

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 14/18

C08F 2/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99110913.9

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135242C

[22] 申请日 1999.6.8 [21] 申请号 99110913.9

[30] 优先权

[32] 1998.6.8 [33] US [31] 09/093320

[71] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·D·布洛特尔斯

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 在二氧化碳中制备含氟聚合物的方法

[57] 摘要

使用 2, 2' - 偶氮二异丁酸二烷基酯引发在二氧化碳介质中的 1, 1 - 二氟乙烯的聚合反应是有效的。优选的烷基是甲基。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于制备含氟聚合物的方法，它包括在一种流体介质中使用一种偶氮引发剂聚合至少一种含氟单体，其中所述的流体介质基本上由液体的或超临界的二氧化碳组成，所述的引发剂是2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯，所述聚合反应在40~125°C的温度、6.3~69.1Mpa的压力、每克聚合物产品0.001~25mg引发剂的条件下进行。

2. 按照权利要求1的方法，其中所述的单体是氟代烯烃。

3. 按照权利要求1的方法，其中所述的聚合物是氟代烯烃和至少一
10 种可共聚的氟化共聚单体的共聚物。

4. 按照权利要求3的方法，除了所述的氟代烯烃外，其中所述的共聚单体选自具有2-8个碳原子的氟代烯烃和具有3-8个碳原子的氟化的乙烯基醚类。

5. 按照权利要求2的方法，其中所述的氟代烯烃是1,1-二氟乙烯和
15 四氟乙烯。

6. 按照权利要求4的方法，其中所述的共聚单体是四氟乙烯，六氟丙烯，全氟甲基乙烯基醚，全氟乙基乙烯基醚，和全氟丙基乙烯基醚中的至少一种。

7. 按照权利要求3的方法，其中所述的聚合物是弹性聚合物。

8. 按照权利要求3的方法，其中所述的聚合物是热塑性聚合物。
20

9. 按照权利要求1的方法，其中所述的聚合物是均聚物。

10. 按照权利要求1的方法，其中所述的烷基独立选自甲基，乙基，丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，和正戊基。

11. 按照权利要求1的方法，其中每一个所述的烷基是甲基。

在二氧化碳中制备含氟聚合物的方法

5 本发明涉及用于聚合含氟单体的方法。适用于该方法的含氟单体包括 1,1-二氟乙烯和四氟乙烯。

在水介质中 1,1-二氟乙烯 (VF_2) 的聚合反应是众所周知的。参见, 例如, Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 4th ed., vol. 11, page 694 (1994), 其中提到可以使用在水溶性引发剂中的过硫酸盐类和二丁二酸过氧化
10 物和可以使用在单体可溶的引发剂中的二烷基过氧碳酸氢盐 (dialkylperoxydicarbonate)。在美国专利 U.S. Patent 2,435,537 中由 Ford 和 Hanford 首次公开了使用引发剂例如过氧化苯甲酰和过硫酸铵的 VF_2 的聚合反应。其后, 在美国专利 U.S. Patent 3,193,539 中 Hauptschein 将偶氮类引发剂作为例子, 表明使用偶氮二异丁腈 (AIBN) 的产率极低, 和在美国专利 U.S. Patent 3,245,971 中 Iserson
15 发现 AIBN 是无效的。

例如, 在日本专利 Japanese Patent Application Publication 45-003390 (1970, Fukui 等人) 和 06-345824 (1994, Ezaki 等人), Japanese Patent Publication 46-015511 (1971, Ukihashi 等人), 和美国专利 U.S. Patent 5,496,901 (DeSimone) 和 5,618,894 (DeSimone 和 Romack) 中公开了在液体或超临界二氧化碳中某些氟化单体的聚
20 合反应。这些参考文献列举了多种包括使用电离辐射和各种自由基引发剂的引发聚合反应的方法。'901 专利公开了可以使用的包括几种偶氮化合物的许多引发剂, 并指出优选偶氮二异丁腈 (AIBN)。

通过下面的试验总结表明, 偶氮化合物通常不适用于引发聚合反应, 在二氧化碳中的 VF_2 聚合反应的试验中即使有也极少。特别是 AIBN 仅生成少量的聚合
25 物。

但是, 由于其可预知的动力学的原因人们希望用偶氮引发剂。像在 Polymer Engineering and Science 19, 597 (1979) 中 Sheppard 和 Kamath 所讨论的一样, 偶氮引发剂不发生自由基诱导分解, 并且它们的分解速率不受环境的影响。因此, 在二氧化碳中的 VF_2 的聚合反应中人们希望使用一种有效的偶氮引发剂。

30 本发明提供一种用于制备含氟聚合物的方法, 它包括在一种流体介质中用

种偶氮引发剂聚合至少一种氟化的单体，其中所述的流体介质包括二氧化碳，和所述的引发剂是2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯。引发剂优选是2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯。

5 这种偶氮引发剂对于1,1-二氟乙烯的聚合反应是特别有效的，并且能提供改进的四氟乙烯的聚合反应。

人们已经发现2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯在含有二氧化碳(CO₂)的介质中能有效引发1,1-二氟乙烯(VF₂)的聚合反应，以高产率生成高分子量的聚合物。另外，这种化合物在引发四氟乙烯(TFE)聚合反应的偶氮化合物中是特别有效的。

10 本发明的方法通常类似于其它在含有CO₂的介质中聚合含氟单体的方法，所不同的是选择特殊的偶氮引发剂。当以间歇方式实施下列实施例时，本领域技术人员将会认识到可以使用其它的聚合方式，包括在聚合反应过程中加入原料(ingredients)的半间歇式聚合反应，连续或间歇加入原料的同时从中间歇回收产品的半连续聚合反应，和连续回收产品的连续聚合反应。在本发明的方法中可以使用任何可行的温度和压力。通常，温度在40—125°C的范围内，优选60—90°C，
15 和压力在900—10,000磅/平方英寸(6.3—69.1 MPa)的范围内，优选1500—6000磅/平方英寸(10.4—41.5 MPa)。

在本发明的方法中使用的引发剂是2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯。优选所述的烷基独立选自甲基，乙基，丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，和正戊基。更优选
20 烷基基团是相同的。优选的烷基基团包括甲基和乙基。甲基是一种特别优选的烷基基团。乙基是另一种特别优选的烷基基团。通常使用的引发剂的量是每克聚合物产品0.001—25毫克。更通常为每克聚合物产品0.005—10毫克。

本发明适用于各种各样含氟聚合物的制造。在本申请中所使用的“含氟聚合物”指包括至少一种含氟单体的热塑性和弹性聚合物的广泛领域。这些含氟聚
25 合物可以是一种含氟单体的均聚物，两种或多种含氟单体的共聚物，或至少一种含氟单体和至少一种无氟单体的共聚物。一般，该含氟聚合物含有至少35 wt%的氟。

在本申请中所使用的“含氟单体”指一种含有可以自由基聚合的乙烯基基团的化合物，并且它含有至少一个连接在进行聚合反应的乙烯基基团上的氟原子，
30 氟烷基，或氟烷氧基。优选的含氟单体是氟代烯烃类。尽管本发明的方法特别适

于聚合 VF_2 和 TFE，但有用的含氟单体包括但不限于氟乙烯；三氟乙烯；氯代三氟乙烯 (CTFE)；1,2-二氟乙烯；四氟乙烯 (TFE)；六氟丙烯 (HFP)；全氟烷基乙烯基醚类如全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)，全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)，和全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)；全氟 1,3-间二氧杂环戊烯；全氟 2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯 (PDD)； $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ ，其中 X 是 SO_2F ， CO_2H ， CH_2OH ， CH_2OCN 或 $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ； $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ； $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，其中 n 是 1, 2, 3, 4 或 5； $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，其中 R^1 是氢或 $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ -和 m 是 1, 2 或 3；和 $\text{R}^3\text{OCF}=\text{CH}_2$ ，其中 R^3 是 $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ -和 z 是 1, 2, 3 或 4；全氟丁基乙烯 (PFBE)；3,3,3-三氟丙烯和 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。优选的含氟单体是 3,3,3-三氟丙烯，2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯，PFBE，氟乙烯， VF_2 ，HFP，PMVE，PEVE，PPVE，CTFE，和 PDD。

如果含氟单体可以被均聚，可以将含氟单体单独聚合形成均聚物，或者可以将含氟单体与一种或多种其它的含氟单体或其它的非含氟单体聚合形成共聚物。如果要形成共聚物，所选择的单体必需能够共聚。在共聚物中，这些其它的单体优选是氟化的单体，更优选是具有 2—8 个碳原子的氟代烯烃或具有 3—8 个碳原子的氟化的乙烯基醚类。特别优选的共聚单体是四氟乙烯，六氟丙烯，全氟甲基乙烯基醚，全氟乙基乙烯基醚，和全氟丙基乙烯基醚。与一些含氟单体混合物共聚的无氟单体包括丙烯和乙烯。有用的均聚含氟聚合物的例子包括聚 1,1-二氟乙烯 (PVF_2) 和聚四氟乙烯 (PTFE)。并且通常被归入均聚物 PTFE 类的是改性的 PTFE 聚合物，该种改性的 PTFE 聚合物含有少量的非 TFE 的含氟单体，使改性的聚合物保持 PTFE 的非熔融可成形性。有用的共聚物的例子包括 TFE 与 HFP 和/或全氟化乙烯基醚类例如 PPVE 或 PEVE 的共聚物，TFE 与 PMVE 的共聚物，TFE 与 PDD 的共聚物，和 TFE 或 CTFE 与乙烯的共聚物。另外的例子包括 VF_2 与 HFP，或与 HFP 和 TFE 的共聚物。正如上面所暗示的那样，共聚物可以含有超出那些指定范围的另外的单体。例如，如果含有引入庞大侧基的另外的单体例如 PFBE，HFP，PPVE 或 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯，TFE/乙烯共聚物是最有用的，并且弹性聚合物常常含有衍生自固化位置单体和/或链转移剂 (CTA) 的低浓度的固化位置部分 (cure site moieties)。

实施例

将气态组分注入到用于下述聚合反应的振动管 (shaker tube) 中的标准方法是

通过物料压力确定气体注入的顺序，由低压气体开始并继续进行到高压气体。因为 CO₂ 的钢瓶压力常常较低，所以通常首先注入 CO₂。当使用 TFE 时，通常注入其与 CO₂ 按 50/50 的重量的混合物，和单独注入补充的 CO₂ 以达到规定的 CO₂ 装填量。

- 5 通过 ¹⁹F 核磁共振光谱测定共聚物成分，它也用于确定聚 1,1-二氟乙烯的结构。使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 确定 PTFE 的结构。

通过按照 ASTM D-4591 的差示扫描量热法 (DSC) 测定聚合物的热性能。除非另有说明，熔融温度 (T_m) 和熔化热 (ΔH_f) 由二次加热中的熔化吸热得到，以溶解温度为峰值温度。

- 10 按照 ASTM 方法 D-1238-94a 测定含氟聚合物的熔体流动速率 (MFR)，通过使用按照在 ASTM 技术规范 D-2116-91a 中描述的耐腐蚀性合金改性的塑性计，对于所有的 VF₂ 聚合物在 232°C 的温度下和对于 PTFE 在 372°C 下使用 5 kg 载荷。在下面的各个实施例中熔体流动为 0，表明分子量高。PTFE 粉末除外，尽管这对于 PTFE 是所希望的，但这样高的分子量不易和其它聚合物进行通常的熔融加工。
- 15 本领域技术人员能够认识到，对于可熔融流动的聚合物，通过调节引发剂浓度，使用链转移剂和类似物，可以调节分子量以获得商业上所希望的熔融粘度范围，例如，50 Pa·s—1 × 10⁵ Pa·s 的范围，优选 500 Pa·s—5 × 10⁴ Pa·s 的范围。

对照实施例 A

- 充分清洗一个 400 毫升不锈钢容器 (振动管) 并冷却至大约 0°C。用氮气吹洗
- 20 容器以除去所有的氧并将 0.09 克 2,2'-偶氮二 (2,4-二甲基戊腈) (VAZO[®] 52, DuPont) 迅速加入到容器中。然后将容器密封，抽气，并冷却至低于 -40°C。然后通过装有高压堵塞阀 (block valve) 的加料口，加入 100 克 1,1-二氟乙烯 (VF₂) 和 225 克 CO₂ (99.99% 纯度，O₂ 低于 9 ppm, Coleman Grade, M-G Industries) 并关闭堵塞阀。在搅拌的同时，将容器加热使内含物的温度增至 55°C，在该温度压
- 25 力自动上升至约 4100 磅/平方英寸 (28.4 MPa)。10 小时后，将容器冷却，释放压力并打开容器。没有生成聚合物。

对照实施例 B

- 基本上重复对照 A 的步骤，所不同的是用 0.06 克 2,2'-偶氮二 (2-甲基丙腈) (VAZO[®] 64, DuPont, 也称为偶氮二异丁腈或 AIBN) 代替 VAZO[®] 52，温度为
- 30 68°C，最后的压力自动上升至约 5100 磅/平方英寸 (35.3 MPa)。在 10 小时内，

设定引发剂的量和温度以与对照 A 相同数量的自由基。10 小时后，压力自动降低到约 5000 磅/平方英寸 (34.6 MPa)，将容器冷却，释放压力并打开容器。仅仅回收到 2.6 克白色聚合物。在室温条件下在丙酮中通过使用 ^{19}F 核磁共振光谱确定该聚合物是具有 4.3 摩尔百分数的头接头单元的聚 1,1-二氟乙烯，其 $T_m=169^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_f=62$ 焦耳/克。

实施例 1

基本上重复对照 A 的步骤，所不同的是用 0.082 克 2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯 (V-601, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 代替 VAZO[®] 52，温度为 69.5°C ，最后的压力自动上升至约 5000 磅/平方英寸 (34.6 MPa)。在 10 小时内，设定引发剂的量和温度以产生与对照 A 和 B 相同数量的自由基。10 小时后，压力自动降低到约 4400 磅/平方英寸 (30.4 MPa)，将容器冷却，释放压力并打开容器。回收到白色粉末状聚合物 22.8 克，与其它偶氮类引发剂相比表明了 2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯的有效性。在 100°C 的条件下在 DMAC 中通过使用 ^{19}F 核磁共振光谱确定该聚合物是具有 4.6 摩尔百分数的头接头单元的聚 1,1-二氟乙烯。其 T_m 为 169°C ， $\Delta H_f=58$ 焦耳/克，MFR 为 0 克/10 分钟。从熔体流动仪器中取出 (removed) 的堵塞物 (plug) 是松散熔融的和灰白色的。

对照实施例 C

基本上重复对照 A 的步骤，所不同的是用 0.10 克二盐酸 2,2'-偶氮二 (N,N'-二亚甲基异丁脒) (2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidine)dihydrochloride) (VA-044, Wako) 代替 VAZO[®] 52， CO_2 的量是 275 克，用 50 克 TFE 代替 VF_2 ，温度为 55°C ，反应时间为 4 小时。最后的自动压力约为 3250 磅/平方英寸 (22.5 MPa) 并在整个反应过程中接近于常数。仅仅回收到 0.04 克产物，热重量分析认为它是低分子量 PTFE。

对照实施例 D

基本上重复对照 C 的步骤，所不同的是用 0.06 克 AIBN 代替 VA-044，温度为 68°C ，自动压力约为 4600 磅/平方英寸 (31.8 MPa)，反应时间为 10 小时。在反应完成时，压力为 4000 磅/平方英寸 (27.7 MPa)。回收到 33.1 克白色粉末状聚合物。 T_m 是 330°C ， ΔH_f 是 72 焦耳/克。FTIR 确定该聚合物是 PTFE。MFR 是 0 克/10 分钟。

实施例 2

基本上重复对照 D 的步骤，所不同的是用 0.082 克 V-601 代替 AIBN，在恢复到 68°C 前由于放热反应温度升高到 160°C。在反应完成时，压力为 3000 磅/平方英寸 (20.8 MPa)。回收到 45.2 克 (产率 90.4%) 白色粉末状聚合物 ($T_m=331$ °C, $\Delta H_f=71$ 焦耳/克)，表明了聚合 TFE 时 2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯的有效性。FTIR 确定该聚合物是 PTFE，MFR 是 0 克/10 分钟，表明分子量较高。从熔体流动仪器中取出的堵塞物是熔融的、白色的。

实施例 3—6

基本上重复实施例 1 的步骤，所不同的是用 VF_2 和 TFE 单体的混合物代替单一的 VF_2 ，并且不同于实施例 4 的 1.5 小时反应时间，反应时间为 5 小时。将单体的注入量，部分结晶聚合物的产率，和产生的共聚物的熔融温度 (T_m) 列在表 1 中。结果表明对于引发 VF_2/TFE 共聚物的聚合反应，2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯是有效的。在 232°C 时测定 MFR。对于实施例 5 和 6，在 MFR 仪器中的树脂堵塞物是松散熔融的，进一步表明分子量非常高，并且是白色的。对于实施例 3 和 4，在 MFR 仪器中的树脂堵塞物是熔融的和灰白色的。

表 1. 实施例 3—6 的条件和结果

	3	4	5	6
条件:				
VF_2 注入量 (克)	23.0	50.0	64.0	80.5
TFE 注入量 (克)	50.0	46.5	34.8	19.5
结果:				
产率 (克)	53.8	34.9	59.1	35.5
(%)	73.6	36.1	59.7	35.4
T_m (°C)	205	173	145	130
MFR (克/10 分钟)	0	0	0	0
VF_2 (重量%)	—	41.0	—	78.6
TFE (重量%)	—	59.0	—	21.4

实施例 7—10

基本上重复实施例 1 的步骤，所不同的是用 VF_2 和六氟丙烯 (HFP) 单体的混合物代替单一的 VF_2 ，以及列在表 2 中不同的 CO_2 注入量。单体注入量，实验压

力 (p)，和聚合物产率也列在表 2 中，结果表明对于引发 VF₂/HFP 共聚物的聚合反应，2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯是有效的。

表 2. 实施例 7-10 的条件和结果

	7	8	9	10
条件:				
CO ₂ 注入量 (克)	225	175	175	175
VF ₂ 注入量 (克)	65	117	106	95
HFP 注入量 (克)	5	78	44	55
起始 p (MPa)	35.3	41.1	29.3	24.2
最终 p (MPa)	27.0	30.1	23.1	19.1
结果:				
产率 (克)	39.2	47.5	35.0	18.7
(%)	55.9	24.3	23.3	12.4
T _m (°C)	163	118	135	128
ΔH _f (焦耳/克)	54	26	33	31
MFR (克/10 分钟)	0	0	0	0.6
VF ₂ (重量%)	98.2	85.3	89.4	86.3
HFP (重量%)	1.8	14.7	10.6	13.7

5

实施例 11

基本上重复实施例 1 的步骤，所不同的是用氟乙烯代替 1,1-二氟乙烯。在反应完成时，压力为 3100 磅/平方英寸 (21.5 MPa)。回收到 61.7 克白色粉末状聚合物，表明了聚合氟乙烯时 2,2'-偶氮二异丁酸二烷基酯的有效性。NMR 确定产物是具有 2.1 摩尔%叔氟（正常支化）和 12.3 摩尔%的线型头接头单元的聚氟乙烯。T_m 为 186°C，ΔH_f 为 43 焦耳/克。流变仪的操作温度为 150°C 时，通过毛细管流变仪测量在二甲基乙酰胺中 40 wt% 聚合物的混合物的相对分子量。在剪切速率为 23.4 秒⁻¹—3516 秒⁻¹ 的量程内测定粘度。这些数据的对数图符合线型最小二乘方程式，然后用该方程计算 100 秒⁻¹ 下的粘度。如此得到熔融粘度是 266 Pa·s。

15