



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90103919.5

[51]Int.Cl⁶

C08G 65/00

[45]授权公告日 1996 年 2 月 21 日

[24]颁证日 95.10.15

[21]申请号 90103919.5

[22]申请日 90.4.20

[30]优先权

[32]89.4.20 [33]IT[31]20207A / 89

[73]专利权人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 达里奥·夏内西

安东尼奥·马拉奇尼

朱塞佩·马尔基奥尼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 5 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备过氧化全氟聚醚的方法

[57]摘要

一种制备含有全氟亚烷基氧单元(至少有二个碳原子)的过氧化全氟聚醚的方法,其特征在于:一种或多种全氟烯烃(单独使用时四氟乙烯除外)在液相中与氧进行反应,反应温度不超过 50℃ 进行反应时还存在一种或多种具有一种或多种 F-X 键的化合物,其中 X 是选自 F、O 和 Cl。

尤其是所说的化合物是 F₂ 或是有机全卤化烷基或亚烷基化合物,此化合物含有 F 原子或 F 和 Cl 原子,含有一个或多个氟氧基,并且还可(非强制性)含有一种或多种醚氧原子。

1. 一种制备含有具有至少两个碳原子的全氟亚烷基氧单元的过氧化全氟聚醚的方法，其特征在于，使一种或多种全氟烯烃（当单独使用时四氟乙烯除外）在一种或多种具有一个或多个F-X 键的化合物存在下，在-120～50℃的温度下进行反应，其中 X选自 F、O和Cl，所述反应包括提供一个由一种溶剂和/或一种或多种全氟烯烃组成的液相，该溶剂选自线型和环状氟碳化合物、氯氟碳化合物、全氟胺和全氟化醚；向所述液相中加入氧气流、至少一种上述具有一个或多个F-X 键的化合物的气流或液流以及任选的由一种或多种全氟烯烃组成的气流或液流，最后所述的流体总是在反应开始前的液相不含全氟烯烃的情况下存在。

2. 根据权利要求 1的方法，其特征在于具有一个或多个F-O 键的化合物是由氧氟化物或是由含一个或多个氟氧基的有机化合物组成的。

3. 根据权利要求 2的方法，其特征在于具有一个或多个F-O 键的化合物是由全卤化烷基或亚烷基化合物组成的，其中的卤原子是 F原子或是 F和Cl 原子，这些化合物含有一个或多个氟氧基并且还可含有一个或多个杂原子。

4. 根据权利要求 3的方法，其特征在于杂原子为醚氧原子。

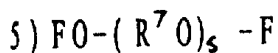
5. 根据权利要求 3或 4的方法，其特征在于含有一个或多个氟氧基并且还可含有一个或多个杂原子的全卤化烷基或亚烷基化合物是一种全氟化合物。

6. 根据权利要求 3或 4的方法，其特征在于含有一个或多个氟氧基并且还可含有一个或多个杂原子的全卤化烷基或亚烷基化合物是这样一种化合物，其中的卤原子由 F和Cl 组成，Cl 原子数为 1至10。

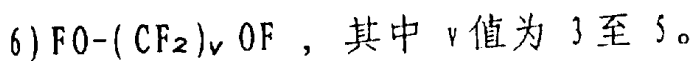
7. 根据权利要求 4的方法，其特征在于醚氧原子数为 1至100 。

R^8 是 F 原子或全卤烷基基团 (含有 F 原子或 F 原子及 1 至 3 个 Cl 原子) 并含有 1 至 9 个碳原子;

R^9 是 F、 R^8 或全氟烷基单醚或全氟烷基多醚基团 $R^6O-(R^7O)_n-CF_2-$, 其中 R^6 、 R^7 以及 “n” 的定义同上;



其中 R^7 与上述定义相同, “s” 值为 1 至 100, 并具有一定的限制, 即如果 R^7 为 $-CF_2-$ 时, s 值大于 1;



12. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于全氟烯烃选自下列:

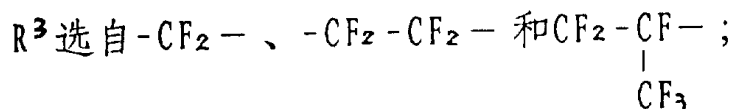
- (a) 一种或多种全氟单烯烃, 当单独使用时, C_2F_4 除外,
- (b) 一种全氟二烯烃,
- (c) 全氟二烯烃与一种或多种全氟单烯烃的组合,
- (d) 一种或多种全氟单烯烃与一种或多种全氟乙烯基醚的组合。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于全氟单烯烃选自六氟丙烯和六氟丙烯与四氟乙烯的混合物。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法, 其特征在于全氟二烯烃是全氟丁二烯。

15. 根据权利要求 12 或 13 的方法, 其特征在于全氟乙烯基醚相当于分子式 $CF_2=CF-O-R^2$,

其中 R^2 是 $(R^3O)_mR^4$ 或 R^4 ;



R^4 是全氟烷基, 它选自含有 1 至 10 个碳原子的线型基团、含有 3 至 10 个碳原子的支链基团以及含有 3 至 6 个碳原子的环状基团, m 为 1 至 6。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于在 $(R^3O)_mR^4$ 基团中, m 值

为 1 至 3。

17. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于 R^4 选自下列基团, CF_3- 、 C_2F_5- 、正 C_3F_7- 、异 C_3F_7- 、正 C_4F_9- 、异 C_4F_9- 以及叔 C_4F_9- 。

18. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述反应如下进行, 提供一个由权利要求 1 所述的溶剂和 / 或一种或多种全氟烯烃组成并含有一种或多种如权利要求 1 中所定义的具有一个或多个 F-X 键的化合物的液相, 并且向所述液相中加入氧气流以及任选的由一种或多种全氟烯烃组成的气流或液流, 最后的流体总是在反应开始前的液相不含全氟烯烃的情况下存在。

19. 根据权利要求 1 或 18 的方法, 其特征在于也将一种惰性气体加入液相中。

20. 根据权利要求 1、11 或 18 的方法, 其特征在于温度范围为 -100°C 至 0°C 。

21. 根据权利要求 1、11 或 18 的方法, 其特征在于在反应器中氧的分压为 0.01 至 10 大气压。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其特征在于反应器中氧的分压为 0.05 至 1 大气压。

23. 根据权利要求 1、11 或 18 的方法, 其特征在于进行反应的总压力为 1 至 10 个绝对大气压。

24. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于将具有一个或多个 F-X 键的化合物的气流或液流加入到液相中, 所述化合物的流速为 0.001 至 5 摩尔 / 小时 · 升液相。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其特征在于具有一个或多个 F-X 键的化合物的流速为 0.01 至 2 摩尔 / 小时 · 升液相。

26. 根据权利要求 18 的方法, 其特征在于具有一个或多个 F-X 键的化合物在液相中具有下列摩尔比:

具有一个或多个F-X 键的化合物

—————→ 为0.01至0.1 。

引入的所有全氟烯烃

27. 根据权利要求19的方法， 其特征在于惰性气体选自氮、氩、
氦、CF₄ 和C₂F₆。

制备过氧化全氟聚醚的方法

本发明涉及一种制备过氧化全氟聚亚烷基氧化合物，通常是指过氧化全氟聚醚的方法。

本发明尤其涉及一种制备含有全氟亚烷基氧单元（至少含有二个碳原子）的过氧化全氟聚醚的方法。根据现有技术这些化合物是由全氟烯烃与氧在紫外线辐射作用下经反应而制成的。

这项技术所显示出的缺点是易损及复杂，因为它需要使用紫外线辐射发生器以及为了准许辐射透过并扩散到内部的反应相的适当结构的反应器。此外，由于这些反应通常是在很低温度下进行（甚至低于 -50°C ），因此需要利用有效的方法除去因产生紫外线辐射而伴随产生的热。并且反应产物及产品结构受到反应介质中辐射量及其分布的强烈影响，这些都显著地限制着用给出的反应器所可以获得的所希望的产品灵活性。

美国专利 4 4 6 0 5 1 4 涉及了一种制备具有 $-\text{CF}_2-\text{COF}$ 端基的 (CF_2O) 的非过氧化低聚物的方法。这些低聚物通常是用于制备带有全氟亚甲基取代基的三嗪。在例 1 1 a 中，全氟-3-甲基丁烯-1 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 在气相下在 CF_3OF 的存在下不用紫外线辐射而与氧进行反应，反应结果，获得未反应的烯烃 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}$ 和少量具有 CF_2-COF 端基的 (CF_2O) 的非过氧化低聚体。

现在已经惊奇地发现如果在液相中全氟聚烯烃在有特定物质存在下与氧进行反应可制备含有全氟亚烷基氧单元（至少含有二个碳原子）的过氧化全氟聚醚而不用紫外线辐射。

因此本发明的一个目的就是提供一种方法不用紫外线辐射或者使用所说的辐射作为辅助装置而获得含有全氟亚烷基氧单元（至少含有二个碳原子）的过氧化全氟聚醚。

本发明的另一个目的是提供一种方法，该方法可以通过使用化学生产领域中通用的设备来实现，由于它便于控制反应过程中所加入的组份的量，因而使反应便于进行。

本发明的再一个目的是提供一种非常灵活的方法，通过改变操作方式而获得具有不同结构特性的宽范围产品。

本发明还有另一个目的就是提供一种方法，使过氧化全氟聚醚中—COF端基和非功能端基之比很低。

这些目的以及更进一步的目的是依据本发明的方法来实现的，即制备含有全氟亚烷基氧单元（至少有二个碳原子）的过氧化全氟聚醚的方法。

本方法的特征在于一个或多个全氟聚烯烃（单独使用时四氟乙烯除外）在液相中与氧在不超过50℃的温度下，在有一个或多个具有一个或多个F—X键的化合物（其中X选自F、O和Cl）存在下进行反应。

当X是氧时，所说的化合物尤其是一种氧的氟化物或者是一种含有一个或多个氟氧基的有机化合物。更经常它是含有一个或多个氟氧基及可选的一个或多个杂原子，尤其是氧原子的全卤化烷基或亚烷基化合物（其中卤原子是F原子或F和Cl原子）。

所说的化合物一般含有一个或两个氟氧基。最好是一个全氟化合物，当它是含有F和Cl原子的全卤化化合物时，分子式中Cl原子的数量范围一般为1至10。当有杂原子存在时，杂原子最好是醚

氧原子，分子中这些原子的数量范围一般为 1 至 100，通常是 1 至 10。

当 X 是 F 时，该化合物是 F_2 。

当 X 是 Cl 时，该化合物是一种氯氟化物。

下文所述之化合物是指带有一个或多个 F—X 键的化合物。为了方便起见，使用引发剂这个词，但这并不是对反应机理加以限定。

并不排除，由于在反应介质组分及反应产物： O_2 ，氟烃中含有一种或多种 F—X 键，过氧化键，和羰基键物质的作用，在反应介质中已经形成了有效量的反应引发剂。

在这些优选的引发剂中，例举如下物质：

1) F_2 ；

2) $R^5 - OF$ ，其中 R^5 是一个全卤化烷基基团（含氟原子或含氟原子及从 1 至 5 的氯原子），并含有从 1 至 10，最好从 1 至 3 的碳原子。基团 R^5 优选是全氟烷基基团。

3) $R^6 - O - (R^7 O)_n - \underset{\substack{| \\ D}}{\underset{\substack{| \\ D}}{CF}}_t - CF_2 OF$

其中：

D 表示 F 或 CF_3 ；

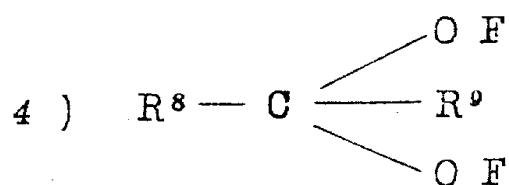
t 是 0 或 1；

R^6 是一个全氟烷基基团或全卤烷基基团，它含有氟原子和氯原子并且含有从 1 至 3 的碳原子； R^6 最好是一个全氟烷基基团；

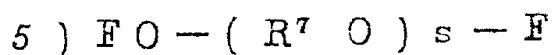
R^7 表示一个或多个全氟亚烷基基团，可以相同或不同，选自—

$CF_2 -$ ， $-CF_2 - CF_2 -$ 和 $-CF_2 - \underset{\substack{| \\ CF_3}}{CF} -$ ；

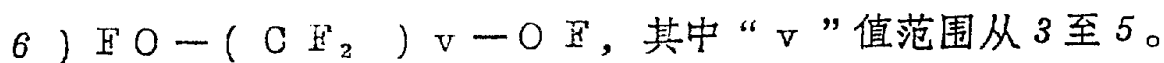
“n”的范围从0至50，最好从0至3，通常“n”的范围从1至10，经常是从1至3；当不同的单元（R⁷ O）出现时，这些单元可沿着链任意分布；



其中：R⁸ 是一个 F 原子或是一个全卤烷基基团，该基团含有 F 原子或 F 原子和 1 至 3 的 C 1 原子，以及从 1 至 9 最好从 1 至 3 的碳原子；R⁸ 最好是 F 或是一个全氟烷基基团；R⁹ 是 F，R⁸ 或一个全氟烷基单醚或是全氟烷基聚醚基团 R⁶ O — (R⁷ O)_n — C F₂，其中 R⁶、R⁷ 以及 n 均与上述定义相同。



其中 R⁷ 与上述定义相同，“s”取值范围从 1 至 100，并有一定限制，即如果 R⁷ 是 — C F₂ —，则“s”值高于 1；“s”值最好是从 1 至 10；



一般原料全氟烯烃选自：

- (a) 一个或多个全氟单烯烃，单独使用 C₂ F₄ 除外，
- (b) 一个全氟二烯烃，
- (c) 一个全氟二烯烃与一个或多个单烯烃的结合体，
- (d) 一个或多个单烯烃与一个或多个全氟乙烯基醚的结合体。

一般原料全氟单烯烃含有 2 至 5 个，最好是 2 至 4 个碳原子。优选的全氟单烯烃是六氟丙烯或与四氟乙烯的混合物。

原料全氟二烯烃最好是全氟丁二烯。

一般原料全氟乙烯基醚具有相当于下面的分子式:



其中:

R^2 是 $(\text{R}^3 \text{O})_m \text{R}^4$ 或 R^4 ;

R^3 选自 $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-$,

R^4 是一个选自线性基团 (含有一至 10 个碳原子), 支链基团 (含有 3 至 10 个碳原子) 以及环状基团 (含有 3 至 6 个碳原子) 的全氟烷基基团, 而 “m” 的范围是从 1 至 6。

通常 “m” 值从 1 至 3, R^2 最好是 R^4 , R^4 最好选自基团 CF_3- , C_2F_5- , 正 C_3F_7- , 异 C_3F_7- , 正 C_4F_9- , 异 C_4F_9 和叔 C_4F_9- 。

通常在含有溶剂和/或一种或多种全氟烯烃的液相中通入氧气流, 引发剂气流或液流, 及可选的含有一种或多种全氟烯烃的气流或液流。最后所述的流体是指如果在反应开始前液相中不含有全氟烯烃, 则它是必须存在的。

也可以在反应开始前将所说的引发剂或多种引发剂引入液相而不是将引发剂或多种引发剂以气体或液体流的形式加到液相中去。例如当引发剂在室温下是液体时可以利用这种工艺过程。

也可以向液相中引入一种惰性气体。如果引发剂或多种引发剂是以气体形式加入液相中, 则所说的惰性气体常与这类化合物以混合物的形式加入。惰性气体也可与部分或全部的氧一起加入; 换句话说代替氧气, 也可以使用氧与惰性气体的混合物, 尤其是空气。

氧气、气体引发剂或多种引发剂以及惰性气体的流体可以两种或多种组分的混合物形式加入到液相中去。

在反应期间对液相的温度要加以维持，就其最低值来说，以所说相的各组分均为液态为准。一般反应温度范围为从 -120°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ ，通常在从 -100°C 至 $+25^{\circ}\text{C}$ ，经常在从 -100 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 。优选的操作温度范围在从 -100°C 至 0°C 。

当利用溶剂时，它选自线性和环状的碳氟化合物，氯氟烃，全氟胺和全氟化醚。

适用的碳氟化合物或氯氟烃的例子是 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 、 C_4F_8 、 C_6F_{12} 、一氯五氟乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯四氟乙烷和1,1,1-三氟三氯乙烷。

适用的全氟胺的例子是由3M生产的全氟胺的产品“Fluorinert”[®]。

适用的全氟化醚的例子是带有全氟化烷基端基的全氟化聚醚，其沸点低于 250°C ，如由Montefluos生产的“Galden”[®]。

当利用惰性气体时，它尤其选自氮、氩、氦、 CF_4 和 C_2F_6 。

当氧气连续地引入液相时，其在反应器中的分压一般为 0.01 至 10 个大气压，通常为 0.05 至 1 个大气压。

反应介质的总压力一般为从 1 至 10 个大气压，通常为在接近大气压下进行操作。

液相中的全氟烯烃或全氟烯烃组的浓度一般为从 0.01 至 10 摩尔/升及以上，即可高至纯状态的全氟烯烃或全氟烯烃组的摩尔浓度。

当引发剂或引发剂组以气态或液态连续地引入液相时，其流速一般为 0.001 至 5 摩尔/每升液相每小时，通常为 0.01 至 2 摩

尔/升液相小时。

如果在反应开始前就向液相引入引发剂或引发剂组，则常用的

引发剂

引入的总的全氟烯烃或全氟烯烃组

的摩尔比范围在从 0.01 至 0.1。

在所希望的反应时间（例如 0.1 至 20 小时）结束时，停止加料。最好用蒸馏法除去溶剂（如果有的话）以及未反应的单体，所得到的剩余物质为油质液体或半固体状过氧化全氟聚醚。

也可以用完全连续的方法进行此反应，即连续地从反应器中取出液相部分，将其蒸馏，回收溶剂（如果有的话）和未反应的单体，并分离出反应物。

所得到的过氧化全氟聚醚含有全氟亚烷基氧单元，该单元至少有 2 个碳原子。这样说法的意思是指过氧化全氟聚醚绝不会只由 (CF_2O) 单元组成，但是除了这种单元以外，通常总还有一些带有 2, 3 或更多碳原子的全氟亚烷基氧单元如 $(CF_2 - CF_2O)$ 、 $(CF - CF_2O)$ 等等。它们是

$$\begin{array}{c} | \\ CF_2 \end{array}$$

根据现有技术将全氟烯烃与氧在紫外线辐射的作用下反应而成的，这将在后面讨论。

带有至少二个碳原子的全氟亚烷基氧单元在所得到的全氟聚醚中的摩尔比一般从 50% 至 99.9%，通常是在从 70% 至 99%。根据本发明的方法所获得的过氧化全氟聚醚，其中 $-COF$ 端基和非官能端基的比率很低，一般低于 25%。

所获得的产品数均分子量从几百到几十万，例如 300,000，更常见的是从 500 至 100,000。

在每 100 克所得的产品中，过氧化氧的量一般在 0.1 至 9 克。

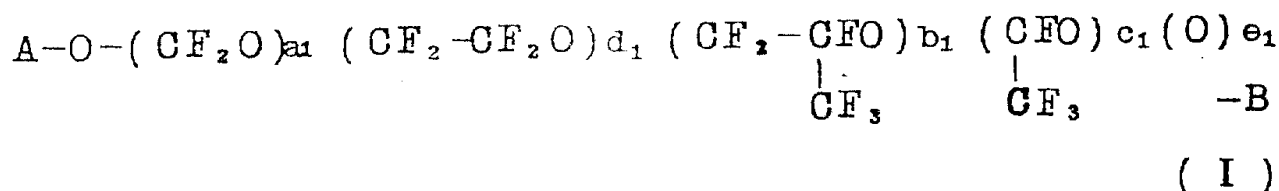
众所周知利用过氧化全氟聚醚可作为游离基聚合引发剂，及作为聚合物交联剂，尤其是氟化高聚物的交联剂。采用已知技术可将它们转换为惰性全氟聚醚（即，没有过氧基和易反应的端基），它们作为惰性流体可广泛用于各种用途：电子象限仪中的测试，气相和液相中的焊接、建筑材料的保护、润滑等等。

过氧化全氟聚醚也可以是根据已知技术获得的功能性全氟聚醚的前体，它们可以用作例如表面活性剂和聚合物的中间产品。

消去过氧基后，可将全氟聚醚进行裂解反应，例如按美国专利 4 755 330 所述，在有 $AlBr_3$ 或 AlF_3 催化剂存在下进行加热。按这种方法获得的产品其平均分子量要低于原料产品的。

当然，没有过氧化氧的分子可能会出现在根据本发明方法所得到的聚合物分子的混合物中。

当原料全氟单烯烃使用四氟乙烯和六氟丙烯的混合物时，就可得到下列产品：



其中：

A 和 B 是端基，将在下文加以确定，

$$a_1 = 0 - 5000,$$

$$b_1 = 0 - 1000$$

$$c_1 = 0 - 100$$

$$d_1 = 0 - 5000$$

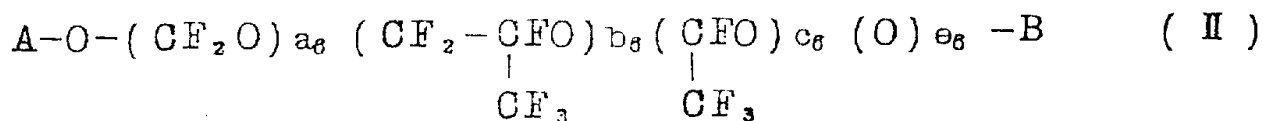
$$e_1 = 1 - 1 \ 0 \ 0 \ 0$$

$$b_1 + c_1 + d_1 = 1 - 5 \ 0 \ 0 \ 0, \text{通常为} 4 - 2 \ 0 \ 0 \ 0$$

$$a_1 / b_1 + c_1 + d_1 = 0. \ 0 \ 0 \ 1 - 1, \text{通常为} 0. \ 0 \ 1 \\ - 0. \ 4 \ 5$$

$$e_1 / a_1 + b_1 + c_1 + d_1 = 0. \ 0 \ 1 - 0. \ 9$$

当只使用全氟丙烯作原料时, 可得到下列分子式的产品:



其中:

$$a_6 = 0 - 1 \ 0 \ 0, \text{一般为} 0 - 5 \ 0$$

$$b_6 = 1 - 1 \ 0 \ 0 \ 0, \text{一般为} 1 - 5 \ 0 \ 0$$

$$c_6 = 0 - 1 \ 0 \ 0, \text{一般为} 0 - 5 \ 0$$

$$e_6 = 1 - 1 \ 0 \ 0 \ 0, \text{一般为} 1 - 3 \ 0 \ 0$$

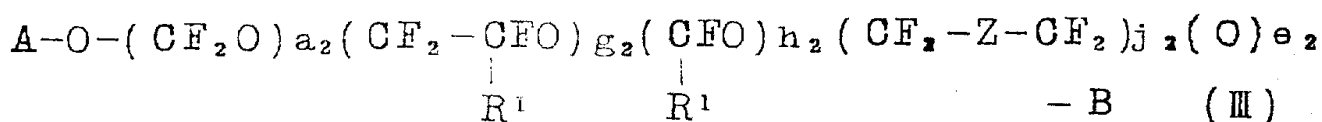
$$a_6 + b_6 + c_6 = 2 - 1 \ 0 \ 0 \ 0, \text{一般为} 2 - 5 \ 0 \ 0$$

$$a_6 + c_6 / b_6 = 0. \ 0 \ 0 \ 1 - 1 \ 0 \ 0, \text{一般为} 0. \ 0 \ 1 - 5 \ 0$$

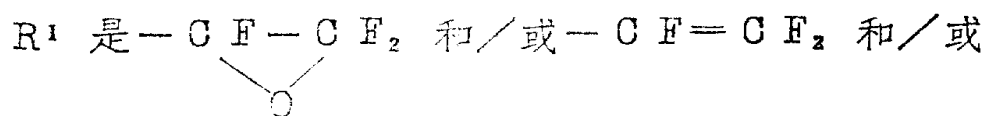
$$a_6 / b_6 + c_6 = 0. \ 0 \ 0 \ 1 - 1, \text{一般为} 0. \ 0 \ 1 - 0. \ 4 \ 5$$

$$e_6 / a_6 + b_6 + c_6 = 0. \ 0 \ 1 - 0. \ 5$$

当只使用全氟丁二烯作为原料全氟烯烃时, 可得到下列分子式的产品:



其中:



$$j_3 = 0 - 1 0 0 0$$

$$e_3 = 1 - 1 0 0 0$$

$$a_3 + b_3 + c_3 + d_3 = 1 - 1 9 9 9, \text{ 一般为 } 2 - 1 0 0 0$$

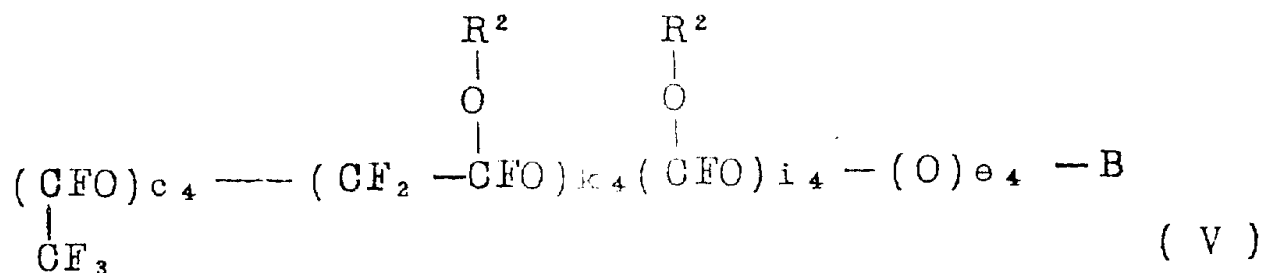
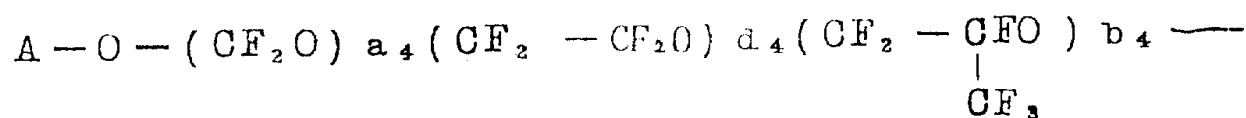
$$g_3 + h_3 + j_3 = 1 - 1 0 0 0, \text{ 一般为 } 1 - 5 0 0$$

$$a_3 + b_3 + c_3 + d_3 + g_3 + h_3 + j_3 = 2 - 2 0 0 0, \\ \text{一般为 } 3 - 1 0 0 0$$

$$g_3 + h_3 + j_3 / a_3 + b_3 + c_3 + d_3 = 0.01 - 100, \\ \text{一般为 } 0.1 - 100$$

$$e_3 / a_3 + b_3 + c_3 + d_3 + g_3 + h_3 + j_3 = 0.01 \\ - 0.5$$

当原料为一种或多种全氟乙烯基醚 (分子式为 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OR}^2$) 和四氟乙烯和/或六氟丙烯时, 所得的产品的分子式如下:



其中:

R^2 的定义同上

$$a_4 = 0 - 1 0 0 0$$

$$b_4 = 0 - 1 0 0 0$$

$$c_4 = 0 - 1 0 0$$

$$d_4 = 0 - 1 0 0 0$$

$$k_4 = 1 - 1 \ 0 \ 0 \ 0$$

i_4 = 0 - 1000

$$e_4 = 1 - 1000$$

$$a_4 + b_4 + c_4 + d_4 = 1 - 1999, \text{ 一般为 } 1 - 1000$$

$$k_4 + i_4 = 1 - 1999, \text{ 一般为 } 1 - 1000$$

$$a_4 + b_4 + c_4 + d_4 + k_4 + i_4 = 2 - 2000, \text{ 一般为 } 2 - 1000$$

$$k_4 + i_4 \mid a_4 + b_4 + c_4 + d_4 = 0. \quad 0 \ 1 \ -1 \ 0 \ 0$$

$$e_4 / a_4 + b_4 + c_4 + d_4 + k_4 + i_4 = 0.01 - 0.5$$

在通式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) 的产品中各符号的数值与出现在聚合物分子混合物中的单个分子有关。在这些混合物中,所说的各符号取平均值,它们可以是整数或零与一之间的中间值或是一个整数与接续整数之间的中间值。各符号之间的比值既使用于单个分子也适用于聚合物分子的混合物。

在通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 中, 单元 (O) 是过氧化树脂的氧原子, 全氟亚烷基氧单元和 (O) 单元按统计法分布在链上。

“过氧化树脂的氧原子”一词是指氧原子键联到任一全氟亚烷基氧单元的氧上，从而形成一个过氧基—O—O—。

彼此相同或不同的端基A和B可用下列基团表示： WCF_2- 、 $\text{WCF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3-\text{CFW}-\text{CF}_2-$ 、 CF_3-CF_2- 、 $-\text{CFW}-$ 、 $-\text{CFO}$ 、 $-\text{CF}_2\text{OFO}$ 和 $-\text{CF}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CFO}}$ ，其中W

表示从引发剂分子或从溶剂分子衍生出的片断。通常W是F、Cl或

全氟烷基或全氟烷氧基，该基可任意含有一个或多个杂原子。当引发剂含有两个O—F键时，其片断可将其自身键联到两个生长着的聚合物分子上，于是就并合在全氟聚醚产品的分子链内。

结果是，端基的特性因产品而不同，这要取决于引发剂的特性，单体的特性及操作条件。

各种参数都可影响所获得的产品的分子量和结构组成。例如，增加液相中单体的浓度可使分子量增加。特别是当单体为全氟丙烯或单体含有全氟丙烯时，升高温度可使分子量降低。

通过降低引发剂/全氟烯烃的比率，一般会提高产品的分子量。

本发明的方法可在紫外线辐射下进行，辐射方式是现有技术中所应用的方式。

根据上述美国专利4 4 6 0 5 1 4例II a所述的测试结果，不能指望当全氟烯烃和氧在液相中进行反应并同时存在CF₃、OF的情况下能够得到高产率的，付产品形成很少的过氧化全氟聚醚，并且这种聚醚含有全氟亚烷基氧单元，此单元至少有2个碳原子，同时—COF端基与非功能端基之比很低。

本发明的主要优点简要地说包括下列几点：

- 使用化学引发剂代替易损且复杂的光化学技术；
- 此方法适应性很强，通过改变操作方式，就可获得各种具有不同结构特性的产品。

下面的例子仅仅对本发明加以说明而不是对本发明的范围加以限制。

例 1

将200克全氟丙烯冷凝到一个500毫升容积配备有搅拌器，

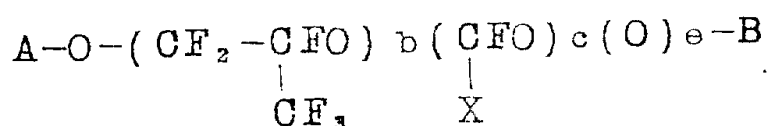
温度计、 -78°C 液体冷却器的与大气相通的玻璃反应器中，该反应器还有一接到反应器底部的气体加料管。接下来维持外部的冷却，使内部温度保持在 -48°C ，在2.5小时内分别以 2NL/h 的速度加入无水氧、 2.7NL/h 的速度加入 CF_3OF ， 0.14NL/h 的速度加入用 5NL/h 的氮稀释的 F_2 ，这些气体都经液相作泡状通过。

反应结束后，将未反应的全氟丙烯和反应产物（沸点低于 30°C ）在无水氮气流中进行蒸馏，然后从反应器中取出。

得到80克的粗反应产物，它是无色透明的粘性油体。此粗产物用红外光谱进行分析，在 5.25 微米处呈现一个光带，这是由于存在 $-\text{COF}$ 基的原因。

将所得到的粗产品进行碘量分析，呈现出活性氧的含量（即过氧化氧）为 0.53% （重量）。

由 ^{19}F N、M、R进行分析得出该产品是含有过氧基 $-\text{O}-\text{O}-$ 的全氟聚醚，其通式为：



其中：

$\text{X} = \text{F}$ 或 CF_3 ，

A和B代表端基 $-\text{COF}$ ， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ ， $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ，它们的摩尔比值为：

$\text{COF} / \text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 + \text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 $= 1 : 4.5$ ，比值 $c/b = 0.027 : 1$ ，而数均分子量为
 2400 。

例 2—6

使用例 1 的设备并以同样的方式进行操作，通过改变起始原料、温度、原料和惰性气体 (N_2) 的流速而进行一系列的测试。

在例 2 中，分别加入用氮稀释的 $CF_3O F$ 和氧。

在例 3 中， $CF_3O F$ 与氧和惰性气体 (N_2) 以混合物的形式加入。

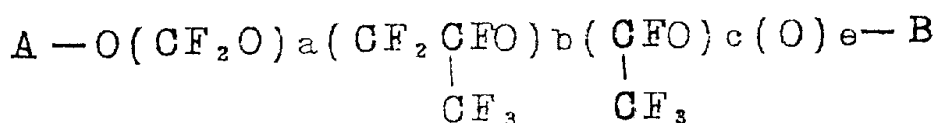
在例 6 中，分别加入 $CF_3O F$ 与用氮稀释的 F_2 的混合物和氧。

操作条件以及与所得产品相关的主要数据见表 1。

所得到的产品用 ^{19}F N, M, R 光谱进行检验，证实它们与观察例 1 所得材料相比，具有相同的结构单元和相同的端基，只是相互间的比率不同。

例 7

以 0.5 NL/h 的流速把用 5 NL/h 的氮稀释的 $n \text{ } C_3F_7O CF (CF_3) CF_2O F$ 加入到反应器中 (500 cc 容器)，温度维持在 -67°C 并进行搅拌，它含有 $150 \text{ 克 } C_3F_8$ ，在此同时用 2 小时时间以 5 NL/h 加入 O_2 。反应结束后，去除挥发性产物和未反应的 C_3F_8 ，得到 12 克 油状产品。经 ^{19}F N, M, R 分析显示出该产品是由过氧化聚醚链构成的，其通式为：



其中 A 和 B 代表端基 CF_3 ， $CF_2CF_2CF_3$ 和 $CF(CF_3)_2$ ，比值 $(a+c)/b=0.05$ ，数均分子量为 3600 ，活性氧含量为 0.65% (重量)。

表 1

例 号	2	3	4	5	6
反应条件					4.3
温度	-72	-74	-71	-35	-48
氧 (NL/h)	2	2	2	2	2
分子 F ₂ (NL/h)	—	—	0.5	0.5	0.05
CF ₃ OF (NL/h)	1	1	—	—	0.95
氮 (NL/h)	3	3	10	10	3
全氟丙烯 (克)	204	210	185	186	200
时间 (小时)	4	4	3.5	0.4	6
所获得的过氧化聚醚产品 (克)	45	38	77	4.3	31.7
所获得的产品的特性					
数均分子量	3200	4000	2600	2100	3000
活性氧量 (活性氧克数/100 克产品)	0.4	0.39	0.51	0.76	1.23
平均结构					
A-O-(C ₃ F ₆ O) _b (CFO) _c (O) _e -B X					
其中: X=氟或 CF ₃					
c/b	0.003	0.003	0.002	0.043	0.02

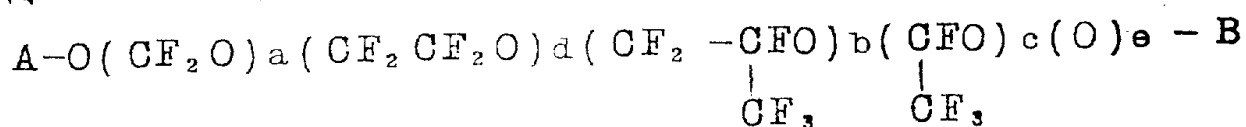
C_nF_{2n+1} 端基	13.2	10.2	30.8	6.5	6.2
————(摩尔比)					
—COF 端基					

例 8

使用例 1 的设备，将温度维持在一 71°C ，对 150 ml 全氟丙烯进行冷凝，然后在 3 小时之内，分别以 1.5 NL/h 的流速加入四氟乙烯，以 0.5 NL/h 的流速加入用 2 NL/h 的氮稀释的分子 F_2 ，并以 3 NL/h 的流速加入氧，这些加入物都要穿过液相作泡状通过。

反应结束后，收回 41.5 克粗反应产物，其外观无色透明，为粘性油体。

粗产物经碘含量分析显示出活性氧含量为 2.43% (重量)，而 ^{19}F N、M、R 光谱与下列通式的过氧化全氟聚醚相吻合：



其中：

A 和 B 表示端基 CF_3 、 CF_2CF_3 、 $CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF(CF_3)_2$ 和 COF ，摩尔比：

$$COF/CF_3 + CF_2CF_3 + CF_2CF_2CF_3 + CF(CF_3)_2 \text{ 等于}$$

$$0.076$$

$$b/d = 1.02$$

$$d/a = 3.5$$

$$b/a + c = 7.47$$

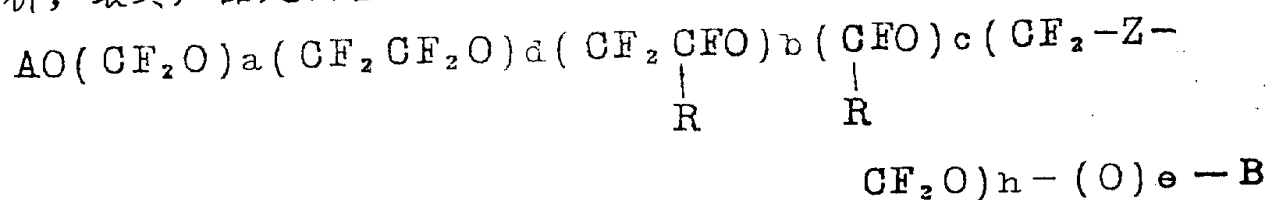
$$a + c / a + b + c + d = 0.06$$

该产品的数均分子量为 2700。

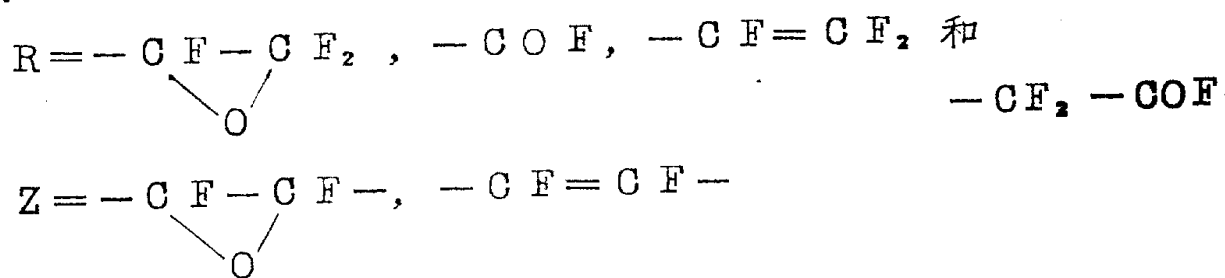
例 9

使用例 1 的设备，温度维持在 -71°C ，对 150 ml 二氯二氟甲烷进行冷凝，然后分别以 2.5 NL/h 的流速加入四氟乙烯，1.67 NL/h 的流速加入全氟丁二烯，7 NL/h 的流速加入氧，0.47 NL/h 的流速加入三氟甲基次氟化物和 1 NL/h 的流速加入氮，这些加入物都要穿过液体溶剂作泡状通过。

2 小时后停止加料，将溶剂和反应产物（沸点低于 30°C 的）在无水氮气流中进行蒸馏，得到 34 克产品。经 ^{19}F N. M. R 分析，最终产品是由含过氧基（ $\text{O}-\text{O}$ ）的全氟聚醚组成的，其通式为：



其中：



其中 A 和 B 表示端基 $-\text{COF}$ ， $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ，摩尔比 $\text{COF} / \text{CF}_3 + \text{CF}_2\text{CF}_3$ 为 0.4。

b/a 值为 1.4，

$(b + c + h) / (a + d)$ 的比值为 0.2，且 d/a 比值为

1.4。

数均分子量为 2500。

经 IR—FT 光谱分析确认存在 $\begin{array}{c} \text{—CF—CF}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ (1537 cm^{-1})

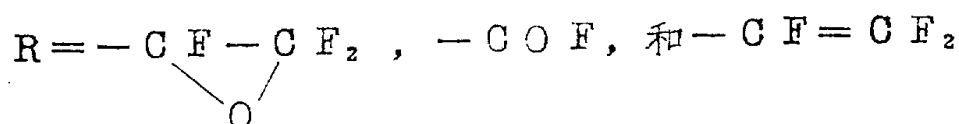
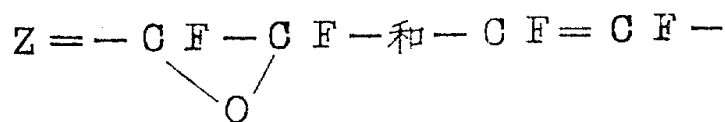
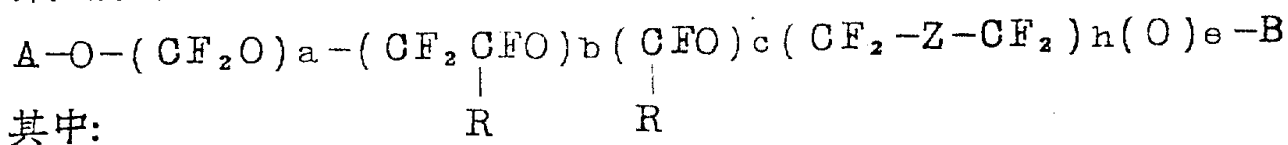
和 $\begin{array}{c} \text{—CF—CF—} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ (1504 cm^{-1}) 基,前者是主要的,以及存在

—CF=CF_2 (1785 cm^{-1}) 和 —CF=CF— (1719 cm^{-1}) 基,后者为主要的。

例 10

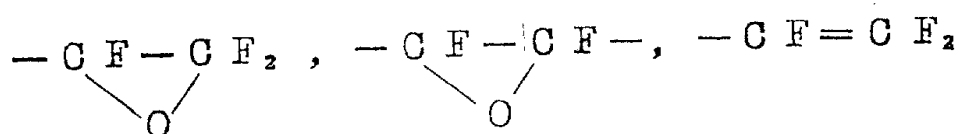
使用例 1 的设备,将温度维持在一 71°C ,对 150 ml 二氟二氯甲烷进行冷凝,然后以 3.5 NL/h 的流速加入全氟丁二烯,以及以 1.1 NL/h 的流速加入氧,0.7 NL/h 的流速加入三氟甲基次氟化物和 2 NL/h 的流速加入氮的混合物,这些加入物均穿过液体溶剂作泡状通过。

2 小时后,停止加料,将溶剂及反应产物(沸点低于 30°C 的)在无水氮气流中蒸馏出,得到 35 克产品。经 ^{19}F 、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^31P 分析,所得产品为含有过氧基 —O—O— 的全氟聚醚,其通式为:



其中 A 和 B 表示端基 CF_3 、 COF 和 CF_2COF 。

经 IR—FT 光谱分析,确认存在以下基:

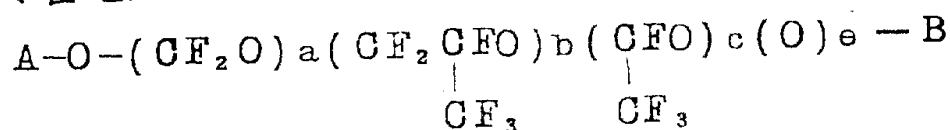


和 —CF=CF—

例 1 1

将 1.5 克平均通式为 $n \text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CFO}})_1$ 的

$\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OF}$ 的产品混合物溶于 20 ml CFCl_3 中，然后缓慢加入反应器中（500 cc 容积），将温度维持在一 70℃ 并进行搅拌（反应器内还含有 150 克 C_3F_8 ），同时在 2 小时内以 5 NL/h 的流速加入 O_2 。反应结束时，除去挥发性产品和未反应的 C_3F_8 ，得到 10.5 克油状产品。经 ^{19}F N. M. R 分析显示出它是由过氧化聚醚链组成的，其通式为：



其中 A 和 B 表示端基 —CF_3 ， $\text{—CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{—CF}(\text{CF}_3)_2$ ， $(a+c)/b$ 之比为 0.03，数均分子量为 4200，活性氧含量为 0.6%。

例 1 2

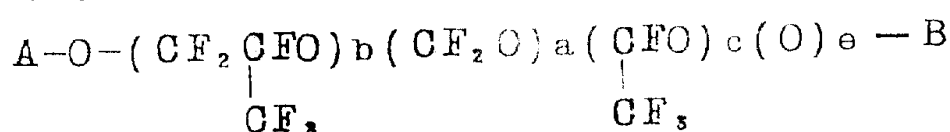
将 400 克 C_3F_8 在一 60℃ 温度下引入园筒形玻璃反应器（300 cc 容积和 0.5 cm 光程），此反应器配有内部同轴石英护套以及两个插管用于气体加料，还带有用于测定内部温度的热电偶（带护套）以及回流冷却器，用它将温度维持在一 80℃。

通过插管分别向反应器输入 O_2 （20 NL/h）和 F_2 （0.15 NL/h），并使这些气体经液体通过。通过在反应器外面的致冷浴，

使液相反应温度在整个反应过程中维持在一60℃。

在开始进行气体加料的同时，接通有石英护套的紫外线灯（型号为HANAU TQ150），进行辐照，此灯发射的波长从2000至6000 Å，两种反应气体的加料进行2小时。

然后关闭紫外线灯，放掉气体，在室温下用蒸发的方法将未反应的C₂F₄回收，于是获得83.2克油状聚合物残余物。经碘量分析，所说的残余物呈现0.28%的活性氧含量。经¹⁹F N、M、R分析残余物是由过氧化聚醚链构成的，其通式为：

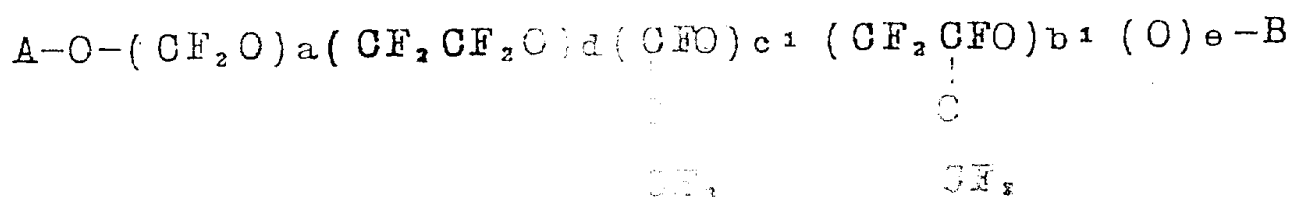


其中A和B表示端基—CF₃和—COF，(a+c)/b的摩尔比为0.1。产品呈现的数均分子为5,300。

例13

使用例1的设备，将温度维持在一71℃，用150 cc的C₂F₂Cl₂受到冷凝，然后分别加入C₂F₄（流速为2.5 NL/h）和CF₃O CF=CF₂（流速为2.76 NL/h），加入的气体要穿过流体溶剂作泡状通过。

5分钟后，在不中断单体流入的情况下，加入由O₂（流速为7 NL/h），CF₃OF（流速为0.35 NL/h）和N₂（流速为1 NL/h）组成的料流。2小时后，停止加料，在无水氮气流中蒸馏出沸点低于30℃的反应产物，得到37克油状产品。经¹⁹F N、M、R分析，所得产品是由过氧化聚醚链组成的，其通式如下：



其中 A 和 B 表示端基 —CF_3 、 $\text{—CF}_2\text{CF}_3$ 、

$\text{—CF(OCF}_3\text{)CF}_3$ ， d/a 之比为 0.83， $c^1 + b^1 / a + d$ 之比为 0.17，而 c^1 / b^1 之比为 3。

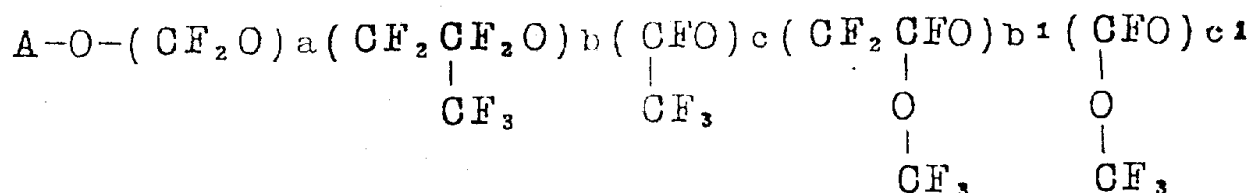
产品的数均分子量为 2300。

经碘量分析，产品呈现其活性氧含量为 1.26% (重量)。

例 14

使用例 1 的设备，将温度维持在一 71℃，使 88 克 C_3F_8 和 93 克 $\text{CF}_3\text{OCF=CF}_2$ 冷凝，然后将 O_2 (以 3 NL/h 的流速)， F_2 (以 0.5 NL/h 的流速) 和氮 (以 10 NL/h 的流速) 穿过液相加入容器。3.5 小时后，停止加料，在无水氮气流中蒸馏未反应的烯烃和反应产物 (沸点低于 30℃ 的)，得到 41 克油状产品。

经 ^{19}F NMR 分析，所得产品是由聚过氧聚醚链组成的，其通式为：



$(\text{O})_e\text{—B}$

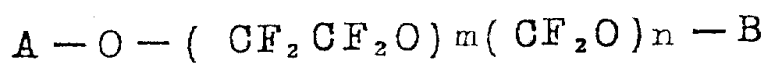
其中 A 和 B 表示端基 CF_3 ， $\text{CF(OCF}_3\text{)CF}_3$ ，各种比率 $a + c / b = 1$ ， $b^1 + c^1 / a + b + c = 1.62$ ， $b^1 / c^1 = 8.75$ 。

产品的数均分子量为 5000。

经碘量分析，产品呈现出 1.23% (重量) 的活性氧含量。

例 1 5

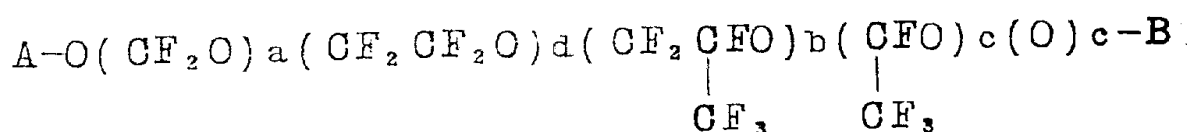
制备按照欧洲专利申请 3 0 8 9 0 5 中例 3 所述的作为引发剂的下述通式的全氟聚醚产品:



其中 A 和 B 是 CF_2OF 基 (官能度为 1.65) 和 CF_3 基。该产品的数均分子量为 2950。

将 1.1 克这样制备的引发剂在 20 克 $CFCl_3$ 中加以稀释, 然后引入带搅拌的反应器中, 该反应器的温度维持在一 67 °C, 它含有 150 ml 全氟丙烯, 以 5 NL/h 的流速加氧 2 小时。

反应结束时, 用蒸馏法除去挥发产物和未反应的全氟丙烯之后, 得到 2.5 克的产品, 经 ^{19}F N、M、R 分析, 所得产品是过氧化全氟聚醚, 其通式为:



其中 A 和 B 是端基 CF_3 、 CF_2CF_3 , $CF_2CF_2CF_3$ 和 $CF(CF_3)_2$ 比值 b/d 为 0.63, $d/a+c$ 为 0.69。

该产品的数均分子量为 7200。

碘量分析显示, 活性氧的含量为 0.3% (重量)。