-Y$ (II)

[0097] 其中:

[0098] PFPE是一种全氟聚氧基亚烷基链 $(CF(CF_3)CF_2O)_e(CF_2O)_f(-CF(CF_3)O)_g$ (即一种具有以上的类型(c)的链 R_f ,其中 $e/(f+g)$ 是12。)

[0099] Z和Y是彼此相同或不同的并且选自 CF_3 , $(CF_3)_2CFCF_2$, CF_2COOH , $CF(CF_3)COOH$, $CF_2C(O)CF_3$ (5,359g/mol的平均分子量;平均官能度0.8)

[0100] PFPE混合物(II)由根据US 3442942得到的PFPE过氧化物开始制备,然后热处理最高达200℃以消除过氧化单元以及最终水解作用从而将酰氟端基转化为苯甲酸端基。

[0101] 在下表1中报告通过 ^{19}F -NMR测定的混合物(II)的端基分布。

[0102] 可分别从 Miteni[®] 和 Aldrich[®] 获得 1,3-双(三氟甲基)苯和甲醇,并且它们不需进一步纯化而使用。

[0103] 从默克公司(Merck)购买硅胶等级 9385。

[0104] 在一个针对¹H在499.86MHz下运行并且针对¹⁹F在470.30MHz下运行的安捷伦(Agilent)系统500上记录¹H-NMR和¹⁹F-NMR。

[0105] 平均官能度的测量

[0106] 通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR根据已知的方法(例如如在US5919614中披露的使用适当的修改)测量根据以下等式定义的平均官能度(F):平均官能度=2*E_f/(E_f+E_n),其中E_f是官能端基的数目并且E_n是非官能端基的数目。

[0107] 制备1-自PFPE(II)的非官能、单官能和双官能PFPE羧酸酯的混合物(M)

[0108] 将2kg的1,3-双(三氟甲基)苯和1kg的PFPE(II)加入一个具有3L容量的装配有冷凝器、附加的漏斗和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中,该PFPE(II)具有5,359g/mol的平均分子量和0.8的平均官能度(F)。将40gKOH添加到最终溶液(50%w/w水溶液)中,升高温度至65℃并且使反应混合物搅拌4h。

[0109] 将温度冷却至室温,缓慢添加50g的HCl(25%w/w水溶液),升高温度至65℃并且使反应混合物搅拌2h。

[0110] 在这次之后,将温度冷却至室温,将反应混合物转移至分液漏斗中并且最初在室压下并且然后在真空(在110℃的温度下低到 9×10^{-2} mm Hg的压力)下蒸发下层相。

[0111] 通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR表征分离的残留物(989g),在下文中称为混合物(M),并且结果是具有5,595g/mol的平均分子量、0.35的官能度(F)以及无酮端基。下表1总结了混合物(M)的端基分布。

[0112] 表1

[0113]

端基	PFPE(II)	混合物(M)
-OCF ₂ COOH	6.6	11.8
-OCF(CF ₃)COOH	5.9	5.5
-OCF ₂ C(O)CF ₃	27.7	0
-OCF ₃	58.8	61.5
(CF ₃) ₂ CFCF ₂ O-	1	0.5
-OCF ₂ H	0	20.7

[0114] 根据本发明的实施例1-混合物(M)的纯化

[0115] 将0.5kg的硅胶(Merk等级9385)、1.6kg的1,3-双(三氟甲基)苯和0.5kg的产品A加入一个具有3L容量的装配有冷凝器和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中。将得到的悬浮液在室温下搅拌两小时并且然后通过配备有0.2μm PTFE膜的压力式过滤器过滤。

[0116] 再次将硅胶装入到该反应器中,添加1.6kg的1,3-双(三氟甲基)苯,在室温搅拌下保持1.5小时并过滤。再一次重复该过程,然后再次将硅胶装入到该反应器中,添加1.2kg的MeOH/1,3-双(三氟甲基)苯30/70的混合物(w/w)并且在回流下搅拌7小时。

[0117] 然后将该悬浮液冷却至室温,过滤并且蒸发该有机相,最初在室压下并且然后在真空(低到 9×10^{-2} mm Hg的压力和110℃的温度)下。

[0118] 通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR表征分离的残留物(0.15kg),并且结果是实质上含有单官能的PFPE-甲酯的混合物(M1),该单官能的PFPE-甲酯具有0.95平均官能度(F)、Mn=5,805g/mol以及在下表2中所报告的端基分布。

[0119] 相对于起始材料,分离部分的产率是30% (w/w),并且对应于大于70%的官能团的回收。

[0120] 表2

[0121]

端基	混合物(M1)
-OCF ₂ COOCH ₃	39.2
-OCF(CF ₃)COOCH ₃	8.5
-OCF ₂ C(O)CF ₃	0
-OCF ₃	43.9
(CF ₃) ₂ CFCF ₂ O-	0.6
-OCF ₂ H	7.8

[0122] 对比实施例

[0123] 重复做根据本发明的实例,区别是在该过程的最后一步使用1.2kg甲醇代替1.2kg的MeOH/1,3-双(三氟甲基)苯的30/70 (w/w)的混合物。甲醇悬浮液蒸发之后,没有回收PFPE产品。

[0124] 制备2-非官能、单官能和双官能PFPE羧酸酯的混合物(M')的制备

[0125] 一种具有式A-O-R_f-B的PFPE羧酸酯混合物(M'),其中:

[0126] R_f代表一种全氟聚氧基亚烷基链(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n,其中m/n是1.2,并且还含有少量的单元-CF₂CF₂CF₂O-和-CF₂CF₂CF₂CF₂O-(即一个具有以上类型(a)的链R_f)

[0127] 的A和B是彼此相同或不同的并且选自-CF₃,-CF₂H和-CF₂COOH,

[0128] 具有3,660g/mol的平均分子量和1.93的平均官能度(F)

[0129] 其从一种根据US 5777291得到的PFPE过氧化物开始制备,随后根据US 6127498催化氢化,使用乙醇的酯化,通过蒸馏和水解去除较低MW的部分。

[0130] 根据本发明的实施例2-混合物(M')的纯化

[0131] 将0.125kg的硅胶(Merk等级9385)、0.4kg1,3-双(三氟甲基)苯和0.125kg的混合物(M')加入一个具有0.5L容量的装配有冷凝器和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中。将得到的悬浮液在室温下搅拌两小时并且然后通过装配有0.2μmPTFE膜的压力式过滤器过滤。

[0132] 再次将硅胶装入到该反应器中,添加0.25kg的MeOH/1,3-双(三氟甲基)苯的30/70的混合物(w/w)并且在回流搅拌下保持7小时;然后冷却该悬浮液至室温并且过滤并且回收有机相。再一次重复该过程。收集并且蒸发回收的有机相,最初在室温下并且然后在真空(低到 9×10^{-2} mm Hg的压力并且在110°C的温度下)下。

[0133] 通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR分析分离的残留物(0.112kg)即混合物(M'-1):结果是如以上定义的由化学式(I*) (其中A和B,彼此相同或不同,独立地选自-CF₃,-CF₂H和-CF₂COOCH₃和如以上所述的R_f的基团)代表的混合物,具有3,487g/mol的平均分子量和增加了最高达1.96的平均官能度(F)。

[0134] 制备3-非官能、单官能和双官能PFPE羧酸酯的混合物(M'')的制备

[0135] 一种具有式Z-O-PFPE-Y (II') 的PFPE羧酸酯混合物, 其中:

[0136] PFPE是一种全氟聚氧基亚烷基链 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2\text{O})_n$, 比值 m/n 等于1.2, 并且还含有少量的单元 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ (即一个具有以上类型 (a) 的链 R_f);

[0137] Z和Y独立地选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 和 CF_2COOH , 具有3,660g/mol的平均分子量和1.94的平均官能度(F), 将其用元素氟进行氟化作用直到得到具有 $F=0.30$ 的混合物(M'')。在氟化处理过程中, $-\text{CF}_2\text{COOH}$ 基团的一部分转化为 $-\text{CF}_3$ 基团并且 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基团还转化为 $-\text{CF}_3$ 基团。

[0138] 根据本发明的实施例3-混合物(M'')的纯化

[0139] 将0.25kg的硅胶(Merk等级9385)、0.750kg的1,3-双(三氟甲基)苯和0.5kg的混合物(M'')加入一个具有1L容量的装配有冷凝器和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中。将得到的悬浮液在室温下搅拌两小时并且然后通过状配有0.2 μm PTFE膜的壓力式过滤器过滤。

[0140] 再次将硅胶装入反应器中, 添加0.750kg的1,3-双(三氟甲基)苯, 在室温搅拌下保持1.5小时并过滤。再重复该过程两次, 然后再次将硅胶装入到反应器中, 添加0.750kg的MeOH/1,3-双(三氟甲基)苯的30/70的混合物(w/w)并且使其在回流下搅拌7小时; 然后冷却该悬浮液至室温并且过滤。再重复该过程两次。

[0141] 最后, 收集并且蒸发所有得到的有机相, 最初在室温下并且然后在真空(低到 9×10^{-2} mm Hg的压力和110°C的温度)下蒸发回收的有机相。

[0142] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 分析的分离的残留物(0.076kg)混合物(M''-1), 并且结果是如以上定义的由化学式(I*) (其中A和B, 彼此相同或不同, 是选自 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 的基团)代表的混合物, 具有 $M_n=3,470\text{g/mol}$ 的平均分子量和 $F=1.12$ 的平均官能度。

[0143] 相对于起始材料, 分离部分的产率是15% (w/w), 并且对应于55%的官能团的回收。