



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103354814 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201180067281.7

福士达夫

(22)申请日 2011.12.09

沃纳·M·A·格鲁泰尔特

米格尔·A·格拉

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103354814 A

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

(43)申请公布日 2013.10.16

代理人 张爽 郭国清

(30)优先权数据

61/424,107 2010.12.17 US

(51)Int.Cl.

C08F 8/34(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 8/44(2006.01)

2013.08.09

C08F 14/16(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064136 2011.12.09

(56)对比文件

CN 1738840 A, 2006.02.22,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/082546 EN 2012.06.21

CN 101460549 A, 2009.06.17,

CN 1878826 A, 2006.12.13,

CN 1527845 A, 2004.09.08,

(73)专利权人 3M创新有限公司

审查员 谭磊

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 裘再明 格雷格·D·达尔克

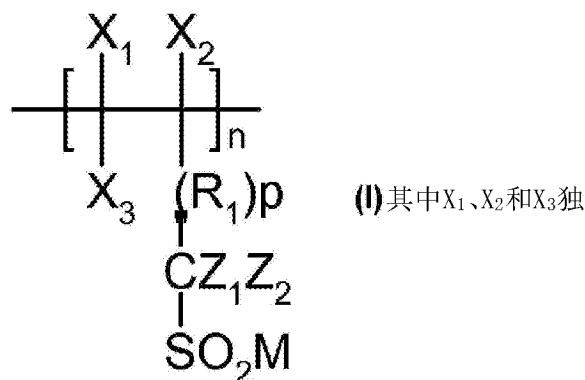
权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

部分氟化的聚亚磺酸和它们的盐

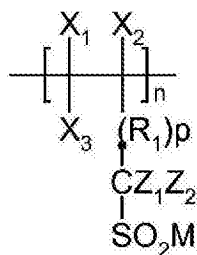
(57)摘要

本文描述了一种组合物,所述组合物包含具有下式(I)的氟化的聚亚磺酸或其盐:



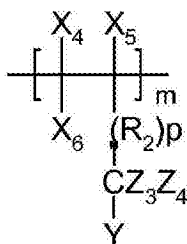
立地选自H、F、Cl、Br、I、CF₃和CH₃并且其中X₁、X₂或X₃中的至少一者为H;R₁为连接基团;Z₁和Z₂独立地选自Br、Cl、I、F、CF₃和全氟化的烷基基团;M为阳离子;p为0或1;和n为至少2。本文还描述了制备所述部分氟化的聚亚磺酸或其盐的方法。

1. 一种组合物,所述组合物包括下式(I):



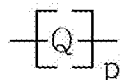
其中X₁、X₂和X₃独立地选自H、F、Cl、Br、I、CF₃以及CH₃,并且其中X₁、X₂或X₃中的至少一者为H;R₁为连接基团;Z₁和Z₂独立地选自Br、Cl、I和F、CF₃,以及全氟化的烷基;M为阳离子;p为0或1;且n为至少2。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其还包括:



其中X₄、X₅和X₆独立地选自H、F、Cl、Br、I、CF₃和CH₃;R₂为连接基团;Z₃和Z₄独立地选自Br、Cl、F、CF₃和全氟化的烷基;Y选自-H、-Br、-I、-COOM、-SO₃M和-[CX₁X₃-CX₂(R₁CZ₁Z₂Y₁)]_q,其中Y₁选自-H、-Br、-COOM、-SO₃M、-SO₂M和-[CX₁X₃-CX₂(R₁CZ₁Z₂Y₁)]_q;M为阳离子;p为0或1;和m为至少1以及q为至少1。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其还包括:



其中Q衍生自单体且p为至少1。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述X₁、X₂和X₃均为H且R₁为全氟化的亚烷基。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中R₁选自:-(CH₂)_a、-(CF₂)_a、-(CF₂)_a-O-(CF₂)_b-和-(CF₂)_a-[O-(CF₂)_b]_c-、-[(CF₂)_a-O-]_b-[(CF₂)_c-O-]_d以及它们的组合,其中a、b、c和d独立地为至少1。

6. 一种制备组合物的方法,所述方法包括:

用亚磺化剂来低聚化氟卤代烯烃单体CX₇X₈=CX₉-(R₃)_p-CZ₅Z₆-Y以制备式(I)的所述组合物,其中X₇、X₈和X₉独立地选自H、F、Cl、Br、I、CF₃和CH₃,并且其中X₇、X₈和X₉中的至少一者为H;和R₃为连接基团;Z₅和Z₆独立地选自Br、Cl、I、F、CF₃和全氟烷基基团;p为0或1;和Y选自I、Br和Cl。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述氟卤代烯烃单体选自BrCF₂CH=CH₂、ICF₂CH=CH₂、BrCF₂CF₂CH=CH₂、ICF₂CF₂CH=CH₂、CBr₃CF₂CF₂CH=CH₂、CCl₃CF₂CF₂CH=CH₂、ICF₂CF₂CH₂CH=CH₂、BrCF₂CF₂CH₂CH=CH₂、ICF₂CF₂CF₂CH=CH₂、BrCF₂CF₂CF₂CH=CH₂、ICF₂CF₂CF₂CH₂CH=CH₂和BrCF₂CF₂CF₂CH₂CH=CH₂。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中在所述低聚化期间未添加氧化剂。

9. 一种制品,所述制品包括根据权利要求1-5中任一项所述的组合物。

10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述制品为下列制品中的至少一者:表面活性剂、分散体稳定剂或引发剂。

部分氟化的聚亚磺酸和它们的盐

技术领域

[0001] 本发明涉及部分氟化的聚亚磺酸和它们的盐。也描述了制备这些部分氟化的聚亚磺酸和它们的盐的方法。

背景技术

[0002] 在氟代单体的聚合反应中,传统上将单体连同引发剂以及溶剂添加至釜中以引发聚合反应,且就水性乳液聚合法而言,聚合反应在水中且通常在存在乳化剂的情况下进行以稳定该乳状液。

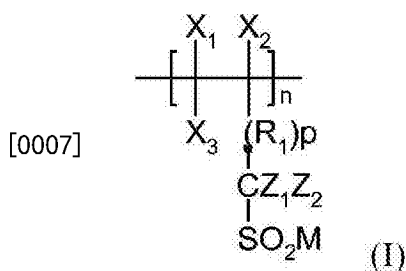
[0003] 氟化的亚磺酸和它们的盐已用于引发聚合反应。氟代的亚磺酸和它们的盐连同氧化剂在氟代单体的聚合反应期间中已被用作实现全氟化末端基团的方法,其可通过减少或消除较小稳定的极性末端基团而提供更加稳定、改善的性能等的优点。如在Grootaert(美国专利No.5,285,002)中所公开的,氟化的亚磺酸或它们的盐与氧化剂反应经由电子转移生成氟化的烷基,然后该氟化的烷基引发单体的聚合反应。

[0004] 各种论文已经描述了怎样以不同的还原剂还原磺酰基氟化物或由氟化的卤化物的脱卤亚磺化反应来制备氟化的亚磺酸或它们的盐。用于还原磺酰基氟化物的不同还原剂的实例为 NH_2NH_2 (如美国专利No.2950317(Brown等人)所述), M_2SO_3 和 NaBH_4 (如美国专利No.5285002(Grootaert)所述)和 K_2SO_3 (如美国专利No.5639837(Farnham等人)所述)。氟化卤化物的脱卤亚磺化反应的实例在Huang等人,Journal of Fluorine Chemistry(氟化学杂志),23卷(1983),193-204页和229-240页;Huang等人,Chinese Journal of Chemistry(中国化学杂志),9卷(1991),351-359页和Fan-Hong等人,Journal of Fluorine Chemistry(氟化学杂志),67卷(1994),233-234页中有所描述。

发明内容

[0005] 人们希望确定用于引发氟代单体的聚合反应的替代方法。人们还希望确定新的组合物和制备方法,其将能够改变聚合物的分子量或构造(如,直链的或支链的)。这些新型组合物可改善含氟聚合物聚合反应的过程(如,通过减少工序)和/或可改善聚合的含氟聚合物的最终性质(性能等)。

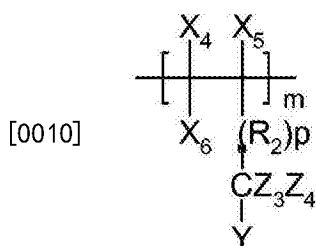
[0006] 在一个方面,本发明公开了一种组合物,该组合物包含下式(I):



[0008] 其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 并且其中 X_1 、 X_2 或 X_3 中的至少一者为H; R_1 为连接基团, Z_1 和 Z_2 独立地选自Br、Cl、I、F、 CF_3 和全氟烷基基团;M为阳离子;p为0或

1; 且n为至少2。

[0009] 在一个实施例中,该组合物还包括:



[0011] 其中X₄、X₅和X₆独立地选自H、F、Cl、Br、I、CF₃和CH₃；R₂为连接基团；Z₃和Z₄独立地选自Br、Cl、F、CF₃和全氟烷基乙烯基；Y选自-H、-Br、-COOM、-SO₃M和-[CX₁X₃-CX₂(R₁CZ₁Z₂Y₁)]_q，其中Y₁选自-H、-Br、-COOM、-SO₃M、-SO₂M和-[CX₁X₃-CX₂(R₁CZ₁Z₂Y₁)]_q；M为有机阳离子；p为0或1；且m为至少1和q为至少1。

[0012] 在另一个方面,描述了一种用于制备组合物的方法,该方法包括:将氟卤代烯烃单体, $\text{CX}_7\text{X}_9=\text{CX}_8-(\text{R}_3)_p-\text{CZ}_5\text{Z}_6-\text{Y}$ 与亚磺化体系进行低聚化以制备式(I)的组合物,其中 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自 H 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CF_3 和 CH_3 , 并且其中 X_7 、 X_8 和 X_9 中的至少一者为 H ; 和 R_3 为连接基团; Z_5 和 Z_6 独立地选自 Br 、 Cl 、 I 、 F 、 CF_3 和全氟烷基基团; p 为 0 或 1; 和 Y 选自 I 、 Br 和 Cl 。

[0013] 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

[0014] 如本文所用,术语:

[0015] “一个”、“一种”和“所述”可交换使用并意指一个或多个；

[0016] “和/或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B);

[0017] “连接基团”是指二价连接基团。在一个实施例中,连接基团包括至少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)。连接基团可为直链或支链的、环状的或无环的结构,可为饱和或不饱和的、取代的或未取代的且任选地包含一个或多个杂原子(选自硫、氧和氮)和/或任选地包含一个或多个官能团(选自酯基、酰胺基、磺酰胺、羰基、碳酸盐、氨基甲酸乙酯、脒和氨基甲酸酯)。在另一个实施例中,连接基团不包含碳原子并且为链中杂原子,诸如氧、硫或氮;和

[0018] 本文所用的“全氟烷基基团”是指全氟化的含有可为直链或支链的碳基团且可包含2、3、4、6、8、10、12、18或甚至20个碳原子。

[0019] 另外, $\left[\text{X} \right]_n$ 如本文所用, 是指化合物中的链段X(如, 单体) 诸如, 在低聚物中。在此情况下, “n” 是指链段X在化合物中的重复次数且可包括或无规共聚物构形或者嵌段共聚物构形。例如, 在 $\left[\text{X} \right]_3$ 中, 则化合物将包括嵌段共聚物和无规共聚物构形, 例如, -XXXXYY- 以及 -YYYYXX- 或 -YYYYXX-。

[0020] 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)。

[0021] 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)。

[0022] 在本发明中,已发现氟卤代烯烃可在脱卤亚磺化处理期间进行低聚化。在某些情况下,所得的产物为低聚物。

[0023] 在本发明中,使用根据式III的氟卤代烯烃单体:

[0024] $CX_7X_8=CX_9-(R_3)_p-CZ_5Z_6-Y$ (III)

[0025] 其中 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 ,并且其中 X_7 、 X_8 和 X_9 中的至少一者为H; R_3 为连接基团; Z_5 和 Z_6 独立地选自Br、Cl、I、F、 CF_3 和全氟烷基基团; p 为0或1;且Y选自I、Br和Cl。

[0026] R_3 可为非氟化(没有氢被氟原子所取代)、部分氟化(一些氢被氟原子所取代)或全氟化(所有的氢被氟原子所取代的)。在一些实施例中,氢原子由氟之外的卤素(诸如,氯、溴或碘原子或它们的组合)取代。 R_3 可包含双键或可不包含双键。 R_3 可为取代或未取代的、直链或支链的、环状或无环的并且可任选地包含官能团(如,酯、醚、酮、胺、卤化物等)。

[0027] 在另一个实施例中, R_3 为诸如氧、硫或氮的链中杂原子。

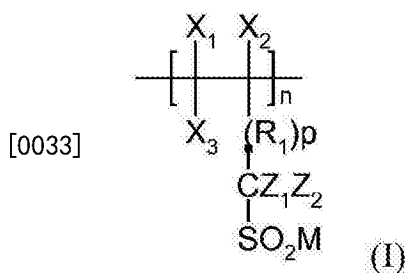
[0028] 根据式III的示例性单体包括:

[0029] $BrCF_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2OCH=CH_2$ 、 $BrCF_2CH=CHF$ 、 $ICF_2CH=CHF$ 、 $BrCF_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CH=CHBr$ 、 $BrCF_2CBr=CH_2$ 、 $ICF_2CBr=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $CBr_3CF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $CCl_3CF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CBr=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CBr=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CH=CHF$ 、 $ICF_2CF_2CH=CHF$ 、 $BrCF_2CF_2CH=CHCl$ 、 $ICF_2CF_2CH=CHCl$ 、 $BrCF_2CF_2CCl=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CCl=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CCl=CHCl$ 、 $ICF_2CF_2CCl=CHCl$ 、 $BrCF_2CF_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CF_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CF_2CH_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CH_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CH_2CH=CHF$ 、 $BrCF_2CF_2CH_2CH=CHF$ 、 $ICF_2CF_2CH_2CH=CHBr$ 、 $BrCF_2CF_2CH_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CF_2CH_2CH_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CH_2CH_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CH_2CH_2CH=CHBr$ 、 $BrCF_2CF_2CH_2CH_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2CH=CHBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH=CHBr$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CBr=CH_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CBr=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH=CHBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH=CHBr$ 和 $ICF_2CF_2OCF_2CF_2CH=CH_2$ 。

[0030] 在一个实施例中,氟卤代烯烃单体由下式IIIb表示: $CH_2=CH-R_f-Y$,其中 R_f 为全氟化的亚烷基且Y为I或Br。

[0031] 在本发明中,根据式III的氟卤代烯烃单体与亚磺化剂接触,其然后经历脱卤亚磺化反应。该亚磺化剂选自包括已知能够用亚磺酸盐基团取代卤化物的化合物的群组且包括,例如, $Na_2S_2O_4$ 、 $NaHSO_3$ 、 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 、 $NaHSO_3/FeCl_3$ 、 $NaHSO_3/K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $HOCH_2SO_2Na$ 、 $(NH_2)_2CSO_2$ 、 $Na_2S_2O_5$ 以及它们的组合。

[0032] 虽然不想受到理论的限制,据信在溶液中的亚磺化剂(其为不稳定的或高活性的)在存在热(甚至在室温下)、光等情况下分解或水解而生成自由基、自由基阴离子、还原剂中间体或它们的组合。然后该活性中间物质与根据式III的氟卤代单体经由卤化物末端基或碳碳双键反应而形成新的自由基,其最终低聚以形成具有根据下述式(I)的链段的低聚物:



[0034] 其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 并且其中 X_1 、 X_2 和 X_3 中的至少一者为H； R_1 为连接基团； Z_1 和 Z_2 独立地选自Br、Cl、I、F、 CF_3 和全氟烷基基团；M为阳离子；p为0或1；和n为至少2、3、4、5、10、20等。

[0035] R_1 可为非氟化、部分氟化或全氟化的。在一些实施例中，氢原子由氟之外的卤素（诸如，氯、溴、碘原子或它们的组合）替代。 R_1 可包含双键或可不包含双键。 R_1 可为取代或未取代的、直链或支链的、环状或无环的并且可任选地包含官能团（如，酯、醚、酮、胺、卤化物等）。

[0036] 在根据式I化合物的一个实施例中， X_1 、 X_2 和 X_3 均为H，且 R_1 为全氟化的亚烷基。

[0037] 在根据式I化合物的一个实施例中， R_1 选自： $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a-$ 、 $-(\text{CF}_2)_a\text{O}-(\text{CF}_2)_b-$ 和 $-(\text{CF}_2)_a-[\text{O}-(\text{CF}_2)_b]_c-$ 、 $-[(\text{CF}_2)_a\text{O}]_b-[(\text{CF}_2)_c\text{O}]_d$ 以及它们的组合，其中a、b、c和d独立地为至少1、2、3、4、10、20等。

[0038] 在另一个实施例中， R_1 为诸如氧、硫或氮的链中杂原子。

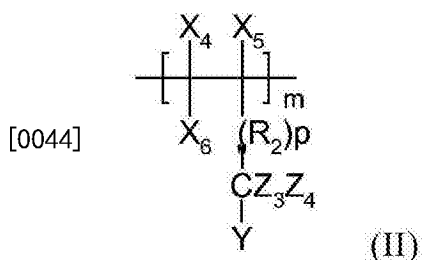
[0039] 式I中的M可包含 H^+ ；无机阳离子，包括但不限于： Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{+2} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 和 Cu^{+2} ；和/或有机阳离子，包括但不限于： $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}^+$ 。

[0040] 根据式I的示例性化合物包括：

[0041] $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_4)]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{NH}_4)]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{H})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_4)]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_4)]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_4)]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{K})]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H})]_n-$ 和 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H})]_n-$ ，其中n为不大于100、50、25或10。

[0042] 在一个实施例中，在本发明反应中使用的根据式III的氟卤代烯烃单体与亚磺化剂的摩尔比为1:0.5至1:4，优选地为1:1至1:2。

[0043] 因为根据式III的氟卤代烯烃单体的两端（即，碳碳双键和溴或碘）可易受自由基反应的影响，可生成多种自由基中间体（包括不同的氟化碳自由基、 $-\text{CF}_2\cdot$ 和不同的非氟化碳自由基、 $-\text{CX}_4\text{X}_6-\text{CX}_5$ （ $\text{R}_2\text{CZ}_3\text{Z}_4\text{Y}$ ））。相应地，当根据式III的单体与亚磺化剂反应时，经由这些活性自由基可进行多种反应（包括副反应）。例如，所得组合物还可包括根据式II的链段。



[0045] 其中 X_4 、 X_5 和 X_6 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 ； R_2 为连接基团； Z_3 和 Z_4 独立地选自Br、Cl、I、F、 CF_3 和全氟烷基基团；Y选自-H、-Br、-I、-COOM、-SO₃M、-SO₂M和- $[\text{CX}_1\text{X}_3-\text{CX}_2(\text{R}_1\text{CZ}_1\text{Z}_2\text{Y}_1)]_q$ ，其中 Y_1 选自-H、-Br、-COOM、-SO₃M、-SO₂M和- $[\text{CX}_1\text{X}_3-\text{CX}_2(\text{R}_1\text{CZ}_1\text{Z}_2\text{Y}_1)]_q$ ；M为阳离子；m为至少1、2、3、4、5、10、20等；p为0或1；且q为至少1、2、3、4、5、10、20等。

[0046] R_2 可为非氟化、部分氟化或全氟化的。在一些实施例中，氢原子由氟之外的卤素（诸如，氯、溴、碘原子或它们的组合）替代。 R_2 可包括双键或可不包括双键。 R_2 可为取代或未取代的、直链或支链的、环状的或无环的且可任选地包含官能团（如，酯、醚、酮、胺、卤化物等）。

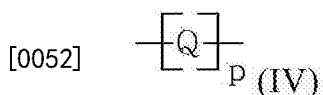
[0047] 在另一个实施例中， R_2 为诸如氧、硫或氮的链中杂原子。

[0048] 在一个实施例中，式II的链段可与式I的链段相同（如， $\text{X}_1=\text{X}_4$ 、 $\text{R}_1=\text{R}_2$ 等），不同的是-SO₂M被上述定义的-Y替代。在另一个实施例中，由于式III的氟卤代烯烃单体的多个反应位点，式II的链段可不同于式I的链段。

[0049] 由于式III的氟卤代烯烃单体的多个反应位点，该亚磺化剂降低或消除了极性末端基团，另外，可获得所得聚合物的支链聚亚磺酸盐低聚物。

[0050] 可将另外的单体引入聚合反应以调整所得低聚物的性质。例如，可使用另外的单体来调整所得产物的分子量或改变所得产物的疏水性/亲水性。在一个实施例中，根据式III的氟卤代烯烃单体与亚磺化剂的反应还包括第二单体。

[0051] 有利的是，第二单体可被添加到式III的氟化卤素单体中以生成共聚物（或共低聚物）。换言之，反应产物可包含根据式IV的链段：



[0053] 其中Q衍生自第二单体且p为至少1、2、3、4、5、10、20等。一般来讲，选择第二单体的量使得其与根据式III的氟卤代烯烃单体的比率（按重量计）为1:100至10:1。

[0054] 第二单体可选自非氟化烯烃、部分氟化烯烃和全氟化烯烃。

[0055] 在一个实施例中，第二单体选自下式的化合物： $\text{CX}_2=\text{CX}(\text{Z})$ ，其中每个X独立地选自H或F；且Z选自I、Br和 $\text{R}_f\text{-U}$ 其中U=I或Br，且 R_f 为任选地包含O原子的全氟化的或部分氟化的亚烷基基团。

[0056] 在另一个实施例中，第二单体可选自非氟化溴代或碘代烯烃。

[0057] 示例性的第二单体包括乙烯、四氟乙烯、丙烯、六氟丙烯、氯乙烯、氟乙烯、碘乙烯、烯丙基碘、氟代烷基取代的乙烯、偏二氟乙烯、氟化的烷基乙烯基醚、氟化的烷氧基乙烯基醚、三氟溴乙烯、三氟氯乙烯以及它们的组合。

[0058] 另外的示例性第二单体包括： $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}$

(CF₃)SO₂F、CF₂=CFO(CF₂)₄SO₂F、CF₂=CFOCF₂CFOCF₂CF₂SO₂F、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F、CF₂=CFOCF₂CF₂CO₂CH₃、CF₂=CFO(CF₂)₄CO₂CH₃、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CO₂CH₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃、CH₂=CHCF₂CF₂COONH₂、CF₂=CFOCF₂CFOCF₂CF₂P(O)(OR)₂、CF₂=CFO(CF₂)₃I、CF₂=CFO(CF₂)₅CN、CH₂=CHCF₂CN、CH₂=CH(CF₂)₂CN、CF₂=CF(CF₂)₂CF₂Br、CHBr=CF₂、CF₂=CFO(CF₂)₅CH₂OH、CF₂=CFO(CF₂)₂Br、CH₂=CHCF₂CF₂-CH₂OH、CH₂=CHI、CF₂=CHI、CF₂=CFI、CH₂=CHCH₂I、CF₂=CFCF₂I、CH₂=CHCF₂CF₂I、CH₂=CHCF₂CF₂CH₂CH₂I、CH₂=CH(CF₂)₄I、CH₂=CH(CF₂)₄CH₂CH₂I、CH₂=CH(CF₂)₆I、CH₂=CH(CF₂)₆CH₂CH₂I、CF₂=CFCH₂CH₂I、CF₂=CFCF₂CF₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CH₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CH₂I、CF₂=CFCF₂OCH₂CH₂I、CF₂=CFO(CF₂)₃-OCF₂CF₂I、CH₂=CHBr、CF₂=CHBr、CH₂=CHCH₂Br、CF₂=CFCF₂Br、CH₂=CHCF₂CF₂Br、CF₂=CFOCF₂CF₂Br、CF₂=CFCI、CF₂=CFCF₂CI以及它们的组合。

[0059] 在一个实施例中,选自非氟化烯烃、部分氟化烯烃、全氟化烯烃以及它们的组合的另外的(如,第三、第四、第五等)单体可添加至反应中。

[0060] 在一个实施例中,根据式III的氟卤代烯烃单体与亚磺化剂的反应产物为水溶性的,意味着至少20%、30%或甚至40%(按重量计)的固体分散在水中。

[0061] 在制备根据本发明的产物中,脱卤亚磺化反应在存在溶剂的情况下进行。在一个实施例中,溶剂为水。也可使用与水相容的诸如乙腈、酮、醚、酰胺或砜的有机共溶剂。与水相容的有机共溶剂可允许由于与水溶性无机亚磺化剂(诸如亚硫酸盐(thionite))和单体的改善的相容性所导致的快速反应,该单体可溶解在有机溶剂中但不可溶解在水中。

[0062] 本发明的反应可在缓冲液中进行。例如,反应可在pH大于2、4、6或甚至8下进行缓冲来放慢亚磺酸盐的分解。示例性的缓冲体系包括碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐和硼砂溶液。在一个实施例中,可以使用碱,诸如NaHCO₃来防止pH降低从而产生强酸性的溶液。

[0063] 在一个实施例中,未将额外的氧化剂按照本文所公开的那样添加至反应中。氧化剂(如,铵过亚磺酸盐)对本领域内的技术人员来说是已知的且并不特别受限。

[0064] 在本发明的一个实施例中,可以使用相转移催化剂。通常,相转移催化剂用于协助水溶性反应物和有机可溶性反应物之间的反应。示例性的相转移催化剂包括:四正辛基卤化铵和四甲基卤化铵、四丁基卤化铵、苄基三苯基卤化磷、18-冠-6、聚乙二醇400以及它们的组合。

[0065] 在本发明中,式III的氢氟烯烃单体与亚磺化剂的反应可在至少10℃、20℃、25℃、30℃或甚至35℃;至多90℃、100℃或甚至110℃之间的温度下进行。通常,反应在小于约30分钟、1小时、2小时、4小时或甚至8小时;至多约4小时、6小时、8小时、10小时或甚至24小时中进行,具体取决于卤化物的活性。例如,碘氟代单体对Na₂S₂O₄是高反应性的且反应在30分钟内完成,然而较低反应性的溴氟代单体需要较高的温度(高达60℃)和较长的时间,如,高达24小时。

[0066] 在一个实施例中,式III的氟卤代烯烃单体与亚磺化剂的反应在无氧环境下(诸如氮气鼓泡通入溶液,然后在氮气下或者在密封的反应器中反应)进行来防止氧气抑制或减缓反应,或将任何生成的氟代自由基转换成CO₂M。

[0067] 本发明的所得产物通过已知的方法可进行分离并任选地纯化。在一个实施例中,

通过过滤将粗产物从反应混合物中分离以移除不溶解的无机盐,通过旋转蒸发以移除溶剂来得到亚磺酸盐固体。在另一个实施例中,粗固体通过热的醇(诸如异丙醇)萃取纯化以移除不溶解的无机杂质,然后移除溶剂。在另一个实施例中,将浓酸(诸如,例如硫酸)添加至质子化的亚磺酸盐中导致相分离。在另一个实施例中,粗产物通过添加酸,诸如,例如硫酸,然后用有机溶剂(诸如叔丁基甲基醚和二乙基醚)萃取来分离。然后将所需的产物以酸形式通过移除有机溶剂进行分离。

[0068] 在一些实施例中,粗产物的进一步纯化有时是不必要的。消除纯化步骤可以减少加工时间和成本。如果需要,可例如通过重结晶来纯化反应混合物或粗产物。

[0069] 在一个实施例中,式III的氢氟烯烃单体和亚磺化剂的反应产物可包含与式III相对应的大部分链段。其中大部分意指至少50重量%、60重量%、70重量%或甚至80重量%的终产物包含与式III相对应的链段。

[0070] 在一个实施例中,根据本发明制备的所得的低聚物具有不超过20000克/摩尔、15000克/摩尔、10000克/摩尔、5000克/摩尔、2000克/摩尔、1000克/摩尔,或甚至500克/摩尔的数均分子量。

[0071] 有利的是,本发明的反应产物包含具有低聚物链之外的例如,至少2、3、5、7或10个亚磺酸盐基团的低聚物。

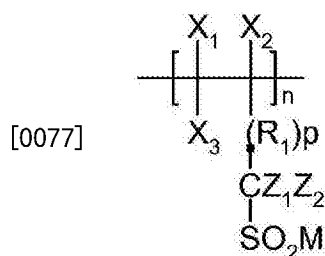
[0072] 然而,式III的氢氟烯烃单体和亚磺化剂的反应产物可包括如上文所公开的包含共聚单体的其它链段以及与式IV相对应的链段。

[0073] 本发明的反应产物可用作表面活性剂(乳化剂)、分散体稳定剂或引发剂。

[0074] 有利的是,本发明的化合物可用作引发剂,该引发剂用于具有较少非所需末端极性基团聚合物,或可用作可聚合的表面活性剂,从而消除了移除表面活性剂后聚合的需求。

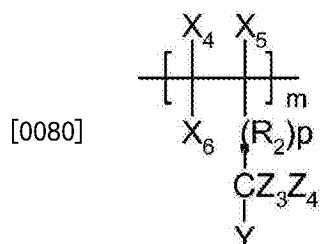
[0075] 本发明的实施例包括:

[0076] 实施例1.一种组合物,该组合物包含下式(I):



[0078] 其中 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 并且其中 X_1 、 X_2 或 X_3 中的至少一者为H; R_1 为连接基团; Z_1 和 Z_2 独立地选自Br、Cl、I和F、 CF_3 和全氟化的烷基; M 为阳离子; p 为0或1;且 n 为至少2。

[0079] 实施例2.根据实施例1所述的组合物,其还包括:



[0081] 其中 X_4 、 X_5 和 X_6 独立地选自H、F、Cl、Br、I、 CF_3 和 CH_3 ; R_2 为连接基团; Z_3 和 Z_4 独立地选

- [0097] 实施例16.根据实施例15所述的方法,其中该溶剂为水。
- [0098] 实施例17.根据实施例12-16中任一项所述的方法,其还包括缓冲体系。
- [0099] 实施例18.根据实施例17所述的方法,其中该缓冲体系在pH大于2时缓冲。
- [0100] 实施例19.根据实施例17所述的方法,其中该缓冲体系包括碳酸氢盐。
- [0101] 实施例20.根据实施例12-19中任一项所述的方法,其中在低聚化期间未添加氧化剂。
- [0102] 实施例21.根据实施例12-20中任一项所述的方法,其中该亚磺化体系选自: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 NaHSO_3 /(NH_4) $_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{NaHSO}_3/\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NaHSO}_3/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 以及它们的组合。
- [0103] 实施例22.根据实施例12-21中任一项所述的方法,其中该低聚化在20℃至100℃之间的温度下进行。
- [0104] 实施例23.根据实施例12-22中任一项所述的方法,其中该低聚化在无氧环境中进行。
- [0105] 实施例24.根据实施例12-23中任一项所述的方法,其还包括酸化和萃取该组合物。
- [0106] 实施例25.一种制品,该制品包括根据实施例1-11中任一项所述的组合物。
- [0107] 实施例26.根据实施例25所述的制品,其中该制品为下列制品中的至少一者:表面活性剂、分散体稳定剂或引发剂。
- [0108] 实例
- [0109] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非特别指出,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。
- [0110] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可从例如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,WI)购得,或为本领域的技术人员已知的。
- [0111] 以下实例中使用这些缩写:g=克,kg=千克,min=分钟,mol=摩尔;cm=厘米,mm=毫米,ml=毫升,L=升,N=正常,psi=每平方英寸的压力,Mpa=兆帕,rpm=每分钟转动次数,和wt=重量。
- [0112] 材料

[0113]

材料	来源
乙腈(CH_3CN)	可商购获得自新泽西州莫里斯敦霍尼韦尔布尔迪克和杰克逊(Honeywell Burdick and Jackson, Morristown, NJ)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	85%的纯度, 可商购获得自新泽西州菲利普斯堡公司布马林克罗特贝克(Mallinckrodt Baker Inc, Phillipsburg, NJ)
$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	可商购获得自佛罗里达州阿拉楚阿 SynQuest 实验室(SynQuest Lab, Alachua FL)
$\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	可商购获得自佛罗里达州阿拉楚阿 SynQuest 实验室
MV-3I	$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 按照美国专利 No. 6,255,536 (Worm 等人) 中实例 8 制备
MV4S	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{SO}_2\text{F}$, 按照美国专利 No. 6,624,328 (Guerra) 实例 A 至 C 所述制备
$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	ZONYL PFBE 氟调聚物中间体, 杜邦产品, 可商购获得自威斯康星州密尔沃基西格玛奥德里奇
$t\text{-BuOCH}_3$	叔丁基甲基醚, 可商购获得自新泽西州吉布斯敦的 EMD 化工有限公司, OmniSolv 商标(EMD Chemicals Inc., OmniSolv, Gibbstown, NJ)

[0114] 实例1:

[0115] 将138g的去离子水、123g的乙腈(CH_3CN)和25.6g的 NaHCO_3 (0.305摩尔)装入到600mL的PAAR压力反应器中。用氮气鼓泡吹入该溶液2分钟以移除氧气。然后将以下材料在氮环境下按顺序添加: 50g的 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (0.24摩尔), 然后将53.2g的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0.26摩尔)分4批添加以在添加期间缓慢释放生成的气体。在添加之后密封该反应器, 且将溶液加热至60℃并在60℃(内部温度)下反应15小时。在冷却至20℃后, 释放压力且反应混合物具有带有一些固体的两个分离相。在过滤以移除固体之后收集到294.8g的液体。

[0116] 用 ^{19}F NMR(核磁共振光谱学)对上述过滤溶液分析, 在113ppm和134ppm(化学转移)之间观察到非常复杂的信号, 表明存在 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Na}$ 基团(通常约-130ppm)。也看到了 $-\text{CF}_2\text{Br}$ 和 $-\text{CF}_2\text{H}$ 的微弱信号。

[0117] 将上述过滤溶液用1N HCl溶液酸化且将溶剂进行汽提。将所得的固体用二乙基醚萃取(五次, 100g份量)将合并的醚萃取溶液用水洗涤(两次, 50g份量)。在移除溶剂和在全真真空下室温过夜干燥之后, 分离出30.32g的红色半固体。FT-IR(傅立叶红外变换)进行分析, 未观察到表明-双键低聚反应的 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 双键信号。然后将该固体分散在水中。由 ^1H NMR分析, 未观察到未反应的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 。GPC(凝胶渗透色谱法, 相对于在四氢呋喃中的聚苯乙烯标

准品而言,凝胶渗透色谱法以克/摩尔表示)显示Mn(数均摩尔质量)=1400克/摩尔,Mw(重均摩尔质量)=1600克/摩尔,和多分散性(PD)=1.2。

[0118] 实例2

[0119] 将13.68g的去离子水、10.11g的CH₃CN和2.60g的NaHCO₃(0.031摩尔)装入250mL的烧瓶中。将氮气鼓泡吹入该溶液2分钟。然后将5.16g的Na₂S₂O₄(0.027摩尔)分3批添加,然后添加5.08g的ICF₂CF₂CH=CH₂(0.02摩尔)。反应在20℃下进行2小时,同时磁力搅拌。从¹⁹F NMR中,未观察到-CF₂I(~60ppm),其表明碘化物100%的转化率。如实例1¹⁹F NMR分析(NMR在水和乙腈中运行),在-113ppm和-134ppm之间观察到非常复杂的信号,表明存在-CF₂SO₂Na基团。通过使用与实例1类似的方法,分离出2.1g的半固体,其FT-IR和¹H NMR分析显示不存在CH₂=CH-信号。

[0120] 实例3

[0121] 将138g的去离子水、100g的CH₃CN和25g的NaHCO₃装入600mL的PAAR压力反应器中。将氮气鼓泡吹入该溶液2分钟以释放氧气。然后在氮气环境下添加50g的BrCF₂CF₂CH=CH₂和10g的C₄F₉CH=CH₂,随后添加58g的Na₂S₂O₄。密封该反应器并在60℃(内部温度)下反应24小时。在冷却至20℃之后,释放剩余的压力,且获得353g的带有一些固体的液体(2相)。将溶液过滤以移除固体且分离出115g的顶部透明的溶液。经由¹⁹F NMR,在上相中看到氟化产物,但在下相中未看到氟化产物。旋转蒸发以移除上相中的溶剂,产生33g的半固体。将该半固体用2N H₂SO₄酸化至pH~1,且随后用200mL的t-BuOCH₃萃取两次。经旋转蒸发将溶剂从萃取物中移除且随后将剩下的液体在全真空下过夜干燥以产生31.26g的透明液体。根据¹⁹F NMR分析,与如实施例1中的纯BrCF₂CF₂CH=CH₂反应产物相比,观察到清晰的来自CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CH₂的CF₃-信号,表明CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CH₂和BrCF₂CF₂CH=CH₂发生了共聚合(任何未聚合的CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CH₂由于它的58℃的低沸点在全真空汽提之后不应该留在终产物中)。如实例1中的¹⁹F NMR分析,在-113ppm和-134ppm之间观察到非常复杂的信号。经由¹⁹F NMR分析,从分离的产物中也识别出-CF₂SO₂H和-CF₂Br信号。经由FT-IR和¹H-NMR分析,从分离的产物中未观察到CH₂=CH-信号。分离的产物与BrCF₂CF₂CH=CH₂的均低聚相比,显示较小的水溶性,作为与CF₃CF₂CF₂CF₂CH=CH₂共聚合的又一证据。GPC分析显示Mn=810克/摩尔,Mw=990克/摩尔和PD=1.2。

[0122] 实例4

[0123] 将50g的BrCF₂CF₂CH=CH₂和10g的MV-31与58g的Na₂S₂O₄和25g的NaHCO₃在138g的H₂O和100g的CH₃CN在600mL的PAAR压力反应器中于60℃下反应24小时。在过滤、相分离、酸化、萃取和干燥之后分离出33.58g的液体产物。如实例1中的¹⁹F NMR分析,在-113ppm和-134ppm之间观察到非常复杂的信号。根据¹⁹F NMR分析,与实例1中纯BrCF₂CF₂CH=CH₂的反应产物相比较,观察到来自CF₃OCF₂CF₂CF₂OCF=CF₂的CF₃OCF₂-新信号,表明CF₃OCF₂CF₂CF₂OCF=CF₂和BrCF₂CF₂CH=CH₂发生了共聚合反应(任何未聚合的CF₃OCF₂CF₂CF₂OCF=CF₂不应当在真空汽提后仍有残留)。从分离的产物中也识别出-CF₂SO₂H和-CF₂Br信号。经由FT-IR和¹H-NMR分析,从分离的产物中未观察到未反应的CH₂=CH-信号。GPC分析显示Mn=620克/摩尔,Mw=830克/摩尔且PD=1.5。

[0124] 实例5

[0125] 将50g的BrCF₂CF₂CH=CH₂和10g的MV4S与58g的Na₂S₂O₄和25g的NaHCO₃在138g的H₂O和

100g的CH₃CN在600ml的PAAR压力反应器中于60℃下反应24小时。在过滤、相分离、酸化、提取和干燥之后分离出38g的液体产物。如实例1中的¹⁹F NMR分析,在-113ppm和-134ppm之间观察到非常复杂的信号。也识别出少量的-CF₂Br。另外,与如实例1中纯BrCF₂CF₂CH=CH₂的反应产物相比较,在-87ppm观察到来自CF₂=CFOCF₂(CF₂)₃SO₂F的OCF₂-新信号,表明CF₂=CFOCF₂(CF₂)₄SO₂F与BrCF₂CF₂CH=CH₂发生了共聚合反应。此外,+43ppm的-SO₂F信号消失并且观察到超强的-CF₂SO₂H信号,这表明在反应期间,-SO₂F转换为-SO₂H。经由FT-IR分析,从分离的产物中未观察到双键信号,表明CH₂=CH-和CF₂=CFO-基团发生了低聚化。

[0126] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本领域的技术人员将显而易见本发明的可预知的修改和更改。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。