



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216345 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200980145446. 0

(22) 申请日 2009. 11. 11

(30) 优先权数据

12/270148 2008. 11. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/063949 2009. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/056688 EN 2010. 05. 20

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 彭晟 曾凡令

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李连涛

(51) Int. Cl.

C08F 14/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1351616 A, 2002. 05. 29, 实施例和权利要求.

WO 2005/121290 A1, 2005. 12. 22, 实施例和权利要求.

CN 101296954 A, 2008. 10. 29, 实施例和权利要求.

审查员 程晓奕

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

氟磺酸盐

(57) 摘要

本发明公开了一种方法,所述方法包括在式(1)的化合物的存在下,在含水介质中使至少一种不是偏二氟乙烯的氟化烯烃单体聚合: $R_f(CH_2CF_2)_m-(CH_2)_nSO_3M$ (1)其中 R_f 为 C_1 至 C_4 直链或支链全氟烷基, m 为1至6的整数, n 为0至4, M 为H、 NH_4 、Li、Na或K,以及改变液体的表面行为的方法,所述方法包括向所述液体中加入式(1)的化合物的组合物。

1. 方法,所述方法包括在式(1)的化合物的存在下,在含水介质中使至少一种不是偏二氟乙烯的氟化烯烃单体聚合以获得含氟聚合物含水分散体:



其中

R_f 为 C_1 至 C_4 直链或支链全氟烷基,

m 为等于 1 的整数,

n 为 0 至 4,

M 为 H 、 NH_4 、 Li 、 Na 或 K 。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述式(1)的化合物基于所述含水介质中水的重量以 0.01% 至 10% 的量存在于所述含水介质中。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述形成的含氟聚合物的含水分散体具有至少 10 重量%的含氟聚合物固体含量。

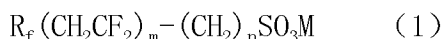
4. 权利要求 1 的方法,其中所述含水介质包含按水计不超过 10 微克/克的全氟聚醚油,并且其中所述含水介质在聚合反应起始点处不包含添加的含氟聚合物种子。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合产生基于生成的含氟聚合物总重量小于 10 重量%的未分散的含氟聚合物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述氟化烯烃单体选自四氟乙烯、六氟丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述含氟聚合物为弹性体。

8. 改变液体的表面行为的方法,所述方法包括向所述液体中加入式(1)的化合物的组合物:



其中

R_f 为 C_1 至 C_4 直链或支链全氟烷基,

m 为等于 1 的整数,

n 为 0 至 4,

M 为 H 、 NH_4 、 Li 、 Na 或 K 。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述表面行为选自润湿、防静电、消泡、渗透、铺展、找平、流动、乳化、分散、拒斥、剥离、润滑、蚀刻、粘合和稳定,并且其中所述液体为涂料组合物、电池组合物、灭火剂、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、剥离剂、排斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、地板涂饰剂或粘合剂。

10. 权利要求 8 的方法,其中所述液体为高酸性、氧化性或还原性介质。

氟磺酸盐

发明领域

[0001] 本发明涉及在氟磺酸盐表面活性剂的存在下,在含水聚合反应介质中分散聚合氟化单体的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在含水介质中聚合氟烯烃单体的分散方法是熟知的。此类方法使用表面活性剂以向所得含氟聚合物颗粒的含水分散体提供稳定性。由于表面活性剂对反应速率、分散含氟聚合物颗粒尺寸、分散体稳定性、颜色等的影响,选择不同的表面活性剂以用于分散聚合反应中。

[0004] Kappler 和 Lina 在 W02005/121290 中公开了通过使偏二氟乙烯含水分散体聚合,制备含氟聚合物的方法,所述分散体包含选自下列一种或多种产物的含氟表面活性剂: $R_f(CH_2CF_2)_m-1-(CH_2)_nCO_2M[1]R_f(CH_2CF_2)_mSO_2M[2]R_f(CH_2CF_2)_m(CH_2)_nSO_2M[3]$,其中 R_f 为包含 1 至 5 个碳原子的直链或支链全氟烷基, m 为 2 至 6 的整数, n 为 0 至 2 的整数,并且 M 为氢原子或碱金属原子或铵基或包含至少一个低级烷基取代基的铵基。

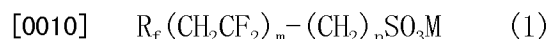
[0005] 其它单体的聚合反应如四氟乙烯与六氟丙烯或全氟(甲基乙烯基醚)的聚合反应对聚合反应期间的链转移非常敏感。如 WO 2005/121290 中所提出的,偏二氟乙烯对此类链转移的敏感性较低。期望具有聚合反应方法,所述方法使用包含低含量氟的表面活性剂,可用于这些敏感性更高的单体。

[0006] 还已知,表面活性剂疏水性片段中存在的氟烃“端尾”提供极低的表面能。此类氟化表面活性剂比它们的烃对应物更具表面活性。就具有含氟化合物链的表面活性剂而言,在给定的浓度下,全氟烷基链越长,包含氟的百分比越高,并且提供的性能通常越好。然而,衍生自较长全氟烷基链的氟化物质的价格比较昂贵。因此,期望降低氟含量,同时递送相同或更好的性能。

[0007] 本发明提供了聚合反应方法,所述方法使用包含少量氟的表面活性剂,所述方法对于对链转移敏感的单体有效。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明包括一种方法,所述方法包括在式 (1) 的化合物的存在下,在含水介质中使至少一种不是偏二氟乙烯的氟化烯烃单体聚合:



[0011] 其中

[0012] R_f 为 C_1 至 C_4 直链或支链全氟烷基,

[0013] m 为 1 至 6 的整数,

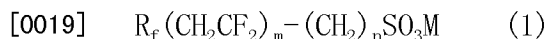
[0014] n 为 0 至 4,

[0015] M 为 H、 NH_4 、Li、Na 或 K。

[0016] 本发明还包括改变液体的表面行为的方法,所述方法包括向所述液体中加入如上所定义的式 (1) 的化合物的组合物。

[0017] 发明详述

[0018] 如本发明所述的方法包括在包含引发剂和聚合试剂的含水介质中,使至少一种不是偏二氟乙烯的氟化烯烃单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的含水分散体,所述聚合试剂包括式(1)的化合物:



[0020] 其中

[0021] R_f 为 C_1 至 C_4 直链或支链全氟烷基,

[0022] m 为 1 至 6 的整数,

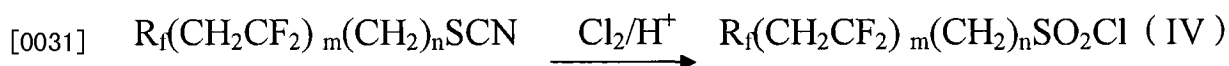
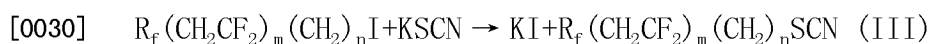
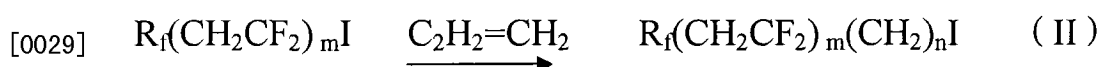
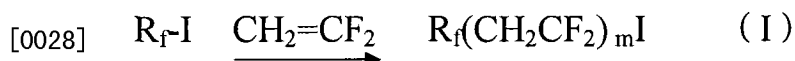
[0023] n 为 0 至 4,

[0024] M 为 H 、 NH_4 、 Li 、 Na 或 K 。

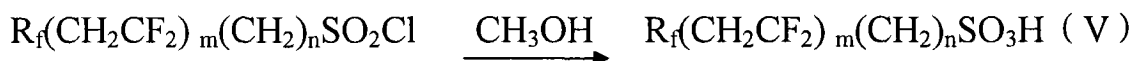
[0025] 在分散聚合方法中使用式(1)氟磺酸盐表面活性剂的一个优点是采用降低浓度的氟化表面活性剂和降低含量的氟,获得更稳定的分散体和更快的聚合反应速率,并且提高了“氟效率”。如本文所用,术语“氟效率”是指使用最少量的含氟表面活性剂并且使用较低含量的氟获得所期望的聚合物分散体的能力。本发明已发现,在含水介质中, m 为 1 时的式(1)表面活性剂比 m 为 2 或更高时的相应化合物更稳定。不受理论的束缚,与 m 为 2 或更高时相比,当 m 为 1 时, M 是酸性更弱的氢。本发明方法的另一个优点在于,对链转移敏感的单体可聚合获得稳定的含氟聚合物。

[0026] 本发明方法中使用的式(1)氟磺酸盐表面活性剂可根据下列反应方案 1 制得。

[0027] 方案 1



[0032]



[0033] 偏二氟乙烯(VDF)与直链或支链全氟烷基碘的调聚反应是熟知的,参见例如 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluor. Chem., 1995 年, 70(2), 215-23)。可通过分馏分离特定的调聚碘化物。通过如美国专利 3,979,469 中所述的方法,用乙烯处理所得调聚碘化物 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m\text{I}$, 获得调聚乙烯碘化物 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{I}$ (II)。 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 在水中与硫氰酸钾和甲基三辛基氯化铵反应,获得调聚乙烯硫氰酸酯 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{SCN}$ (III)。然后将氯气加入到调聚乙烯硫氰酸酯与乙酸的混合物中。所得的产物为 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ (IV), 其接着用甲醇处理生成产物 $R_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ (V)。

[0034] 根据本发明,式(1)表面活性剂优选充分分散在含水介质中,以有效地用作聚合试剂。如本申请中所用,在其中表面活性剂可溶于含水介质中的情况下,“分散的”是指溶解,或者在其中表面活性剂未完全溶解,并且以非常小的颗粒形式(例如约 1nm 至约 1 微米粒度分布)存在于含水介质中的情况下,“分散的”是指分散。类似地,如本申请中所用,“分

散”是指溶解或分散所述表面活性剂,使得它如上文定义那样分散。所述表面活性剂优选被充分分散,使得包含所述表面活性剂的聚合反应介质呈现无色透明或接近无色透明。

[0035] 用于如本发明所述优选方法中的聚合试剂的总量按含水介质中水的重量计优选为约 5 至约 10,000 微克/克,按含水介质中水的重量计更优选为约 5 至约 3000 微克/克。所用聚合试剂的总量按含水介质中水的重量计甚至更优选为约 0.01 重量%至约 10 重量%,按含水介质中水的重量计还更优选为约 0.05 重量%至约 3 重量%,更优选约 0.05 重量%至约 3 重量%。

[0036] 优选在聚合反应开始之前将至少一部分聚合试剂加入到聚合反应中。如果随后加入,则可采用多种聚合试剂加入模式;包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。根据本发明的一个实施方案,在聚合反应开始之前,优选在引发剂加入之前,将基本上所有的聚合剂加入到含水介质中。

[0037] 根据本发明的一个优选实施方案,用于本发明实施中的聚合试剂优选基本上不含全氟聚醚油(即具有中性非离子(优选氟或氢)端基的全氟聚醚)。基本上不含全氟聚醚油是指含水聚合反应介质包含按水计不超过约 10 微克/克的此类油。因此,优选制得的含氟聚合物分散体具有高纯度,并且优选基本上不含全氟聚醚油。此外,在优选的方法中,所述聚合反应介质在聚合反应开始时(起始点)基本上不含含氟聚合物种子。在本发明的这种优选形式中,在聚合反应开始之前不加入含氟聚合物种子,即分散体形式的独立聚合的含氟聚合物小颗粒。

[0038] 已发现,用于本发明中的式(1)聚合试剂可制得含氟聚合物,并且提供与使用典型全氟链烷羧酸表面活性剂并且在高分散固体浓度下制得的那些基本上相当的低含量未分散聚合物(称为凝结物)。

[0039] 所述聚合反应方法可在加压反应器中按间歇、半间歇或连续方法实施。在间歇方法中,在反应开始时将所有成分加入到聚合反应器中,并且使其反应完全,之后排放出容器。在半间歇方法中,在向反应器初始加料后,在反应期间将一种或多种成分(如单体、引发剂、表面活性剂等)加入到所述容器中。在半间歇方法结束时,将内容物从容器中排放出来。在连续方法中,向反应器中预加入指定的组合物,然后将单体、表面活性剂、引发剂和水连续加入到反应器中,同时将等体积的反应产物连续从反应器中移出,在所述反应器内获得可控体积的反应产物。在此起始步骤后,只要进料持续定量加入到反应器中并且移除产物,连续方法可无限期地进行。当期望停止时,停止向反应器进料并且将反应器放空。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中,将所述聚合反应方法作为间歇方法在加压反应器中实施。实施本发明方法的适宜竖式或水平式反应器配备用于含水介质的搅拌器。所述反应器提供气相单体如四氟乙烯(TFE)的充分接触,以达到期望的反应速率和共聚单体(如果使用的话)的均匀掺入。所述反应器优选包括围绕所述反应器的冷却夹套,以便可通过控温热交换介质的循环便利地调节反应温度。

[0041] 在典型的方法中,首先向所述反应器中加入聚合反应介质的去离子的和脱气的水,然后将式(1)酸或盐形式的表面活性剂分散到所述介质中。如上所述分散所述表面活性剂。优选在聚合反应开始之前,优选将至少一部分聚合试剂(表面活性剂)加入到聚合反应中。如果随后加入,则可使用多种聚合试剂加入模式,包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。

[0042] 就聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和改性聚四氟乙烯 (PTFE) 而言,通常加入石蜡作为稳定剂。聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和改性聚四氟乙烯 (PTFE) 的适宜方法包括首先用四氟乙烯 (TFE) 将反应器增压。如果使用的话,则接着加入共聚单体如六氟丙烯 (HFP) 或全氟(烷基乙烯基醚) (PAVE)。然后加入自由基引发剂溶液,诸如过硫酸铵溶液。就聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和改性聚四氟乙烯 (PTFE) 而言,所述引发剂溶液中可存在第二引发剂以减少凝结核,所述第二引发剂为琥珀酸源,如过氧化二琥珀酰。作为另外一种选择,可使用氧化还原引发剂体系,诸如高锰酸钾 / 草酸。升高温度,并且在聚合反应一开始,就加入额外的四氟乙烯 (TFE) 以保持压力。聚合反应的开始被称为起始点,并且被定义为观察到气态单体给料压力显著降低例如约 10psi (约 70kPa) 的时刻。随着聚合反应的进行,还可加入共聚单体和 / 或链转移剂。对于某些聚合反应,可在聚合反应期间加入额外的单体、引发剂和 / 或聚合剂。

[0043] 在批量分散聚合反应完成后(通常若干小时),当已获得期望量的聚合物或固体含量时,停止给料,放空反应器并且用氮气吹扫,并且将所述容器中的粗分散体转移至冷却容器中。

[0044] 聚合反应完成时分散体中的固体含量可根据分散体的预期用途而不同。例如,可使用本发明的方法来制备具有低固体含量的“种子”分散体,例如小于 10 重量%,其可用作后续聚合过程的“种子”,以获得更高的固体含量。在其它方法中,由本发明方法制得的含氟聚合物分散体的固体含量优选为至少约 10 重量%。所述含氟聚合物固体含量更优选为至少约 20 重量%。由所述方法制得的含氟聚合物的固体含量优选范围为约 14 重量%至约 65 重量%,甚至更优选为约 20 重量%至约 55 重量%,最优选约 35 重量%至约 55 重量%。

[0045] 在本发明的优选方法中,聚合反应产生按制得含氟聚合物的总重量计小于约 10 重量%,更优选小于 3 重量%,甚至更优选小于 1 重量%,最优选小于约 0.5 重量%的未分散含氟聚合物(凝结核)。

[0046] 聚合分散体可用阴离子、阳离子或非离子表面活性剂稳定以用于某些用途。然而通常将原生态聚合物分散体转移到分散体浓缩操作过程中,所述操作通过已知方法可制得通常用非离子表面活性剂稳定的浓缩分散体。浓缩分散体的固体含量通常为约 35 至约 70 重量%。可制备某种等级的聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体以用于生产精细粉末。为此用途,将分散体凝结,移除含水介质,并且将聚四氟乙烯 (PTFE) 干燥制得细粉。

[0047] 可熔融加工的共聚物的分散聚合反应是类似的,不同的是初始时将显著量的共聚单体加入到批料中和 / 或在聚合反应期间掺入。通常使用显著量的链转移剂以降低分子量以增加熔融流动速率。可使用相同的分散体浓缩操作来制得稳定的浓缩分散体。作为另外一种选择,就可用作模塑树脂的可熔融加工含氟聚合物而言,将分散体凝结并且移除含水介质。干燥含氟聚合物,然后加工成便利形式如薄片、碎片或小丸,以用于后续熔融加工操作中。

[0048] 本发明的方法还可作为半间歇或连续方法在加压反应器中实施。这些方法尤其适用于制备氟烃弹性体。在本发明的半间歇给料乳液聚合方法中,将具有期望组成的气态单体混合物(初始单体进料)加入到包含含水介质预载物的反应器中。其它成分如引发剂、链转移剂、缓冲剂、碱和表面活性剂可与水一起加入到预载物中,并且也可在聚合反应期间加入。在聚合反应期间,以保持体系压力所需的速率加入浓度与所期望的最终聚合物组成

相称的其它单体。半间歇聚合反应方法中通常采用约 2 至约 30 小时范围内的聚合反应时间。在连续方法中,用含水介质将反应器完全充满,使得不存在蒸汽空间。以速率恒定的独立流,将气体单体和其它成分如水溶性单体、链转移剂、缓冲剂、碱、聚合反应引发剂、表面活性剂等溶液加入到反应器中。控制进料速率,使得反应器内的聚合物平均停留时间根据单体反应性,一般介于 0.2 至约 4 小时之间。就两类方法而言将聚合反应温度保持在约 25° 至约 130℃ 范围内,就半间歇操作而言优选将聚合反应温度保持在约 50℃ 至约 100℃ 范围内,而就连续操作而言优选将聚合反应温度保持在约 70℃ 至约 120℃ 范围内。将聚合反应压力控制在约 0.5 至约 10MPa,优选约 1 至约 6.2MPa 范围内。形成的含氟聚合物量大致等于加入的增量进料量,并且在约 10 至约 30 重量份含氟聚合物每 100 重量份水乳液范围内,优选在约 20 至约 30 重量份含氟聚合物范围内。

[0049] 根据本发明,聚合反应使用在聚合反应条件下能够产生自由基的自由基引发剂。如本领域熟知的,根据含氟聚合物类型和待获得的所需特性例如端基类型、分子量等,来选择用于本发明的引发剂。就某些含氟聚合物如可熔融加工的四氟乙烯 (TFE) 共聚物而言,使用在所述聚合物中产生阴离子端基的无机过酸水溶性盐。此类优选的引发剂具有较长的半衰期,优选过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸钾。为缩短过硫酸盐引发剂的半衰期,可使用还原剂诸如亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢钠,而无论是否存在金属催化剂盐诸如 Fe。优选的过硫酸盐引发剂基本上不含金属离子,并且最优选的是铵盐。

[0050] 为了制备用于分散体最终用途的聚四氟乙烯 (PTFE) 或改性聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体,除了较长半衰期的引发剂如过硫酸盐以外,还优选加入少量短链二羧酸如琥珀酸或产生琥珀酸的引发剂如过氧化二琥珀酸 (DSP)。此类短链二羧酸通常有益于减少未被分散的聚合物 (凝结物)。为制备用于生产精细粉末的聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体,通常使用氧化还原引发剂体系,如高锰酸钾 / 草酸。

[0051] 将足量引发剂加入到含水聚合反应介质中以引发聚合反应,并且使聚合反应保持所期望的反应速率。在聚合反应开始时,优选加入至少一部分引发剂。可使用多种加入模式,包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。尤其优选的操作模式是将引发剂预先加入到反应器中,并且随着聚合反应的进行,将额外的引发剂连续加入到反应器中。聚合反应期间所用的过硫酸铵和 / 或过硫酸钾的总量按所述含水介质的重量计优选为约 25 微克 / 克至约 250 微克 / 克。可以本领域已知的量并且根据本领域已知的方法使用其它类型的引发剂,例如高锰酸钾 / 草酸引发剂。

[0052] 对于某些类型聚合物例如可熔融加工的四氟乙烯 (TFE) 共聚物的聚合反应而言,可在如本发明所述的方法中使用链转移剂来降低分子量,以达到调节熔融粘度的目的。可用于此目的的链转移剂是公知可用于氟化单体聚合反应中的那些。优选的链转移剂包括氢气,具有 1 至 20 个碳原子、更优选 1 至 8 个碳原子的脂族烃、卤代烃、含氢卤代烃或醇。此类链转移剂的代表性实例是烷烃,诸如乙烷、氯仿、1,4-二碘全氟代丁烷和甲醇。

[0053] 链转移剂的量和加入模式取决于具体链转移剂的活性以及所期望的聚合物产品分子量。可使用多种加入模式,包括在聚合反应开始之前一次性加入,在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。加入到聚合反应器中的链转移剂的量按所得含氟聚合物的重量计优选为约 0.005 至约 5 重量%,更优选约 0.01 至约 2 重量%。

[0054] 根据本发明,本发明提供了一种方法作为本发明的一个实施方案,其包括在包含式(1)表面活性剂的含水介质中聚合烯烃含氟单体。式(1)表面活性剂用于烯烃含氟单体的含水分散体聚合方法中。水溶性引发剂的用量按存在的水重量计一般为约2至约500微克/克。此类引发剂的实例包括过硫酸铵、过硫酸钾、高锰酸盐/草酸、和过氧化二琥珀酸。通过向聚合反应器中加入水、表面活性剂、烯烃含氟单体和任选的链转移剂,将反应器中的内容物搅拌,并且将反应器加热至所需的聚合反应温度例如约25°至约110℃,来实施聚合反应。

[0055] 本发明方法中使用的上述式(1)表面活性剂的量在已知范围内,例如按聚合反应中所用的水计约0.01重量%至约10重量%,优选约0.05至约3重量%,更优选约0.05至约1.0重量%。可用于本发明聚合反应方法中的表面活性剂浓度可高于或低于所述表面活性剂的临界胶束浓度(c. m. c.)。

[0056] 由于上述烯烃含氟单体的含水分散体聚合反应,本发明的方法提供了含氟聚合物分散体。

[0057] 由本发明形成的含氟聚合物分散体由含氟聚合物颗粒构成,所述含氟聚合物颗粒由至少一种氟化单体构成,即,其中至少一种单体包含氟,优选具有至少一个氟的烯属单体,或连接在双键碳上的全氟烷基。用于本发明方法中的氟化单体优选独立地选自下列组成的组:四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、三氟乙烯、六氟异丁烯、全氟烷基乙烯、氟代乙烯基醚、氟乙烯(VF)、偏二氟乙烯(VF2)、全氟代-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)、全氟代-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷(PMD)、全氟代(烯丙基乙烯基醚)和全氟代(丁基乙烯基醚)。优选的全氟烷基乙烯单体是全氟丁基乙烯(PFBE)。优选的氟代乙烯基醚包括全氟代(烷基乙烯基醚)单体(PAVE),诸如全氟代(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟代(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟代(甲基乙烯基醚)(PMVE)。非氟化烯属共聚单体如乙烯和丙烯可与氟化单体共聚。

[0058] 氟代乙烯基醚还包括可用于将官能团引入到氟聚合物中的那些。这些包括 $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}'_f-\text{SO}_2\text{F}$,其中 R_f 和 R'_f 独立地选自F、Cl或具有1至10个碳原子的全氟化烷基, $a = 0, 1$ 或2。此类聚合物公开于美国专利3,282,875($\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$,全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟))和美国专利4,358,545和4,940,525($\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$)中。另一个实例是美国专利4,552,631中公开的全氟(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯酸甲酯) $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 。具有腈、氰酸酯、氨基甲酸酯和膦酸酯官能团的类似氟乙烯基醚公开于美国专利5,637,748、6,300,445和6,177,196中。

[0059] 当制备包括改性聚四氟乙烯(改性PTFE)在内的聚四氟乙烯(PTFE)分散体时,本发明是尤其有用的。PTFE和改性PTFE通常具有至少约 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融蠕变粘度,并且在此高熔融粘度下,所述聚合物在熔融态不显著流动,因此不是可熔融加工的聚合物。

[0060] 聚四氟乙烯(PTFE)是指不存在任何显著共聚单体的自身聚合的四氟乙烯。改性PTFE是指四氟乙烯(TFE)与低浓度共聚单体的共聚物,所述浓度使得所得聚合物的熔点不显著低于PTFE的熔点。此类共聚单体的浓度优选小于1重量%,更优选小于0.5重量%。为具有显著功效,优选使用至少约0.05重量%的最小量。改性PTFE包含少量共聚单体调节剂,其可改善烘焙(熔融)期间的成膜能力,诸如全氟烯烃,特别是六氟丙烯(HFP)或全

氟代（烷基乙烯基醚）(PAVE)，其中所述烷基包含 1 至 5 个碳原子，优选全氟代（乙基乙烯基醚）(PEVE) 和全氟代（丙基乙烯基醚）(PPVE)。还包括三氟氯乙烯 (CTFE)、全氟丁基乙烯 (PFBE) 或其它将大体积侧基引入到分子中的单体。

[0061] 当制备可熔融加工的氟聚合物分散体时，本发明是尤其有用的。所谓可熔融加工是指使用常规的加工设备诸如挤出机和注塑机可在熔融态下加工聚合物（即，由熔融物加工成成型制品，诸如薄膜、纤维和管等，其表现出足够的强度和韧性以可用于它们的指定用途）。这种可熔融加工的氟聚合物的实例包括均聚物诸如聚三氟氯乙烯，或四氟乙烯 (TFE) 与至少一种可共聚氟化单体（共聚单体）的共聚物，所述可共聚氟化单体通常以足量存在于所述聚合物中，以将所述共聚物的熔点显著降低至四氟乙烯 (TFE) 均聚物聚四氟乙烯 (PTFE) 熔点以下，例如降低至不超过 315℃ 的熔融温度。

[0062] 可熔融加工的四氟乙烯 (TFE) 共聚物通常将一定量共聚单体掺入到所述共聚物中以提供共聚物，根据 ASTM D-1238，在特定共聚物的标准温度下测定，所述共聚物具有约 1-100g/10min 的熔融流动速率 (MFR)。在 372℃ 下由按照美国专利 4,380,618 中所述进行改进的 ASTM D-1238 方法测得，所述熔融粘度优选为至少约 $10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，更优选在约 $10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 范围内，最优选约 10^3 至约 $10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。其它可熔融加工的含氟聚合物是乙烯 (E) 或丙烯 (P) 与四氟乙烯 (TFE) 或三氟氯乙烯 (CTFE) 的共聚物，特别是乙烯四氟乙烯 (ETFE)、乙烯氯三氟乙烯 (ECTFE) 和丙烯氯三氟乙烯 (PCTFE)。优选可用于本发明实施中的可熔融加工的共聚物包含至少约 40 至 98 摩尔%的四氟乙烯单元和约 2 至 60 摩尔%的至少一种其它单体。含有四氟乙烯 (TFE) 的优选共聚单体是具有 3 至 8 个碳原子的全氟烯烃如六氟丙烯 (HFP) 和 / 或全氟（烷基乙烯基醚）(PAVE)，其中直链或支链的烷基包含 1 至 5 个碳原子。优选的 PAVE 单体是其中烷基包含 1、2、3 或 4 个碳原子的那些，并且所述共聚物可使用若干 PAVE 单体制得。

[0063] 优选的四氟乙烯 (TFE) 共聚物包括 1) 四氟乙烯 / 六氟丙烯 (TFE/HFP) 共聚物；2) 四氟乙烯 / 全氟（烷基乙烯基醚）(TFE/PAVE) 共聚物；3) 四氟乙烯 / 六氟丙烯 / 全氟（烷基乙烯基醚）(TFE/HFP/PAVE) 共聚物，其中所述全氟（烷基乙烯基醚）为全氟（乙基乙烯基醚）或全氟（丙基乙烯基醚）；4) 可熔融加工的四氟乙烯 / 全氟（甲基乙烯基醚）/ 全氟（烷基乙烯基醚）(TFE/PMVE/PAVE) 共聚物，其中全氟（烷基乙烯基醚）(PAVE) 的烷基具有至少两个碳原子；和 5) 四氟乙烯 / 六氟丙烯 / 偏二氟乙烯共聚物 (TFE/HFP/VF2)。

[0064] 还可用的聚合物是聚偏氟乙烯 (PVDF) 的成膜聚合物，和偏二氟乙烯以及聚氟乙烯 (PVF) 的共聚物，以及氟乙烯的共聚物。

[0065] 当制备氟烃弹性体的分散体时，本发明也是有用的。这些弹性体通常具有低于 25℃ 的玻璃化转变温度，并且在室温下表现出很小的结晶度或不表现出任何结晶度。由本发明方法制得的氟烃弹性体共聚物通常包含按所述氟烃弹性体总重量计 25 至 70 重量%的第一氟化单体共聚单元，所述第一氟化单体可以是偏二氟乙烯 (VF2) 或四氟乙烯 (TFE)。氟烃弹性体中的残余单元可由一种或多种不同于所述第一单体的其它共聚单体构成，选自由下列组成的组：氟化单体、烷烯烃、以及它们的混合物。由本发明方法制得的氟烃弹性体还可任选地包含一种或多种固化位点单体单元。如果存在的话，共聚固化位点单体的含量按氟烃弹性体总重量计通常为 0.05 至 7 重量%。适宜固化位点单体的实例包括：i) 包含溴-、碘-、或氯-的氟化烯烃或氟化乙烯基醚；ii) 含腈基的氟化烯烃或氟化乙烯基醚；iii) 全

氟(2-苯氧基丙基乙烯基醚);和 iv) 非共轭双烯。

[0066] 基于四氟乙烯(TFE)的优选氟烃弹性体共聚物包括四氟乙烯/全氟(甲基乙烯基醚)(TFE/PMVE);四氟乙烯/全氟(甲基乙烯基醚)/乙烯(TFE/PMVE/E);四氟乙烯/丙烯(TFE/P);和四氟乙烯/丙烯/偏二氟乙烯(TFE/P/VF2)。基于偏二氟乙烯(VF2)的优选氟烃弹性体共聚物包括偏二氟乙烯/六氟丙烯(VF2/HFP);偏二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯(VF2/HFP/TFE);和偏二氟乙烯/全氟(甲基乙烯基醚)/四氟乙烯(VF2/PMVE/TFE)。这些弹性体共聚物中的任何一种还可包含固化位点单体单元。

[0067] 本发明还提供了降低介质(通常为液体)表面张力的方法,所述方法包括向所述介质加入如上所述的式(1)的化合物。去离子水的标准表面张力为72达因/厘米。上述式(1)的化合物是以指定速率降低表面张力的氟化磺酸盐表面活性剂。一般来讲,表面活性剂在水中的浓度越高,获得的性能越好。在表面活性剂在介质中的浓度小于约1重量%下,所述介质(通常为液体)中的此表面张力值小于约25毫牛顿每米,优选小于约20毫牛顿每米。

[0068] 上述式(1)的化合物包含至少一个疏水性部分,所述部分包含 R_f 氟代烷基。因此,所述化合物能够在极低的浓度下降低表面张力。具有 R_f 氟代烷基作为疏水性部分,由式(1)表示的本发明化合物表现出疏水和疏油特性。由式(1)表示的化合物还包含亲水性部分,所述亲水性部分包含磺酸或所述酸的盐。所述亲水性部分可提供有效的水介质中溶解度,因此由式(1)表示的本发明化合物表现出表面活性剂特性。由式(1)表示的化合物是氟化磺酸盐表面活性剂。

[0069] 因此,式(1)的化合物可用作薄膜中的抗静电剂。所述化合物的卓越之处在于其在腐蚀性介质,尤其是非常酸性溶液中的优异化学稳定性。所述化合物还是起泡性非常低的试剂。此类表面活性剂赋予其它特性。所述化合物可用于基于侵蚀性(高酸性、氧化性或还原性)介质的制剂,如镀铬浴中的制剂。例如,本发明所用的此类氟磺酸盐表面活性剂可用作特殊的添加剂,以改善备用阀调铅酸电池的性能。如 Torcheux 在“Effect of a special additive on the performance of standby valve-regulated lead acid batteries”(“Journal of Power Sources”,第78卷第1-2期第147-155页(1999))中所述,使用聚氟烷基磺酸作为电解质添加剂以改善备用VRLA电池的性能。本发明所用的即使在高电势下也具有硫酸中高稳定性的表面活性剂可有效地降低电极处的电化学活性,并且限制腐蚀和变干;从而显著改善了电池的性能。

[0070] 上文式(1)的化合物适于向加入了表面活性剂的介质提供经改善的表面效果。经改善的表面效果包括抗粘连性、增强的遮盖性(找平性)、铺展性、可润湿性、可渗透性、抑泡性以及可分散性。本发明的化合物所提供的改善的表面效应适于许多工业应用,包括含水涂层诸如油墨、涂料、清漆等等。例如,式(1)氟磺酸盐表面活性剂向待处理组分提供表面润湿,并且促进在镀铬浴表面上形成一层泡沫,防止危险的发烟铬酸产生。在金属处理中,式(1)氟磺酸盐表面活性剂可用于清洁、除锈和酸洗。

[0071] 具体地讲,式(1)表面活性剂可用于在侵蚀性或腐蚀性介质中,尤其是非常酸性的溶液中提供优异的化学稳定性。因此,式(1)表面活性剂赋予特性,证实可用于基于高酸性、氧化性或还原性介质的制剂中。使用较短的全氟烷基同时提供此稳定性,从而提供氟效率。

[0072] 材料和测试方法**[0073] 材料**

[0074] 四氟乙烯得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。烯烃是商业级材料,并且可按得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 的原样使用。偏二氟乙烯得自 Solvay Solexus, Inc. (West Deptford, NJ)。其它试剂是可商购获得的,例如得自 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI)。引发剂过硫酸铵购自 Sigma-Aldrich Corporation (St. Louis, MO)。

[0075] 化合物 1

[0076] 将乙烯 (25g, 0.53 摩尔) 加入到充有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g, 0.87 摩尔) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中,然后使反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过在约 81 至 91℃ 和 19 至 24mmHg (2533 至 3200Pa) 下真空蒸馏,获得产物 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2I$, 收率 62%。将 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2I$ (140g, 0.33 摩尔) 加入到乙醇 (165mL) 和水 (165mL) 的混合物中。加入亚硫酸钠 (83g, 0.66 摩尔), 然后加入 8g 铜。将反应混合物在回流下剧烈搅拌一周。加入 500mL 水, 并且在 75℃ 下过滤。将滤液冷却, 并且通过过滤收集白色固体状产物 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SO_3Na$ (112g, 84%)。

[0077] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ 3.22 ~ 3.05 (4H, m), 2.59 ~ 2.46 (2H, m)

[0078] ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 373Hz) δ -81.44 (3F, t-t, $J_1 = 9.7Hz$, $J_2 = 4.1Hz$), -95.39 (2F, t-t, $J_1 = 30.0Hz$, $J_2 = 15.0Hz$), -112.90 ~ -113.13 (2F, m), -124.98 ~ -125.00 (2F, m), -126.16 ~ -126.27 (2F, m)。

[0079] 化合物 2

[0080] 将乙烯 (25g, 0.53 摩尔) 加入到充有 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217g, 0.87 摩尔) 和 d-(+)-柠檬烯 (1g) 的高压釜中,然后使反应器在 240℃ 下加热 12 小时。通过在约 81 至 91℃ 和 19 至 24mmHg (2533 至 3200Pa) 下真空蒸馏,获得产物 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2I$, 收率 62%。将硫氰酸钾 (21.34g, 0.22 摩尔) 加入到 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2I$ (50g, 0.11 摩尔) 与甲基三辛基氯化铵 (0.2222g) 混合物的 50g 水溶液中。将反应在 90℃ 下加热过夜。相分离后,蒸馏出无色液体状产物 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SCN$ (38g, 95%)。b. p. 84 ~ 85℃ /0.7 托

[0081] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ 3.09 (2H, t, $J = 8.0Hz$), 2.78 ~ 2.62 (2H, m), 2.50 (2H, t-t, $J_1 = 16.7Hz$, $J_2 = 6.0Hz$)

[0082] ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 373Hz) δ -81.49 (3F, t-t, $J_1 = 10Hz$, $J_2 = 3Hz$), -92.76 ~ 93.91 (2F, m), -113.09 (2F, m), -124.68 ~ 124.78 (2F, m), -126.16 ~ 126.77 (2F, m)

[0083] MS :370 ($M^+ + 1$)

[0084] 在 45 ~ 50℃ 的高压釜中,在 10 小时内将氯气 (118g, 1.66 摩尔) 和水 (40g, 2.22 摩尔) 加入到 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SCN$ (205g, 0.56 摩尔) 和乙酸 (109g, 1.82 摩尔) 的混合物中。将得自反应器的产物在配备搅拌棒的 70℃ 烧瓶中加热,并且加入热水 (70℃)。分离出有机层,然后加入甲苯 (216.25g)。在 70℃ 下用 3.5% 的盐水溶液将产物的甲苯溶液洗涤两次。第二次洗涤后,安装迪安-斯脱克分水器以除去水。最终产物为 70 重量% $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SO_2Cl$ (228g, 39%) 的甲苯溶液。在 70℃ 下将 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SO_2Cl$ (7g, 0.0171 摩尔, 70.3% 的甲苯溶液) 滴加到甲醇 (10g, 0.313 摩尔) 中。在将反应混合物回流过夜后,蒸去甲醇和甲苯。用 70℃ 去离子水稀释最终产物 $C_4F_7CH_2CF_2CH_2CH_2SO_3H$ (5.2g,

77.7%),直至它为30%活性物质。

[0085] ^1H NMR(D_2O ,400MHz) δ 3.22 ~ 2.99(2H, m), 2.59 ~ 2.42(2H, m)

[0086] ^{19}F NMR(D_2O ,377MHz) δ -81.52 ~ 81.53(2F, m), -95.24 ~ 95.54(2F, m), -12.88 ~ 113.30(2F, m), -124.93 ~ 125.11(3F, m), -126.16 ~ 126.31(2F, m)

[0087] 测试方法

[0088] 测试方法1-表面张力测量

[0089] 使用Kruess张力计(K11 2.501型),根据设备的说明书测量表面张力。使用Wilhelmy板法。将已知周长的垂直板连接到天平上,并且测量由于润湿而产生的力。每个稀释液进行十次平行测定,并且采用下列仪器设定:方法:板方法SFT;间隔:1.0s;湿长:40.2mm;最小读数:10;最小标准偏差:2达因/厘米;重力加速度(Gr. Acc):9.80665m/s²

实施例

[0090] 实施例1

[0091] 向1L不锈钢反应器中加入蒸馏水(450mL)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (3.0g)、磷酸氢二钠(0.4g)和过硫酸铵(0.4g),然后加入四氟乙烯(TFE)(40g)和六氟丙烯(HFP)(140g)。在搅拌下,将反应器在70℃下加热八小时。用饱和 MgSO_4 水溶液使已从反应器中卸载的聚合物乳液凝结。通过过滤收集聚合物沉淀,并且用温水(70℃)洗涤若干次。在100℃真空炉(100mmHg,13300Pa)中干燥24小时后,获得34g白色聚合物。 T_m :249.08℃;组成 ^{19}F NMR(摩尔%):HFP/TFE(12.8/87.2)

[0092] 实施例2

[0093] 将29.6g $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、18.5g七水合磷酸二钠和24,900g去离子脱氧水的溶液加入到40升反应器中。将溶液加热至80℃。移除痕量的氧后,用2441克4.2重量%偏二氟乙烯(VF2)、85.8重量%六氟丙烯(HFP)和10.0重量%四氟乙烯(TFE)的混合物将反应器增压。在增压结束时,反应器压力为2.0MPa。向反应器中加入50.0mL包含1%过硫酸铵和5%七水合磷酸二钠的引发剂溶液以引发聚合反应。随着反应器压力的降低,将35.0重量%偏二氟乙烯、37.0重量%六氟丙烯、和28.0重量%四氟乙烯的混合物加入到反应器中,以保持2.0MPa压力。在已经加入45g此单体混合物后,向反应器中加入26.0g含37.29摩尔%1,4-二碘全氟丁烷、46.38摩尔%1,6-二碘全氟己烷、11.98摩尔%1,8-二碘全氟辛烷、和3.76摩尔%1,10-二碘全氟癸烷的混合物。加入其它引发剂溶液以保持聚合反应速率。在已加入3700g单体混合物后,以5.0g 4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯(ITFB)每1000g单体的进料速率向反应器中加入ITFB。在已经增量加入共8333g主单体后(相应于共127mL引发剂溶液、20.4g ITFB和15.5小时),停止单体和引发剂进料。将反应器冷却并且将反应器内的压力降至大气压。所得含氟弹性体胶乳具有24.7重量%固体的固体含量,4.0的pH,和由BI-9000颗粒筛分仪(Brookhaven Instruments Corporation)测得的312nm的平均粒径用硫酸铝溶液使胶乳凝结,用去离子水洗涤并且干燥。含氟弹性体具有0.43dl/g的特性粘度,64的门尼粘度ML(1+10),并且包含34.3重量%的VF2、36.9重量%的HFP、28.5重量%的TFE和0.22重量%的I。

[0094] 实施例3

[0095] 将由上述方法制得的化合物2用于如测试方法1所述的表面张力测量中。结果示

于表 1 中。

[0096] 比较实施例 A

[0097] 采用上文实施例 3 中的方法,但是使用具有式 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇作为含氟化合物。将产物加入到水中,并且采用测试方法 1 测定表面张力。结果示于表 1 中。

[0098] 表 1:表面张力测量

[0099]

实施例*	0.001%	0.005%	0.010%	0.050%	0.100%	0.200%	0.500%	1.00%
实施例 3	72.9	71.2	69.2	49.8	42.0	32.6	21.7	17.4
比较实施例 实施例 A	72.5	68.4	64.4	50.6	32.1	27.4	22.1	22.8

[0100] * 按添加剂固体重量计将实施例加入到 DI 水中;标准偏差 < 1 达因 / 厘米;温度 23°C。

[0101] 去离子水的标准表面张力为 72 达因 / 厘米。

[0102] 表 1 中的数据表明,当将上述氟磺酸表面活性剂以指定的速率加入时,每种水溶液的表面张力显著降低。实施例 3 示出与比较实施例 A 相当的表面张力降低。实施例 3 中的表面活性剂与比较实施例 A 同样有效作用,却具有更低的氟含量,因此氟效率更大。

[0103] 实施例 4

[0104] 向 1L 不锈钢反应器中加入蒸馏水 (450mL)、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2SO_3Na$ (4.0g)、磷酸氢二钠 (0.4g) 和过硫酸铵 (0.4g),然后加入四氟乙烯 (TFE) (46g) 和全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE) (39g)。搅拌下将反应器在 70°C 下加热八小时。将聚合物乳液从反应器中卸出,并且用饱和 $MgSO_4$ 水溶液洗涤。通过过滤收集聚合物沉淀,并且用温水 (70°C) 洗涤若干次。在 100°C 真空炉 (13300Pa) 中干燥 24 小时后,获得 56g 白色聚合物。Tg: -7.3°C;组成 ^{19}F NMR (摩尔 %): PMVE/TFE (25.3/74.7)。