



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331105 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200680047620.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.12.19

C07C 53/21 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 53/18 (2006.01)

0525978.3 2005.12.21 GB

C07C 53/15 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008.06.17

W0 2005003075, 2005.01.13,

(86) PCT申请的申请数据

审查员 王影

PCT/US2006/062300 2006.12.19

(87) PCT申请的公布数据

W02007/120346 EN 2007.10.25

(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 克劳斯·欣策 米夏埃尔·于尔根斯

哈拉尔德·卡斯帕

赫伯特·科尼希斯曼

安德烈亚斯·R·毛雷尔

沃尔那·施韦特费格

蒂尔曼·齐普莱斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 1 页 说明书 14 页

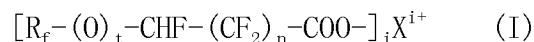
(54) 发明名称

用于制备含氟聚合物的氟化表面活性剂

(57) 摘要

本发明提供一种由下式表示的氟化表面活性剂： $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO^-]_i X^{i+}$ 其中， R_f 表示部分氟化或完全氟化的脂族基团，该基团可任选地夹杂有一个或多个氧原子， t 为 0 或 1，并且 n 为 0 或 1， X^{i+} 表示 i 价的阳离子，并且 i 为 1、2 或 3。所述表面活性剂可用于含氟单体的乳液聚合反应来制备含氟聚合物。

1. 一种氟化表面活性剂,其由以下通式表示:



其中, t 为 0 或 1, 并且 n 为 0 或 1, X^{i+} 表示 i 价的阳离子, 并且 i 为 1、2 或 3, 并且

其中, 如果 t 为 0, 则 R_f 表示可任选地夹杂有一个或多个氧原子的全氟化脂族基团, 并且

其中, 如果 t 为 1, 则 R_f 选自由化学式 $R_f^1-[OR_f^2]_p-[OR_f^3]_q-$ 表示的全氟化基团, 其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟化脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 各自独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的直链的全氟化亚烷基, 并且 p 和 q 各自独立地表示 0 至 4 的值, 并且其中 p 和 q 的和为至少 1。

2. 根据权利要求 1 所述的氟化表面活性剂, 其中 t 为 0, 并且其中 R_f 选自: 具有 1 至 6 个碳原子的全氟化脂族基团, 以及由化学式 $R_f^4-[OR_f^5]_k-[OR_f^6]_m-O-CF_2-$ 表示的全氟化基团, 其中 R_f^4 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟化脂族基团, R_f^5 和 R_f^6 各自独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的直链或支链的全氟化亚烷基, 并且 k 和 m 各自独立地表示 0 至 4 的值。

3. 一种制备含氟聚合物的方法, 其包括使一种或多种氟化单体进行水乳液聚合反应, 其中所述水乳液聚合反应是在一种或多种如权利要求 1 或 2 所限定的氟化表面活性剂的存在下进行的。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述的一种或多种氟化表面活性剂的量为所述水乳液聚合反应体系的水相含水量的 0.001 重量%至 5 重量%。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法, 其中所述水乳液聚合反应体系还包含一种或多种不同于权利要求 1 或 2 所限定的氟化表面活性剂的其它氟化表面活性剂。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中所述其它氟化表面活性剂包括全氟化聚醚表面活性剂。

7. 一种水性组合物, 其包含一种或多种如权利要求 1 或 2 所限定的氟化表面活性剂。

8. 根据权利要求 7 所述的水性组合物, 其中所述水性组合物包含含氟聚合物颗粒。

9. 根据权利要求 8 所述的水性组合物, 其中所述含氟聚合物颗粒的平均直径为 40nm 至 400nm。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的水性组合物, 其中所述含氟聚合物颗粒的量为 15 重量%至 70 重量%。

11. 根据权利要求 8 至 10 中任一项所述的水性组合物, 其还包含非离子型非氟化表面活性剂。

12. 一种将权利要求 8 至 11 中任一项所限定的水性组合物施加到基底上的方法。

用于制备含氟聚合物的氟化表面活性剂

[0001] 本发明涉及氟化表面活性剂,具体而言,本发明涉及适用于氟化单体进行水乳液聚合反应以制备含氟聚合物的氟化表面活性剂。

[0002] 含氟聚合物(即具有氟化主链的聚合物)已经长期为人们所知,并且由于其具有若干可取的特性(如耐热性、耐化学品性、耐候性、紫外稳定性等)而已被用于多种应用中。例如,多种含氟聚合物描述于 JohnScheirs 编辑的“Modern Fluoropolymers”(Wiley Science,1997)中。通常已知或商业使用的含氟聚合物包括:聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯(TFE)与六氟丙烯(HFP)的共聚物(FEP 聚合物)、全氟烷氧基共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)共聚物、四氟乙烯和六氟丙烯和偏二氟乙烯(VDF)的三元共聚物(所谓的 THV 共聚物)以及聚偏二氟乙烯共聚物(PVDF)。商业采用的含氟聚合物还包括含氟弹性体和热塑性含氟聚合物。

[0003] 已知有若干方法用于制备含氟聚合物。这些方法包括:悬浮聚合法,如美国专利 No. 3,855,191 和 4,439,385 以及 EP 649863 中所公开;水乳液聚合法,如美国专利 No. 3,635,926 和 4,262,101 中所公开;溶液聚合法,如美国专利 No. 3,642,742、4,588,796 和 5,663,255 中所公开;使用超临界 CO₂ 的聚合法,如 JP 46011031 和 EP 964009 中所公开;以及气相聚合法,如美国专利 No. 4,861,845 中所公开。

[0004] 目前,最常采用的聚合反应方法包括悬浮聚合法,尤其是水乳液聚合法。水乳液聚合法通常涉及在氟化表面活性剂存在下的聚合反应,所述氟化表面活性剂通常用于稳定所生成的聚合物颗粒。悬浮聚合法通常不涉及使用表面活性剂,但会产生比水乳液聚合法情况下明显更大的聚合物颗粒。因此,在悬浮聚合法情况下聚合物颗粒会快速地沉淀出来,而对于乳液聚合反应中获得的分散体而言,通常可获得良好的长期稳定性。

[0005] 美国专利 No. 5,453,477、WO 96/24622 和 WO 97/17381 中描述了其中不使用表面活性剂的水乳液聚合法,这种方法通常用于制备三氟氯乙烯(CTFE)的均聚物和共聚物。例如,WO 97/17381 公开了不存在表面活性剂的水乳液聚合法,其中该方法使用由还原剂和氧化剂构成的自由基引发剂体系来引发聚合反应,由此在所述聚合反应期间,以一次或更多次投料的方式加入该引发剂体系。所谓的无皂乳液聚合法还公开于 WO 02/88206 和 WO 02/88203 中。在后一个 PCT 专利申请中,教导人们使用二甲醚或甲基叔丁基醚来使得可从含氟聚合物中分离出的低分子量成分的生成最少化。WO 02/88207 教导了使用特定的链转移剂来使水溶性氟化化合物的生成最少化的无皂乳液聚合法。无皂乳液聚合法还公开于 RU 2158274 中,用于制备六氟丙烯与偏二氟乙烯的弹性体共聚物。

[0006] 尽管无皂乳液聚合法是已知的,但是在氟化表面活性剂的存在下的水乳液聚合方法仍是制造含氟聚合物的理想方法,这是因为该方法可以以高收率和更加环境友好(例如,与在有机溶剂中实施的聚合方法相比)的方式获得稳定的含氟聚合物颗粒分散体。经常使用全氟链烷酸或其盐作为表面活性剂来实施乳液聚合法。通常使用这些表面活性剂,因为它们可提供多种有利的特性,例如快速聚合、氟化烯烃与共聚单体具有良好的共聚性、可使所得分散体获得较小粒度、聚合收率高(即,可制得大量固体)、具有良好的分散体稳定性等。然而,人们已经对这些表面活性剂提出环境方面的担忧,此外这些表面活性剂通常

是昂贵的。本领域内还提出了全氟链烷酸或其盐的替代用表面活性剂,以用来使氟化单体进行乳液聚合。

[0007] 例如,已经在美国专利 No. 5,789,508、4,025,709、5,688,884 和 4,380,618 中公开了由通式 $R_f-C_2H_4-SO_3M$ 表示的表面活性剂,其中 R_f 表示全氟化脂族基团,并且其中 M 表示阳离子。

[0008] 美国专利 No. 5,763,552 公开了由通式 $R_f-(CH_2)_m-R'_f-COOM$ 表示的部分氟化的表面活性剂,其中 R_f 表示具有 3 至 8 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基, R'_f 表示具有 1 至 4 个碳原子的全氟亚烷基,并且 m 为 1-3。

[0009] 美国专利 No. 4,621,116 公开了在氟化单体的水乳液聚合中所用的全氟烷氧基苯磺酸及其盐。

[0010] 美国专利 No. 3,271,341 教导了由以下通式表示的全氟聚醚:

[0011] $F-(CF_2)_m-O-[CFX-CF_2-O]_n-CFX-COOA$

[0012] 其中 m 为 1 至 5, X 为 F 或 CF_3 , A 为一价阳离子,并 n 为 0 至 10。该全氟聚醚被教导在烯键式不饱和单体的乳液聚合反应中作为乳化剂。

[0013] 美国专利申请公开 No. 2005/0090613 公开了由以下化学式表示的氟化聚醚:

[0014] $F-(CF_2)_m-O-[CFX-CF_2-O]_n-CFX-COOA$

[0015] 其中 m 为 3 至 10, X 为 F 或全氟烷基, n 为 0、1 或 2, 并且 A 为羧酸根阴离子的平衡离子。这些聚醚被教导在氟化烯烃的乳液聚合反应中作为乳化剂。

[0016] 具有中性端基的全氟聚醚在水乳液聚合中的应用公开于美国专利 No. 4,864,006 和 No. 4,789,717 以及 EP 625526 中。例如美国专利 No. 4,864,006 和 EP 625526 公开了由具有中性端基的全氟聚醚制得的微乳液在氟化单体的水乳液聚合中的应用。在一个具体实施例中,某些具有端羧基的全氟聚醚被教导用来使中性全氟聚醚乳化。

[0017] EP 1,334,996 公开了在两个端基处均具有羧酸基团或其盐的某些全氟聚醚,即全氟聚醚是双官能的。该全氟聚醚被教导用于含氟聚合物的水分散体中,以及用于通过水乳液聚合法制备这种分散体的过程中。

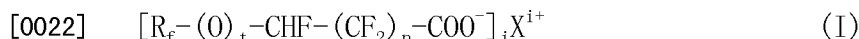
[0018] WO 00/71590 教导了由含有羧酸基团或其盐的全氟聚醚表面活性剂与含氟烷基羧酸或含氟烷基磺酸或它们的盐所构成的组合的应用。

[0019] 用于乳液聚合的其它氟化醚表面活性剂还描述于 WO 05/03075 中。

[0020] 目前期望找到可供选择的乳液聚合反应方法,在该方法中可避免使用全氟链烷酸及其盐作为氟化表面活性剂。特别是期望找到可供选择的表面活性剂或分散剂,特别是对环境更友好的表面活性剂或分散剂,例如该表面活性剂或分散剂具有低毒性和 / 或不表现出生物累积性或仅表现出微弱的生物累积性。也期望所述可供选择的表面活性剂具有良好的化学和热稳定性,使得能在广泛的(例如)温度和 / 压力条件下发生聚合反应。有利的是,可供选择的表面活性剂或分散剂可允许获得高的聚合速率、良好的分散稳定性、高的收率、良好的共聚特性;其没有或具有有限的调聚效果和 / 或可提供获得多种粒度(包括小粒度)的可能性。所得含氟聚合物的性能通常不应受到不利的影响,并且优选得以改善。有利地是,所得的分散体在涂敷应用和 / 或浸渍基底方面具有良好或极好的特性,包括(例如)良好的成膜性。还期望聚合反应以便利和成本有效的方式进行,优选使用在氟化单体的水乳液聚合反应中常规使用的设备。另外,可能期望在聚合反应后从废水流中回收所述可供

选用的表面活性剂或分散剂和 / 或从分散体中除去或回收所述表面活性剂。有利地是,可以以简易、方便和成本有效的方式进行这种回收。

[0021] 根据本发明的一个方面,提供一种由以下通式表示的氟化表面活性剂:

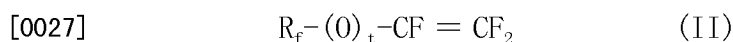


[0023] 其中, R_f 表示部分或全部氟化的脂族基团,该基团可任选地夹杂有一个或多个氧原子, t 为 0 或 1, 并且 n 为 0 或 1, X^{i+} 表示 i 价的阳离子, 并且 i 为 1、2 或 3。阳离子 X^{i+} 的实例包括 H^+ 、铵离子 (如 NH_4^+)、金属阳离子 (碱金属离子 (包括钠离子和钾离子) 和碱土金属阳离子 (如钙离子和镁离子))。通常,由化学式 (I) 表示的氟化表面活性剂为低分子量化合物,例如化合物的阴离子部分的分子量不超过 1000g/ 摩尔、通常不超过 600g/ 摩尔的化合物,并且在特定实施例中,氟化表面活性剂的阴离子可具有不超过 500g/ 摩尔的分子量。

[0024] 尤其优选的氟化羧酸是这样的氟化羧酸:在该氟化羧酸被施用给大鼠时,根据实例中提出的方法测试,该氟化羧酸经肾脏清除 96 小时后的回收率为施用量的至少 45% (例如至少 50%), 并且其在大鼠体内的肾脏清除半衰期不超过 35 小时 (例如不超过 30 小时)。通常,其中化合物中的各氟化脂族部分的碳原子不超过 3 个的氟化羧酸满足上述肾脏回收率和半衰期的条件。因此,优选的化合物是其中任何氟化亚烷基的碳原子不超过 3 个、以及其中化合物的氟化烷基的碳原子不超过 3 个的那些。

[0025] 已经发现,这些表面活性剂可以以成本有效的方式简单和便利地制备。特别是,已发现由化学式 (I) 表示的氟化表面活性剂适于单体 (特别是氟化单体) 的水乳液聚合反应。除了在水乳液聚合反应中的应用以外,该氟化表面活性剂还可用于使用表面活性剂的其它应用中,例如用于涂层组合物中或用于稳定分散体,其中所述分散体包括 (例如) 含氟聚合物分散体。

[0026] 氟化表面活性剂 (I) 可衍生自由以下通式表示的氟化烯烃:



[0028] 其中 R_f 和 t 如上所限定。

[0029] 根据一个实施例,根据化学式 (I) 的、其中 n 为 0 的表面活性剂可通过使化学式 (II) 表示的氟化烯烃与碱反应来制备。

[0030] 在一个可供选择的制备由化学式 (I) 表示的、其中 n 为 0 的氟化表面活性剂的实施例中,该氟化表面活性剂可通过下述方法制备:使化学式 (II) 表示的氟化烯烃与羟基醇在碱性介质中反应,然后使所得的醚在酸性条件下分解从而形成相应的羧酸。

[0031] 为了制备由化学式 (I) 表示的、其中 n 为 1 的氟化表面活性剂,使化学式 (II) 表示的氟化烯烃与羟基醇进行自由基反应,并接着使得到的反应产物氧化。

[0032] 更进一步,在一个具体的方面,本发明提供一种制备含氟聚合物的方法,该方法包括使一种或多种氟化单体进行水乳液聚合,其中所述水乳液聚合是在一种或多种根据上述化学式 (I) 的氟化表面活性剂的存在下进行。

[0033] 在又一个方面,本发明提供一种水性组合物,所述组合物包含一种或多种根据上述化学式 (I) 的氟化表面活性剂。

[0034] 在另一个方面,本发明提供一种将上面限定的水性组合物施加到基底上的方法。适用的基底包括 (例如) 金属基底、玻璃、塑料或织物。

[0035] 根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂可用于需要或期望有表面活性剂的多种应用中。已发现根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂适用于氟化和 / 或非氟化的单体的水乳液聚合反应中。特别是,氟化表面活性剂可用于氟化单体 (例如氟化烯烃) 的水乳液聚合反应中,以制备具有部分或完全氟化的主链的含氟聚合物。

[0036] 上述化学式 (I) 中的 R_f 基团表示部分氟化或完全氟化的脂族基团,该基团可夹杂一个或多个氧原子。在一个具体实施例中, R_f 基团具有 1 至 50 个碳原子,例如,3 至 30 个碳原子。通常,当表面活性剂用于氟化单体的水乳液聚合反应中以制备具有部分氟化或完全氟化的主链的含氟聚合物时,全部氟化的 R_f 基团是优选的。因此,对于水乳液聚合反应而言,根据化学式 (I) 的表面活性剂优选为:其中 R_f 为全氟化脂族基团,该基团可任选地夹杂一个或多个氧原子。由于环境原因,通常优选的是全氟化脂族 R_f 基团不含有碳原子数超过 6、优选不超过 3 的烷基和 / 或亚烷基片段。

[0037] 在一个具体实施例中, R_f 选自:

[0038] 具有 1 至 6 个碳原子的全氟化脂族基团;

[0039] 由下面的化学式表示的全氟化基团:

[0040] $R_f^1 - [OR_f^2]_p - [OR_f^3]_q -$

[0041] 其中 R_f^1 为具有 1 至 6 个碳原子 (例如最多具有 3 个碳原子) 的全氟化脂族基团, R_f^2 和 R_f^3 各自独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的直链或支链全氟化亚烷基,并且 p 和 q 各自独立地表示 0 至 4 的值,并且其中 p 和 q 的和至少为 1;以及

[0042] 由以下化学式表示的全氟化基团:

[0043] $R_f^4 - [OR_f^5]_k - [OR_f^6]_m - O - CF_2 -$

[0044] 其中 R_f^4 为具有 1 至 3 或 4 个碳原子的全氟化脂族基团, R_f^5 和 R_f^6 各自独立地表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的直链或支链全氟化亚烷基,并且 k 和 m 各自独立地表示 0 至 4 的值。

[0045] 在另一个实施例中, R_f 可符合以下化学式:

[0046] $R_f^8 - (OCF_2)_a -$ (III)

[0047] 其中 a 为 1 至 6 的整数, R_f^8 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团或完全氟化的直链脂族基团。当 R_f^8 为部分氟化的脂族基团时,碳原子数优选为 1 至 6,并且该部分氟化的脂族基团中的氢原子数优选为 1 或 2。

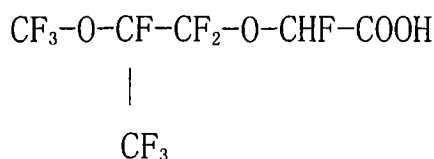
[0048] 在另一个实施例中, R_f 可符合以下化学式:

[0049] $R_f^9 - O - (CF_2)_b -$ (IV)

[0050] 其中 b 为 1 至 6 的整数,优选 1、2、3 或 4,并且 R_f^9 为具有 1、2、3 或 4 个碳原子的部分氟化的直链脂族基团或完全氟化的直链脂族基团。当 R_f^9 为部分氟化的脂族基团时,碳原子数优选为 1 至 6,并且部分氟化的基团中的氢原子数优选为 1 或 2。

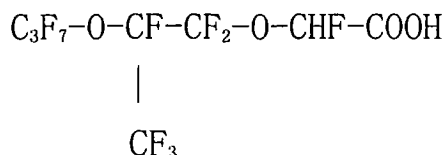
[0051] 根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂的具体实例包括:

[0052]



[0053] $C_3F_7-O-CHF-COOH$

[0054]

[0055] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-COOH}$ [0056] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-COOH}$ [0057] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0058] $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0059] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0060] $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0061] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0062] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0063] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0064] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0065] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0066] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0067] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0068] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0069] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0070] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-COOH}$ [0071] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0072] $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0073] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0074] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0075] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0076] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ [0077] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-COOH}$

[0078] 应当理解,虽然上述化合物列表仅列出酸,但可等同地使用相应的盐,特别是 NH_4^+ 盐、钾盐、钠盐或锂盐。

[0079] 氟化表面活性剂可衍生自由化学式 (II) 表示的氟化烯烃。可用于制备由化学式 (I) 表示的氟化表面活性剂的根据化学式 (II) 的氟化烯烃包括:全氟化烷基乙烯基化合物、乙烯基醚(特别是全氟乙烯醚),以及烯丙基醚(特别是全氟化烯丙基醚)。氟化烯烃的具体实例包括用于制备含氟聚合物的和下文所述的那些。

[0080] 根据一个实施例,根据化学式 (I) 的、其中 n 为 0 的表面活性剂可通过使化学式 (II) 表示的氟化烯烃与碱反应而制备。反应通常在水性介质中进行。可加入有机溶剂来提高氟化烯烃的溶解性。有机溶剂的实例包含甘醇二甲醚、四氢呋喃(THF)和乙腈。另外或可选择地,可使用相转移催化剂。作为碱,例如可使用氨水、碱金属和碱土金属的氢氧化物。不期望受任何理论的束缚,据信当使用氨水作为碱时,反应按照以下过程进行:

[0081] $\text{R}_f\text{-(O)}_t\text{-CF}=\text{CF}_2+\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_f\text{-(O)}_t\text{-CHF-COONH}_4+\text{NH}_4\text{F}$

[0082] 该反应通常在 0 至 200℃ 之间（例如 20–150℃ 之间）以及在约 1 巴至最多约 20 巴之间的压力下进行。为了进一步纯化，可将获得的盐以游离酸的形式进行蒸馏，或通过以下方式进行纯化：首先将酸转化成酯衍生物，然后蒸馏所述酯衍生物，接着将酯水解，从而得到纯化的酸或其盐。

[0083] 在一个制备由化学式 (I) 表示的、其中 n 为 0 的氟化表面活性剂的可供选择的实施例中，该氟化表面活性剂可通过下述方法制得：使由化学式 (II) 表示的氟化烯烃与烷基醇在碱性介质中反应，然后使所得的醚在酸性条件下分解进而形成相应的羧酸。合适的烷基醇包括脂肪醇，如具有 1 至 4 个碳原子的低级链烷醇。具体实例包括甲醇、乙醇和丁醇（包括叔丁醇）。氟化烯烃与醇在碱性介质中的反应可如“Furin 等人, Bull Korean Chem. Soc., 20, 220 [1999]”中所述进行。此反应的反应产物是氟化烯烃的醚衍生物。这种所得的醚可在酸性条件下分解，如“D. C. England, J. Org. Chem. 49, 4007 (1984)”中所述，从而得到相应的羧酸或其盐。

[0084] 为了制备由化学式 (I) 表示的、其中 n 为 1 的氟化表面活性剂，可使化学式 (II) 表示的氟化烯烃与烷基醇进行自由基反应，并随后将所得反应产物氧化。可使用的适用的烷基醇包括脂肪醇，如具有 1 至 4 个碳原子的低级链烷醇。具体实例包含甲醇、乙醇和丙醇。自由基反应通常使用在自由基聚合反应中通常使用的自由基引发剂来进行。合适的自由基引发剂的实例包括过硫酸盐，例如过硫酸铵。氟化表面活性剂与醇的自由基反应的详细条件可见于“S. V. Sokolov 等人, Zh. Vses. Khim. Obshch. 24, 656 (1979)”中。可以使用氧化剂将所得的氟化烯烃的醇衍生物化学氧化成相应的羧酸。氧化剂的实例包括（例如）高锰酸钾、三氧化铬 (VI)、 RuO_4 或 OsO_4 （可任选地存在 NaOCl ）、硝酸 / 铁催化剂、四氧化二氮。通常，氧化在介于 10 和 100℃ 之间的温度下、在酸性或碱性条件下进行。除了化学氧化之外，同样也可以使用电化学氧化。

[0085] 在一个特别优选的实施例中，在一种或多种氟化单体（特别是气态氟化单体）的水乳液聚合反应中，使用一种或多种由化学式 (I) 表示的氟化表面活性剂。气态氟化单体是指在聚合条件下以气体形式存在的单体。在一个具体实施例中，在根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂的存在下使氟化单体开始聚合，即在氟化表面活性剂的存在下启动聚合反应。氟化表面活性剂的用量可随需要的特性（例如固体量、粒度等）而变化。通常，氟化表面活性剂的量是聚合体系中水的重量的 0.001 重量% 至 5 重量%，（例如 0.005 重量% 至 2 重量%）。其实际范围为 0.05 重量% 至 1 重量%。虽然通常在氟化表面活性剂的存在下启动聚合反应，但不排除在聚合反应期间再加入氟化表面活性剂（尽管这通常不是必需的）。然而，可能还期望向聚合体系中加入水乳液形式的某种单体。例如，可有利地以水乳液的形式加入在聚合反应条件下为液态的氟化单体（特别是全氟化共聚单体）。这些共聚单体的这种乳液优选根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂作为乳化剂来制备。

[0086] 根据本发明的一个具体实施例，使用根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂的混合物。在另一个实施例中，根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂或其混合物可与一种或多种不符合化学式 (I) 的其它氟化表面活性剂联合使用。特别是，这些其它氟化表面活性剂包括全氟化醚和全氟化聚醚。合适的全氟化聚醚包括根据以下化学式 (III) 或 (IV) 的那些：

[0087]
$$\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_m-\text{O}-\text{CF}_2-\text{X} \quad (\text{III})$$

[0088] 其中 m 的值为 1 至 6，并且 X 表示羧酸基团或其盐；

[0089] $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-(OCF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_z\text{-O-L-Y}$ (IV)

[0090] 其中 z 的值为 0、1、2 或 3, L 表示选自 $-\text{CF(CF}_3\text{)}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 的二价连接基团, 并且 Y 表示羧酸基团或其盐。羧酸盐的实例包括钠盐、钾盐和铵 (NH_4) 盐。其它聚醚包括在美国专利 No. 3, 271, 341、美国专利申请公开 No. 2005/0090613、美国专利 No. 4, 864, 006、美国专利 No. 4, 789, 717 和 EP 625526 中公开的那些。可使用的全氟化醚表面活性剂的实例包括根据以下通式的那些:

[0091] $\text{R}_f^7\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-X}$ (V)

[0092] 其中 R_f^7 表示具有 1、2、3 或 4 个碳原子的直链或支链的全氟烷基, 并且 X 表示羧酸基团或其盐。羧酸盐的实例包括钠盐、钾盐和铵 (NH_4) 盐。

[0093] 当根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂与一种或多种其它氟化表面活性剂混合使用时, 由化学式 (I) 表示的氟化表面活性剂可以以 (例如) 1 : 10 至 100 : 1 的重量比存在。通常, 当使用这种混合物时, 优选的是根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂占使用的氟化表面活性剂总量的至少 20 重量%, 例如至少 30 重量%或至少 51 重量%。

[0094] 水乳液聚合反应可在 10°C 至 150°C 、优选 20°C 至 110°C 的温度下进行, 并且压力通常为 2 巴至 30 巴, 特别是 5 巴至 20 巴。在聚合反应过程中可改变反应温度以影响分子量分布, 即获得宽的分子量分布, 或获得双峰或多峰的分子量分布。

[0095] 聚合介质的 pH 可为 pH 2-11, 优选 3-10, 最优选 4-10。

[0096] 水乳液聚合反应通常由引发剂引发, 所述引发剂包括已知用于引发氟化单体自由基聚合反应的任何一种引发剂。合适的引发剂包括过氧化物和偶氮化合物, 以及氧化还原系引发剂。过氧化物引发剂的具体实例包括: 过氧化氢、过氧化钠或过氧化钡、二酰基过氧化物 (如二乙酰基过氧化物、二琥珀酰基过氧化物、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、二戊二酸过氧化物和二月桂基过氧化物) 以及其它过酸及其盐, 如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的实例包括过乙酸。还可使用过酸的酯, 其实例包括过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。无机引发剂的实例包括 (例如) 过硫酸、高锰酸或锰酸或多种锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐。过硫酸盐引发剂 (如过硫酸铵 (APS)) 可单独使用, 或与还原剂联合使用。合适的还原剂包括亚硫酸氢盐 (例如亚硫酸氢铵或焦亚硫酸钠)、硫代硫酸盐 (例如硫代硫酸铵、硫代硫酸钾或硫代硫酸钠)、肼、偶氮二羧酸盐和偶氮二甲酰胺 (ADA)。其它可使用的还原剂包括甲醛次硫酸氢钠 (Rongalit®) 或如 US 5, 285, 002 中所公开的氟烷基亚磺酸盐。还原剂通常缩短过硫酸盐引发剂的半衰期。另外, 可以加入金属盐催化剂, 例如铜、铁或银盐。引发剂的量 (基于待制得的含氟聚合物固体而言) 可为 0.01 重量%至 1 重量%。在一个实施例中, 引发剂的量为 0.05 重量%至 0.5 重量%。在另一个实施例中, 所述量可为 0.05 重量%至 0.3 重量%。

[0097] 水乳液聚合体系还可包含其它物质, 如缓冲剂和 (如果需要) 络合物形成剂或链转移剂。可使用的链转移剂的实例包括: 二甲醚, 甲基叔丁基醚; 具有 1 至 5 个碳原子的烷烃, 如乙烷、丙烷和正戊烷; 卤化烃, 如 CCl_4 、 CHCl_3 和 CH_2Cl_2 ; 以及氢氟烃化合物, 如 $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$ (R134a)。另外, 酯例如乙酸乙酯、丙二酸酯也是适用的。

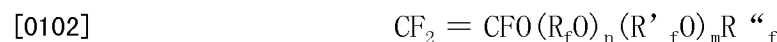
[0098] 可使用根据化学式 (I) 的氟化表面活性剂作为乳化剂进行聚合的氟化单体的实例包括: 部分氟化或完全氟化的气态单体, 其包括氟化烯烃, 如四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯 (CTFE)、六氟丙烯 (HFP)、氟乙烯 (VF)、偏二氟乙烯 (VDF); 部分氟化或完全氟化的烯丙基

醚和部分氟化或完全氟化的乙烯基醚。聚合反应还可涉及非氟化单体,如乙烯和丙烯。

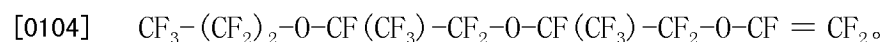
[0099] 根据本发明,可用于水乳液聚合反应中的氟化单体的其它实例包括符合以下化学式的那些:



[0101] 其中 R_f 表示可包含一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。优选的是,全氟乙烯醚符合以下通式:



[0103] 其中 R_f 和 R'_f 是不同的具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0 至 10, 并且 R''_f 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。根据上述化学式的全氟乙烯醚的实例包括全氟代-2-丙氧基丙基乙烯基醚 (PPVE-2)、全氟代-3-甲氧基正丙基乙烯基醚、全氟代-2-甲氧基乙基乙烯基醚、全氟代甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟代正丙基乙烯基醚 (PPVE-1) 和



[0105] 可使用的氟化烯丙基醚的实例包括符合以下通式的那些:



[0107] 其中 R_f 表示可包含一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。

[0108] 此外,聚合反应还可涉及具有官能团(例如能够参与过氧化物固化反应的基团)的共聚单体。这些官能团包括卤素(如 Br 或 I),以及腈基。此处可列举的这些共聚单体的具体实例包括:

[0109] (a) 由以下化学式表示的溴代或碘代(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚:



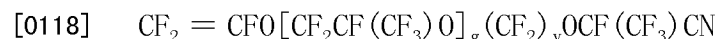
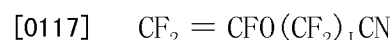
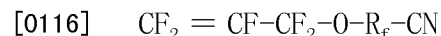
[0111] 其中各 X 可相同或不同,并且表示 H 或 F, Z 为 Br 或 I, R_f 为(全)氟亚烷基 C_1-C_{12} , 其可任选地包含氯和/或醚氧原子;例如: $\text{BrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 等;和

[0112] (b) 包含溴或碘的氟化烯烃,例如由以下化学式表示的那些:



[0114] 其中各 X 独立地表示 H 或 F, Z' 为 Br 或 I, R_f' 为全氟亚烷基 C_1-C_{12} , 其可任选地包含氯原子,并且 r 为 0 或 1;例如:三氟溴乙烯、4-溴-全氟丁烯-1 等;或溴氟烯烃,诸如 1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1。

[0115] 可使用的含腈单体的实例包括符合以下化学式之一的那些:



[0120] 其中 L 表示 2 至 12 的整数; g 表示 0 至 4 的整数; k 表示 1 或 2; v 表示 0 至 6 的整数; u 表示 1 至 6 的整数, R_f 为全氟亚烷基或二价全氟醚基团。含腈液态氟化单体的具体实例包括全氟代(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_5)\text{CN}$ 、和 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN})$ 。

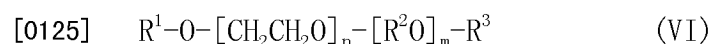
[0121] 可使用水乳液聚合来制备多种含氟聚合物,其包括具有全氟化主链的全氟聚合物

以及部分氟化的含氟聚合物。此外,水乳液聚合反应可产生可熔融加工的含氟聚合物以及不可熔融加工的那些含氟聚合物(如聚四氟乙烯和所谓的改性聚四氟乙烯)。该聚合反应方法可进一步得到可发生固化而制得含氟弹性体以及含氟热塑体的含氟聚合物。含氟热塑体通常为具有确切、明显的熔点的含氟聚合物,所述熔点通常在 60℃至 320℃,或 100℃至 320℃的范围内。因此,它们具有实质性的结晶相。用于制备含氟弹性体的含氟聚合物通常为无定形的,和/或具有可忽略的结晶含量,使得这些含氟聚合物没有或几乎没有可辨别的熔点。

[0122] 水乳液聚合反应会形成含氟聚合物的水分散体。通常,由聚合反应直接产生的分散体中的含氟聚合物固体的量会随着聚合条件在 3 重量%至约 40 重量%之间变化。典型的范围为 5 重量%至 30 重量%,例如 10 重量%至 25 重量%。含氟聚合物的粒度(体积平均直径)通常为 40nm 至 400nm,并且典型的粒度为 60nm 至约 350nm。所得分散体中根据化学式(I)的氟化表面活性剂的总量通常为分散体中含氟聚合物固体的量的 0.001 重量%至 5 重量%。典型的量可为 0.01 重量%至 2 重量%,或 0.02 重量%至 1 重量%。

[0123] 如果需要固体形式的聚合物,可通过凝聚法从分散体中分离出含氟聚合物。此外,根据其中将要使用含氟聚合物的应用的需要,可将含氟聚合物后氟化,以便将任何热不稳定的端基转化成稳定的 CF_3 端基。可以如 EP 222945 中所描述,将含氟聚合物后氟化。通常,以这样的方式将所述含氟聚合物后氟化:该方式使得所述含氟聚合物中不同于 CF_3 的端基的数量小于 80 个/百万个碳原子。

[0124] 对于涂敷应用而言,需要含氟聚合物的水性分散体,因此含氟聚合物不需要从分散体中分离或凝聚出来。为了得到适用于涂敷应用(如浸渍织物,或涂敷金属基底以制备(例如)炊具)的含氟聚合物分散体,通常需要加入其它的稳定用表面活性剂,和/或进一步增加含氟聚合物固体。例如,可向含氟聚合物分散体中加入非离子型稳定用表面活性剂。通常,以含氟聚合物固体的 1 重量%至 12 重量%的量向其中加入这些表面活性剂。可加入的非离子表面活性剂的实例包括



[0126] 其中 R^1 表示具有至少 8 个碳原子的芳族烃基或脂肪族烃基, R^2 表示具有 3 个碳原子的亚烷基, R^3 表示氢或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基, n 的值为 0 至 40, m 的值为 0 至 40,并且 $n+m$ 的和为至少 2。应当理解,在上述化学式(VI)中,由 n 和 m 附标的单元可表现为嵌段的形式,或者它们可以以交替或无规的构造形式存在。根据上述化学式(VI)的非离子表面活性剂的实例包括烷基酚乙氧基化物,如市售商品名为 TRITON™ 的乙氧基化对异辛基苯酚,例如,其中乙氧基单元的数量为约 10 的 TRITON™ X 100,或其中乙氧基单元的数量为约 7 至 8 的 TRITON™ X 114。其它实例包括:在上述化学式(VI)中, R^1 表示具有 4 至 20 个碳原子的烷基, m 为 0,并且 R^3 为氢的那些。其实例包括具有约 8 个乙氧基、并且可以以商品名 GENAPOL® X080 从 Clariant GmbH 公司商购获得的乙氧基化异十三醇。同样,也可使用根据化学式(VI)的、其中亲水部分包含乙氧基和丙氧基的嵌段共聚物的非离子表面活性剂。这些非离子表面活性剂可从 Clariant GmbH 公司以商品名 GENAPOL® PF 40 和 GENAPOL® PF 80 商购获得。

[0127] 分散体中含氟聚合物固体的量可按照需要或期望浓缩到 30 重量%至 70 重量%。可使用任何已知的浓缩方法,包括超滤和热浓缩。

[0128] 结合以下实例对本发明进行进一步说明,其目的不是将本发明限于以下实例。

[0129] 实例

[0130] 测试方法

[0131] 固体含量的测定

[0132] 通过将样品在达到 250℃ 的温度下处 30 分钟来对固体含量进行测定。

[0133] 粒度的测定

[0134] 按照 ISO/DIS 13321、通过动态光散射方法、使用 Malvern Zetazizer 1000HAS 测定胶乳粒度。测量之前,将由聚合反应产生的聚合物胶乳用 0.001mol/L KCl 溶液稀释,在所有情况下测量温度均为 25℃。除非另外指明,否则记录的平均值为 Z 均粒径。

[0135] 按照 ISO 12086 测量 MFI。

[0136] 按照 ASTM 4894-04 测量 SSG (标准比重) %。

[0137] 使用的氟化乳化剂:

[0138] $C_3F_7-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CHF-COOH$ 化合物 1

[0139] $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COONH_4$ 化合物 2

[0140] $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-COONH_4$ 化合物 3

[0141] $C_3F_7-O-CHF-CF_2COONH_4$ 化合物 4

[0142] $C_3F_7-O-CHF-COONH_4$ 化合物 5

[0143] 合成化合物 1: $C_3F_7-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CHF-COOH$

[0144] 将全氟 -5- 甲基 -3,6- 二氧杂壬烯 -1 加入 KOH、LiOH 和 Aliquat™ 336 (三辛基甲基氯化铵) 的水溶液中。将该混合物在回流条件下加热 4 小时。蒸馏出未反应的乙烯基醚,使用硫酸将碱性水相酸化。加入甲醇并蒸馏该混合物。馏分分成两相。蒸馏下相得到 2-H- 全氟 -5- 甲基 -3,6- 二氧杂壬酸甲酯 (110 百帕下的沸点为 98℃)。通过与过量的氨水一起加热,将该酯转化成铵盐。通过蒸馏除去甲醇和过剩的氨水后,得到透明的水溶液。冷却时,一部分铵盐从溶液中沉淀出来。

[0145] 合成化合物 2: $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COONH_4$

[0146] a. $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$ 的制备

[0147] 使用装配有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的 2 升玻璃烧瓶,用 Rongalit® (羟甲基亚磺酸钠) 和叔丁基氢过氧化物作为自由基源使 255g 全氟甲氧基丙基乙烯基醚和 730g 甲醇发生转化。反应温度开始为 47℃,最后达到 64℃。通过蒸馏处理得到 166g 纯 $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$, 沸点为 60-61℃ / 20 毫巴。这相当于收率为 59%。

[0148] b. $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COONH_4$ 的制备

[0149] 使用装配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌器的 2 升玻璃烧瓶。将 159g $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2CH_2OH$ 、520g 水和 100g 硫酸加入烧瓶中。在搅拌的同时,在 2 小时内手动将 190g $KMnO_4$ 加入液体中。反应温度随着时间的推移增至 95℃。补充反应两小时后,加入亚硫酸氢钠的水溶液直到形成透明的溶液为止。加入 100g 甲醇和总共 400g 的 50% 的硫酸水溶液。将反应混合物闪蒸得到两相馏分。分馏下相 (120g) 得到 85.5g $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOCH_3$ (沸点 34-35℃ / 6 毫巴; 收率 50%)。通过用氨水皂化并随后通过蒸馏除去甲醇,将该酯转化成铵盐。

[0150] 合成化合物 3: $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCHF_2COONH_4$

[0151] 使用装配有回流冷凝器、温度计和磁力搅拌器的玻璃烧瓶。将全氟甲氧基丙基乙

烯基醚 (498g)、叔丁醇 (149g)、水 (1007g)、氢氧化钾 (280g) 和甲基三辛基氯化铵 (10g) 加入烧瓶中。在剧烈搅拌下将所得的两相混合物加热至回流并持续 16 小时。将混合物冷却至室温,然后加入硫酸 (588g)。再次在剧烈搅拌下加热所述两相混合物。在约 70℃ 下开始产生气体。继续加热直至不再产生气体为止。将回流冷凝器用这样的蒸馏装置代替,该蒸馏装置允许分离出下相,同时将上相返回烧瓶。加入甲醇 (150g),然后将该混合物加热以进行蒸馏。蒸馏在环境压力下进行而不进行任何精馏。蒸汽冷凝后分成两相。收集下相,并将上相返回烧瓶。继续蒸馏直到不再有下相从冷凝物中分离出来。混合的粗酯 (493g) 通过分馏来纯化,得到 401g $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCOOCH}_3$, 沸点为 51 至 52℃ /22 毫巴。基于使用的乙烯基醚,这相当于收率为 78%。通过与氨水一起加热并通过分馏除去甲醇,将酯转化成铵盐。

[0152] 可选择地,重复前述的反应,不同之处在于使用 36g 的包含 11g $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCOONH}_4$ 的水溶液作为相转移催化剂,而不是使用甲基三辛基氯化铵。将该混合物缓慢加热至内部温度为 70℃。总反应时间为 26 小时。如上所述进行处理。得到 438g 蒸馏后的 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHFCOOCH}_3$ 。这相当于收率为 83% (该计算值考虑了相转移催化剂的量)。

[0153] 如上所述进行铵盐的转化。

[0154] 合成化合物 4 : $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COONH}_4$

[0155] a. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的制备

[0156] 在装配有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的 2 升玻璃烧瓶中,加入 1008g 甲醇、266g 全氟丙基乙烯基醚和 9.2g Rongalit® (羟甲基亚磺酸钠)。将该反应混合物加热至回流,使得内部温度为 29℃。在 9 小时的时间期限内将 7.1g 叔丁基氢过氧化物 (70% 的水溶液) 等分加入。内部温度最后达到 52℃。反应混合物表现为单一液相和一些固体。通过 GC 分析液体,结果显示出含有 223g 的 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 这相当于收率为 75%。将该反应混合物蒸馏,得到 171g 产品 (沸点 54℃ /23 毫巴), 相当于分离率为 57%。

[0157] b. $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COONH}_4$ 的制备

[0158] 使用装配有温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和搅拌器的 2 升玻璃烧瓶。将 674g 水、136g KMnO_4 和 38g NaOH 加入该烧瓶中。通过滴液漏斗将 169g $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 加入被充分搅拌的混合物中。将温度保持在 50℃ 以下。通过加入少量甲醇破坏残余的高锰酸盐。过滤所得浆料,以除去 MnO_2 。用水洗涤滤饼后,将合并的滤液转移至蒸馏装置中,并用 65g 硫酸酸化。加入 100g 甲醇,然后开始进行闪蒸。馏分形成两相。分离下层,并将上层返回蒸馏釜中。总共收集到 182g 下层。分馏粗酯得到 137g $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{COOCH}_3$, 沸点为 55-56℃ /52 毫巴。这相当于收率为 77%。通过用氨水皂化并随后通过蒸馏除去甲醇,将酯转化成铵盐。

[0159] 合成化合物 5 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCOONH}_4$

[0160] 使用装配有机械搅拌器、温度计和回流冷凝器 (-80℃) 的 2 升玻璃烧瓶。通过电加热套加热烧瓶。按照单釜反应的方式进行转化。将 275g 全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)、280g KOH 、602g 水、151g 叔丁醇和 10g 甲基三辛基氯化铵加入烧瓶中。该三相混合物经受剧烈搅拌。开始加热后,发生温和的放热反应。继续混合九小时。在此时间内,将内部温度调节至 27℃ -33℃。当放热反应停止时,停止混合。反应混合物形成两层。将低温回流冷凝器用标准回流冷凝器代替。在无需外部冷却的条件下缓慢加入硫酸 (392g)。将批料加热至回流。

排出未反应的 PPVE。在内部温度约为 80℃ 时,开始产生气体。继续加热直到停止产生气体为止。此刻,内部温度达到 101℃。将批料冷却到室温,并用蒸馏装置代替回流冷凝器。未使用柱。向批料中加入 110g 甲醇,然后开始蒸馏。蒸汽冷凝后形成两层。分离下层,并将上层返回烧瓶中。当下层不再形成时,停止蒸馏。总共收集了 234g 下相。分馏下相得到 167g $C_3F_7OCHFCOOCH_3$,在环境压力下的沸点为 120–122℃。

[0161] 计算的收率:基于使用的全部 PPVE,收率为 59%;基于转化的 PPVE,收率为 70%。

[0162] 通过与氨水反应将该酯转化成铵盐。

[0163] 通过分馏除去甲醇。使用所得的水溶液作为氟化单体聚合中的乳化剂。

[0164] 比较例 1:氟化单体与 APFO 的聚合

[0165] 将包含 2g 全氟辛酸铵 (APFO) 的 28 升去离子水与 100g NaOH 和 36mg $CuSO_4$ 一起加入 50 升的聚合容器中。通过交替地进行排空和用氮气加压至 4 巴来除去空气。然后该容器用 6.4 巴 HFP、5.2 巴 VDF、3.7 巴 TFE 和 0.1 巴乙烷加压。将容器中的温度调节至 70℃。通过将含有溶解于 100ml 去离子水中的 36g 过硫酸铵 (APS) 的水溶液和在 50ml 去离子水中的 6g $Na_2S_2O_5$ 的溶液泵送到所述容器中来引发聚合反应。搅拌速度为 240rpm。通过以 1 : 0.455 : 0.855 的恒定比例加入 TFE、HFP 和 VDF,使聚合温度和压力保持恒定。当消耗 3.5kg TFE 时,通过结束单体给料并降低搅拌速度来停止聚合反应。将容器放空,并且排放出所得的分散体。由此获得的分散体具有 23% 的固体含量和约 271nm 的粒度 (体积平均直径)。

[0166] 实例 1:使用化合物 1 的条件下的氟化单体的聚合

[0167] 将含有 2g 化合物 1 的 28 升去离子水与 100g NaOH 和 36mg $CuSO_4$ 一起加入 50 升聚合容器中。通过交替地进行排空和用氮气加压至 4 巴来除去空气。然后该容器用 6.4 巴 HFP、5.2 巴 VDF、3.7 巴 TFE 和 0.1 巴乙烷加压。将容器中的温度调节至 70℃。通过将含有溶解于 100ml 去离子水中的 36g APS 的水溶液和在 50ml 去离子水中的 6g $Na_2S_2O_5$ 的溶液泵送到所述容器中来引发聚合反应。搅拌速度为 240rpm。通过以 1 : 0.455 : 0.855 的恒定比例加入 TFE、HFP 和 VDF,使聚合温度和压力保持恒定。当消耗 3.5kg TFE 后,通过结束单体给料并降低搅拌速度来停止聚合反应。将容器放空,并且排放出所得的分散体。由此获得的分散体具有 21% 的固体含量和约 243nm 的粒度 (体积平均直径)。MFI (265℃ /5kg) 为 0.04。

[0168] 实例 2 至 5:使用化合物 2 至 5 的条件下的氟化单体的聚合

[0169] 在实例 2 至 5 中,氟化单体的聚合在分别使用化合物 2 至 5 的条件下进行。聚合实验在装配有叶轮搅拌器和挡板的 40 升釜中进行。向釜中加入 30 升去离子水,然后设定为 35℃;将釜反复进行排空以除去氧气。搅拌速度设定为 165rpm。向不含氧气的釜中加入 70mmol 如表 3 中所列的氟化表面活性剂 (化合物 2–5),并加入下列物质: 0.5ml 含有 40mg 五水硫酸铜和 1mg 浓硫酸的溶液;15g 25 重量% 的氨水溶液和 5.6g $CF_3CF_2CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ (PPVE-2)。最后用四氟乙烯 (TFE) 将反应器加压至 0.2MPa,然后加入 47g 六氟丙烯 (HFP)。然后使用 TFE 将釜压设为 1.5MPa,并加入 100ml 含有 140mg 硫酸氢钠的引发剂水溶液,接着将 100ml 含有 340mg 过硫酸铵的溶液泵送到反应器中。压力下降表明了聚合反应的开始。在聚合过程中,通过持续加入 TFE 使压力保持在 1.5MPa。加入 3.2kg TFE 后,关闭单体阀并释放压力。得到的聚合物胶乳的特性总结在表

1 中。

[0170] 通过在搅拌下加入 20ml 盐酸,使 1000ml 此聚合物分散体凝聚。凝聚后的物质用汽油聚结成块,然后反复洗涤。将聚结成块的聚合物在真空烘箱中在 200℃ 下干燥过夜;测试数据给出在表 1 中。

[0171] 表 1:含氟聚合物测试数据

[0172]

实例	2	3	4
化合物	2	3	4
聚合时间(分钟)	82	82	83
平均粒度(nm)	126	108	128
SSG(g/cm ³)	2.168	2.167	2.164
固体含量(重量%)	10.2	10.3	10.2

[0173] 生物累积性的测定

[0174] 用大鼠的药动学研究来评价所述氟化表面活性剂的尿液排泄情况。其目的是测量通过尿液排泄除去的母体化合物的总量,并估测清除率。研究经 IACUC(动物关怀和利用委员会)批准,并且在 3M 公司的经 AAALAC(实验动物评估和认可委员会)认证的设施中进行。

[0175] 该研究利用雄性 Sprague Dawley 大鼠(6 至 8 周龄,并且研究开始时体重为大约 200 至 250g)。将表 2 中的受试化合物(N = 3 只动物/受试化合物)以 73 微摩尔/kg 体重的剂量施用给大鼠。所有受试化合物均在灭菌的去离子水中制备,并且通过口服施用给大鼠。在施用受试化合物后,将大鼠单独地饲养在代谢笼中,以便收集尿液:分别在 0 至 6 小时、6 至 24 小时、24 至 48 小时以及 72 至 96 小时的时间内收集尿液。在整个研究期间,观察动物的毒性临床标志。分别在各研究完结时(施用化合物后 96 小时)对大鼠进行粗解剖,并保留每只动物的血浆和肝脏样品。

[0176] 针对各个动物在每个时间点的各个尿液样品,采用氟 NMR 并基于内标法对母体化合物或其代谢物的浓度进行定量测定。

[0177] 将根据上文测试获得的生物累积性数据记录于下表 2 中。

[0178] 表 2

[0179]

	T _{1/2} (小时)	%回收率 (96 h)	化合物相关 效应
APFO	~550	6	肝肿大
化合物 2	12	84	-
化合物 3	11	95	-
化合物 4	11	94	-

[0180] $T_{1/2}$ 和%回收率是基于主要代谢物 $-C_3F_7-O-CHFCOO^-$ 的消除来计算的。 $T_{1/2}$ 为肾脏半衰期,并且是生物系统中特定物质的量通过生物过程降低至其值的二分之一时所需的时间,在这种情况下清除率近似符合指数关系。在这些实例中, $T_{1/2}$ 的值是通过指数函数的最小二乘曲线拟合 ($y = Ae^{Bx}$ 以及 $T_{1/2} = 0.693/B$) 来计算的,其中 y 表示尿液中被分析物的浓度,并且 x 表示时间,单位为小时。