(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118647602 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202380020008.1
(22)申请日 2023.01.23
(30)优先权数据
22155260.7 2022.02.04 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/051463 2023.01.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/148027 EN 2023.08.10
(71)申请人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司
地址 意大利米兰
(72)发明人 C·奥尔达尼 C·蒙扎尼
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 林毅斌
(51)Int.Cl.
*C07C 329/16*(2006.01)
*C08F 28/02*(2006.01)
*C08F 8/06*(2006.01)
*C08F 8/12*(2006.01)

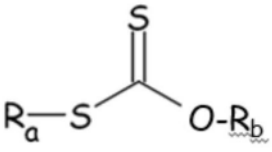
权利要求书4页 说明书11页

(54)发明名称

制备官能化聚合物的方法

(57)摘要

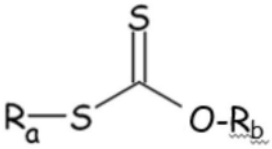
本发明提供了包含具有式(I)的氟烯丙基黄原酸酯基团的化合物。本发明还涉及一种用于制备这些化合物的方法以及所述化合物作为链转移剂或单体的用途。本发明还涉及包含衍生自具有式(I)的化合物的单元的聚合物,包括共聚物。



(I)

CN 118647602 A

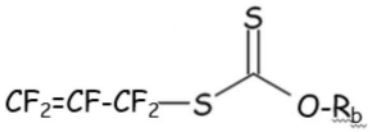
1.一种具有式(I)的化合物(AX)：



(I)

其中$R_a$是(全)氟烯丙基,并且$R_b$是直链或支链烷基,优选地a是$C_1$-$C_{12}$直链或支链烷基。

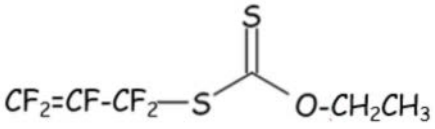
2.根据权利要求1所述的化合物(AX),其符合式(II)：



(II),

其中$R_b$选自由以下组成的组:乙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基和异戊基。

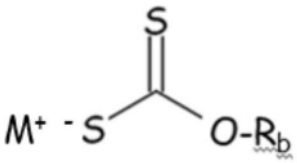
3.根据权利要求1或2所述的化合物(AX)具有式(III)



(III)。

4.一种用于制备根据权利要求1所述的化合物(AX)的方法,所述方法包括以下步骤a)和b)：

a)提供具有式(IV)的黄原酸盐



(IV)

其中$R_b$是直链或支链烷基并且$M^+$是单价阳离子,优选地选自碱金属阳离子,更优选地$M^+$选自$Na^+$、$K^+$、$Cs^+$和$Li^+$,甚至更优选地$M^+$是$K^+$;

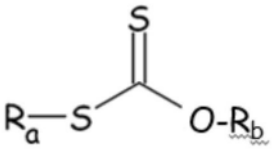
b)使步骤a)中提供的该黄原酸盐与具有式(V)的(全)氟烯丙基氟代硫酸酯反应

$R_a$-$OSO_2X$(V)

其中$R_a$是(全)氟烯丙基并且X是卤素原子。

5.根据权利要求4所述的方法,其中,步骤b)是在极性非质子溶剂的存在下进行的,优选地在乙腈中进行。

6.一种聚合物(P),其包含衍生自具有式(I)的化合物(AX)的重复单元



(I)

其中$R_a$是(全)氟烯丙基并且$R_b$是直链或支链烷基。

7.根据权利要求6所述的聚合物(P),该聚合物是共聚物,其包含:衍生自化合物(AX)的重复单元和衍生自至少一种包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体[氟单体(FM)]的重

复单元。

8.根据权利要求7所述的聚合物(P),其包含相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计85％至5％的衍生自化合物(AX)的重复单元和相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计15％至95％的衍生自至少一种氟单体(FM)的重复单元。

9.根据权利要求7或8所述的聚合物(P),其中,该氟单体(FM)选自由以下组成的组:

-$C_2$-$C_8$全氟烯烃,如四氟乙烯、六氟丙烯;

-$C_2$-$C_8$含氢的氟烯烃,如氟乙烯、1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、五氟丙烯、和六氟异丁烯;

-符合式$CH_2$=CH-$R_{f0}$的(全)氟烷基乙烯,其中$R_{f0}$是$C_1$-$C_6$(全)氟烷基或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_6$(全)氟氧烷基;

-氯-和/或溴-和/或碘-$C_2$-$C_6$氟烯烃,像氯三氟乙烯;

-符合式$CF_2$=CF$OR_{f1}$的氟烷基乙烯基醚,其中$R_{f1}$是$C_1$-$C_6$氟-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$;

-符合式$CH_2$=CF$OR_{f1}$的氢氟烷基乙烯基醚,其中$R_{f1}$是$C_1$-$C_6$氟

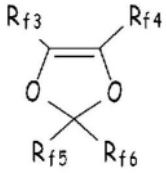
-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$;

-符合式$CF_2$=CF$OX_0$的氟-氧烷基乙烯基醚,其中$X_0$是$C_1$-$C_{12}$氧烷基,或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_{12}$(全)氟氧烷基,像全氟-2-丙氧基-丙基;

-符合式$CF_2$=CF$OCF_2OR_{f2}$的氟烷基-甲氧基-乙烯基醚,其中$R_{f2}$是$C_1$-$C_6$氟-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$,或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_6$(全)氟氧烷基,像-$C_2F_5$-O-$CF_3$;

-符合式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚,其中$Y_0$是$C_1$-$C_{12}$烷基或(全)氟烷基,或$C_1$-$C_{12}$氧烷基或$C_1$-$C_{12}$(全)氟氧烷基,所述$Y_0$基团包含呈其酸、酰基卤或盐形式的羧酸或磺酸基团;

-具有下式的氟间二氧杂环戊烯:




其中每个$R_{f3}$、$R_{f4}$、$R_{f5}$、$R_{f6}$,彼此相同或不同,独立地是氟原子、$C_1$-$C_6$氟-或全(卤)氟烷基,任选地包含一个或多个氧原子,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$、-$OCF_3$、-$OCF_2CF_2OCF_3$。

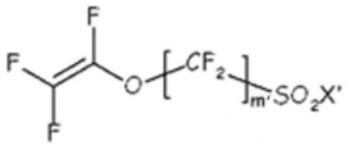
10.根据权利要求6至9中任一项所述的聚合物(P),该聚合物是共聚物,其包含:衍生自化合物(AX)的重复单元,衍生自至少一种$C_2$-$C_8$全氟烯烃、优选四氟乙烯的重复单元,以及衍生自至少一种选自由以下组成的组的具有式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚的重复单元:

(j)具有下式的磺酰卤氟乙烯基醚:$CF_2$=CF-O-$(CF_2)_m$,$SO_2X'$,其中m'是在1与10之间的整数、优选地在1与6之间、更优选地在2与4之间、甚至更优选地m'等于2;并且X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、$-O^-M'^+$,其中$M'^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地$M'^+$是$H^+$;以及

(jj)具有下式的磺酰氟氟烷氧基乙烯基醚:$CF_2$=CF-$(OCF_2CF(R_{F1}))_w$-O-$CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X'$

X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、$-O^-M'^+$,其中$M'^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地$M'^+$是$H^+$;并且其中,w是在0与2之间的整数,$R_{F1}$和$R_{F2}$,彼此相同或不同,独立地是F、Cl或任选地被一个或多个醚氧取代的$C_1$-$C_{10}$氟烷基,y是在0与6之间的整数;优选地w是1,$R_{F1}$是$-CF_3$,y是1并且$R_{F2}$是F。

11.根据权利要求10所述的聚合物(P),其中,该至少一种官能氟-烷基乙烯基醚是选自具有式(FM1)的那些:



(FM1)

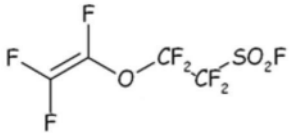
其中m'是在1与10之间的整数、优选地1至6、更优选地2至4,并且X'是选自卤素(Cl、F、Br、I)、$-O^-M'^+$,其中$M'^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地X'=$-O^-H$。

12.根据权利要求6至11中任一项所述的聚合物(P),其包含:

-按摩尔计10%至20%的衍生自化合物(AX)的重复单元,

-按摩尔计60%至70%的衍生自四氟乙烯的重复单元,以及

-按摩尔计15%至25%的衍生自具有式(FM1-D)的官能氟-烷基乙烯基醚的重复单元:



(FM1-D),

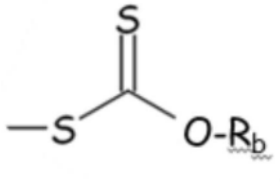
摩尔量是指聚合物(P)的重复单元的总摩尔。

13.一种用于制备如权利要求6至12中任一项所述的聚合物(P)的方法,所述方法包括在至少一种自由基引发剂和任选的表面活性剂的存在下聚合单体混合物(MM),该单体混合物包含:

(i)至少一种根据权利要求1所述的化合物(AX);

(ii)至少一种氟单体(FM)。

14.一种用于化学改性如权利要求6至12中任一项所定义的聚合物(P)的方法,该方法包括:将该衍生自化合物(AX)的重复单元的黄原酸酯部分,即具有下式的部分:

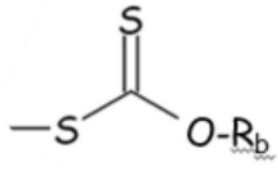


,

水解成基团-SH。

15.如权利要求14所述的方法,其中,该水解是通过聚合物(P)与酸或碱在水溶液中反应进行的。

16.一种用于化学改性如权利要求6至12中任一项所定义的聚合物(P)的方法,该方法包括:将该衍生自化合物(AX)的重复单元的黄原酸酯部分,即具有下式的部分:

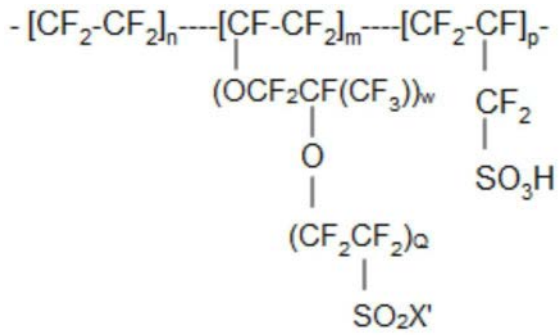


，

氧化成基团-$SO_3H$。

17.如权利要求16所述的方法，其中，该氧化是通过聚合物(P)与氧化剂、优选过氧化氢反应进行的。

18.一种具有式(VII)的聚合物($P^{ox}$)：



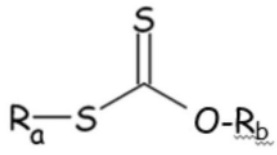
(VII)

其中：w是0或1，Q是在1与4之间的整数、优选1或2；X'是选自卤素、优选F、或是-$O^-M'^+$，其中$M'^+$是选自以下的阳离子：$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$，或其混合物，优选地$M'^+$是$H^+$；n和p彼此独立地是大于0的整数；m等于或大于0；m、n和p表示聚合物中每种单体的摩尔分数。

19.一种制品，其包含如权利要求6至12中任一项所述的聚合物(P)或如权利要求18所述的聚合物($P^{ox}$)。

20.如权利要求19所述的制品，其是用于电解池或燃料电池的膜。

21.具有式(I)的化合物(AX)在可控自由基聚合中作为链转移剂的用途：



(I)

其中$R_a$是(全)氟烯丙基并且$R_b$是直链或支链烷基。

# 制备官能化聚合物的方法

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求于2022年2月4日提交的欧洲专利申请号22155260.7的优先权,出于所有目的将该申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

## 技术领域

[0003] 本发明提供了包含氟烯丙基黄原酸酯(xanthate)基团的化合物。本发明还涉及一种用于制备这些化合物的方法以及所述化合物作为链转移剂或单体的用途。本发明还涉及包含衍生自包含氟烯丙基黄原酸酯基团的化合物的重复单元的聚合物,包括共聚物。

## 背景技术

[0004] 在某些情况下,提供包含官能团的聚合物是有益的。

[0005] 带有附接官能团的聚合物可以通过官能单体的聚合直接制备。通过受控聚合方法制备的低聚物和聚合物可以在沿着链的特定位置具有官能度和特定量的官能度。例如,官能单体可以沿着聚合物链周期性地放置,引发剂可以具有附接的官能度,或者提供受控聚合的基团可以被去除并用所希望的官能团替代。然而,存在几种官能单体不可以通过聚合方法直接共聚。此外,使用选定的聚合方法,具有所希望的官能度的单体可能不会以所希望的方式共聚。

[0006] 例如,引入带有-$CF_2SO_3H$和-$CF_2SH$侧链官能团的单体是非常困难的。

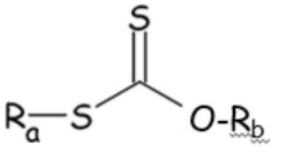
[0007] 在燃料电池和电解应用领域中获得具有带有-$CF_2SO_3H$基团的超短侧链的聚合物将产生比当前技术更高的电化学性能和更好的机械特性的系统,如膜。

[0008] 本申请人已经发现了一种新型单体,更具体地是一种包含氟烯丙基黄原酸酯的单体,其可用于合成带有侧官能度的聚合物,所述侧官能度可以适当地在后聚合方法中转化成几个官能团。所得到的聚合物可以适应不同的应用。

[0009] 烷基黄原酸酯是具有通式ROC(=S)SR'的化合物。它们广泛用于工程领域(如浮选)并在受控自由基聚合中作为链转移剂,并且它们通常通过黄原酸酯与氯代烷基化合物的取代反应来制备。

## 发明内容

[0010] 因此,本发明的第一目的是一种符合式(I)的化合物(AX):

[0011] 

(I)

[0012] 其中$R_a$是(全)氟烯丙基并且$R_b$是直链或支链烷基。$R_b$是$C_1$-$C_{12}$直链或支链烷基、典型地是$C_1$-$C_8$直链或支链烷基、优选地是$C_1$-$C_6$直链或支链烷基。

[0013] 本发明还涉及用于制备根据第一目的的化合物(AX)的方法。

[0014] 本发明的另一个目的是一种聚合物(P),其包含衍生自如以上所定义的具有式(I)

的化合物(AX)的重复单元。

[0015] 本发明还涉及一种用于制备包含衍生自如以上所定义的具有式(I)的化合物(AX)的重复单元的聚合物(P)。

[0016] 聚合物(P)可以适当地进行化学转化,以便将衍生自化合物(AX)的重复单元中存在的-S(=S)$OR_b$基团转化成不同的官能团,从而提供进一步官能化的聚合物。

[0017] 在另一个目的中,本发明涉及如以上所定义的具有式(I)的化合物(AX)在受控自由基聚合中作为链转移剂的用途。

## 具体实施方式

[0018] 在本申请中:

[0019] -即使是关于具体实施例描述的任何描述可适用于本披露的其他实施例并且可与其互换;

[0020] -当将要素或组分说成是包含在和/或选自所列举要素或组分的清单中时,应理解的是本文明确考虑到的相关实施例中,该要素或组分还可以是这些列举出的独立要素或组分中的任何一种,或者还可以选自由所明确列举出的要素或组分中的任何两种或更多种组成的组;在要素或组分的清单中列举的任何要素或组分都可以从这个清单中省去;

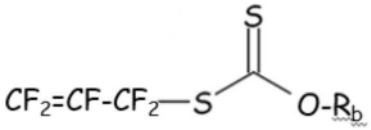
[0021] -本文通过端点对数值范围的任何列举都包括在所列举范围内包含的所有数字以及该范围的端点和等效物;

[0022] -在标识式或式的部分的符号或数字之前和之后的圆括号"(…)"的使用具有仅仅相对于该文本的剩余部分更好区分该符号或数字的目的;因此,所述圆括号还可以被省略。

[0023] 出于本发明的目的,术语"(全)氟烯丙基"旨在表示任何部分或完全氟化的烯丙基,即其中烃烯丙基结构的所有或仅一部分氢原子被附接至不饱和和/或饱和碳上的氟原子替代。当烯丙基被完全氟化时,使用术语全氟化。

[0024] $R_a$优选地是全氟烯丙基。

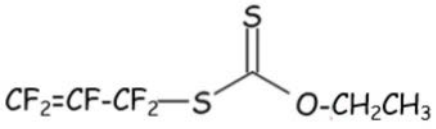
[0025] 本发明的化合物(AX)优选地符合式(II),其中$R_b$是如以上所定义的:

[0026] 

(II)。

[0027] $R_b$的非限制性实例值得注意地包括:乙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基和异戊基。

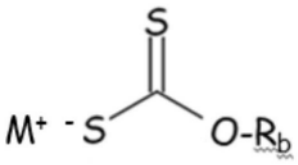
[0028] 特别优选的是具有式(III)的化合物(AX):

[0029] 

(III), 下文称为"FAX"。

[0030] 本发明的化合物(AX)可以通过包括以下步骤a)和b)的方法制备:

[0031] a)提供具有式(IV)的黄原酸盐:

[0032] 

(IV)

[0033] 其中$R_b$是如以上所定义的并且$M^+$是单价阳离子；

[0034] b)使步骤a)中提供的该黄原酸盐与具有式(V)的(全)氟烯丙基氟代硫酸酯反应：

[0035] $R_a$-$OSO_2X$(V)

[0036] 其中$R_a$是(全)氟烯丙基并且X是卤素原子。

[0037] 在式(IV)中,$M^+$优选地选自碱金属阳离子,更优选地$M^+$选自$Na^+$、$K^+$、$Cs^+$和$Li^+$,甚至更优选地$M^+$是$K^+$。

[0038] 在(全)氟烯丙基氟代硫酸酯之中,特别优选的是具有式$CF_2$=$CFCF_2OSO_2F$的全氟烯丙基氟硫酸酯(下文称为“FAFS”)。

[0039] 在步骤b)中,反应优选地在室温下进行。

[0040] 步骤b)中的反应典型地在溶剂的存在下进行。步骤b)中的反应的合适的溶剂是极性非质子溶剂,值得注意地是二醇醚、醚、腈。优选地溶剂是乙腈。

[0041] 步骤b)中的反应时间合适地包括在1与5小时之间。

[0042] 在步骤b)结束时,将固体$FSO_3M$副产物从反应混合物中滤出,并在蒸发溶剂后以粉末的形式回收化合物(AX)。

[0043] 本发明的化合物(AX)可用于制备聚合物。有利地,衍生自化合物(AX)的重复单元可以作为其他保护性和/或反应性官能度如-$CF_2SO_3H$和-$CF_2SH$的前体。

[0044] 因此,本发明的另一个目的是一种聚合物(P),其包含衍生自化合物(AX)的重复单元。

[0045] 聚合物(P)可以是均聚物。即,聚合物(P)可以由衍生自化合物(AX)的重复单元组成。

[0046] 可替代地,聚合物(P)可以是共聚物,其包含衍生自化合物(AX)的重复单元和衍生自一种或多种烯键式不饱和单体的重复单元。

[0047] 本发明的聚合物(P)优选地是共聚物。

[0048] 更优选地,聚合物(P)是共聚物,其包含衍生自如以上所定义的化合物(AX)的重复单元和衍生自至少一种氟单体[氟单体(FM)]的重复单元。表述“氟单体”是根据其通常含义在此使用的,即,用于指示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体。

[0049] 在本发明的优选的实施例中,聚合物(P)包含相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计85％至5％的衍生自化合物(AX)的重复单元和相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计15％至95％的衍生自至少一种氟单体(FM)的重复单元。

[0050] 聚合物(P)可以包含相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计至少5％、至少10％、至少15％、至少20％、至少25％、至少35％、至少45％、至少50％、甚至至少60％、至少70％的化合物(AX)。聚合物(P)可以包含相对于聚合物(P)的重复单元的总摩尔按摩尔计小于80％、小于75％、小于65％并且甚至小于50％、小于45％、小于30％的化合物(AX)。聚合物(P)中重复单元的剩余部分衍生自一种或多种氟单体(FM)。

[0051] 氟单体(FM)通常选自由以下组成的组:

[0052] -$C_2$-$C_8$全氟烯烃,如四氟乙烯、六氟丙烯;

[0053] -$C_2$-$C_8$含氢的氟烯烃,如氟乙烯、1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、五氟丙烯、和六氟异丁烯;

[0054] -符合式$CH_2$=CH-$R_{f0}$的(全)氟烷基乙烯,其中$R_{f0}$是$C_1$-$C_6$(全)氟烷基或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_6$(全)氟氧烷基;

[0055] -氯-和/或溴-和/或碘-$C_2$-$C_6$氟烯烃,像氯三氟乙烯;

[0056] -符合式$CF_2$=CF$OR_{f1}$的氟烷基乙烯基醚,其中$R_{f1}$是$C_1$-$C_6$氟-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$;

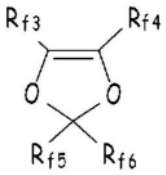
[0057] -符合式$CH_2$=CF$OR_{f1}$的氢氟烷基乙烯基醚,其中$R_{f1}$是$C_1$-$C_6$氟-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$;

[0058] -符合式$CF_2$=CF$OX_0$的氟-氧烷基乙烯基醚,其中$X_0$是$C_1$-$C_{12}$氧烷基,或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_{12}$(全)氟氧烷基,像全氟-2-丙氧基-丙基;

[0059] -符合式$CF_2$=CF$OCF_2OR_{f2}$的氟烷基-甲氧基-乙烯基醚,其中$R_{f2}$是$C_1$-$C_6$氟-或全氟烷基,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$,或具有一个或多个醚基的$C_1$-$C_6$(全)氟氧烷基,像-$C_2F_5$-O-$CF_3$;

[0060] -符合式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚,其中$Y_0$是$C_1$-$C_{12}$烷基或(全)氟烷基,或$C_1$-$C_{12}$氧烷基或$C_1$-$C_{12}$(全)氟氧烷基,所述$Y_0$基团包含呈其酸、酰基卤或盐形式的羧酸或磺酸基团;

[0061] -具有下式的氟间二氧杂环戊烯:

[0062] 


[0063] 其中每个$R_{f3}$、$R_{f4}$、$R_{f5}$、$R_{f6}$,彼此相同或不同,独立地是氟原子、$C_1$-$C_6$氟-或全(卤)氟烷基,任选地包含一个或多个氧原子,例如-$CF_3$、-$C_2F_5$、-$C_3F_7$、-$OCF_3$、-$OCF_2CF_2OCF_3$。

[0064] 聚合物(P)可以包含衍生自至少一种不同于氟单体(FM)的另外的单体的重复单元,即,不含氟的单体,另外通常称为氢化单体[单体(HM)]。氢化单体(HM)的实例值得注意地是$C_2$-$C_8$非氟化烯烃,特别地是$C_2$-$C_8$非氟化α-烯烃,包括乙烯、丙烯、1-丁烯;二烯单体;苯乙烯单体。单体(HM)优选地选自$C_2$-$C_8$α-烯烃。

[0065] 在本发明的一个优选的实施例中,聚合物(P)是共聚物,其包含衍生自如以上所定义的化合物(AX)的重复单元、衍生自至少一种$C_2$-$C_8$全氟烯烃的重复单元以及衍生自如以上所定义的至少一种具有式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚的重复单元。

[0066] $C_2$-$C_8$全氟烯烃优选地是四氟乙烯。具有式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚优选地选自氟-烷基乙烯基醚,其中$Y_0$是$C_1$-$C_{12}$(全)氟氧烷基,其包含呈其酸、酰基卤或盐形式的磺酸基团。

[0067] 具有式$CF_2$=CF$OY_0$的官能氟-烷基乙烯基醚优选地选自由以下组成的组:

[0068] (j)具有下式的磺酰卤氟乙烯基醚:$CF_2$=CF-O-$(CF_2)_{m'}SO_2X'$,其中m'是在1与10之间的整数、优选地在1与6之间、更优选地在2与4之间、甚至更优选地m'等于2;并且X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、或是-O-$M'^+$,其中$M'^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或

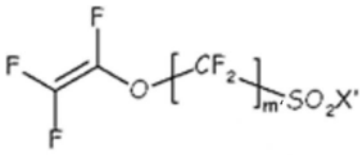
其混合物,优选地M'$^+$是$H^+$;以及

[0069] (jj)具有下式的磺酰氟氟烷氧基乙烯基醚:

[0070] $CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X'$

[0071] 其中X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、或是-O-M'$^+$,其中M'$^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地M'$^+$是$H^+$;并且其中,w是在0与2之间的整数,$R_{F1}$和$R_{F2}$,彼此相同或不同,独立地是F、Cl或任选地被一个或多个醚氧取代的$C_1$-$C_{10}$氟烷基,y是在0与6之间的整数;优选地w是1,$R_{F1}$是$-CF_3$,y是1并且$R_{F2}$是F。

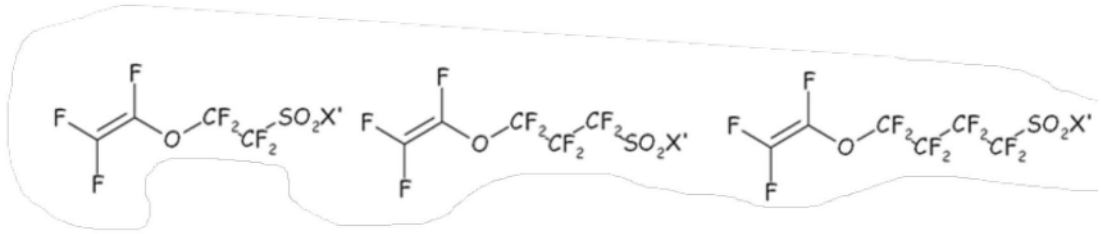
[0072] 还更优选地,至少一种官能氟-烷基乙烯基醚是具有式(FM1)的磺化全氟乙烯基醚:

[0073] 

(FM1)

[0074] 其中m'是在1与10之间的整数、优选地在1与6之间、更优选地在2与4之间,并且X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、$-O^-M'^+$,其中M'$^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地M'$^+$是$H^+$。

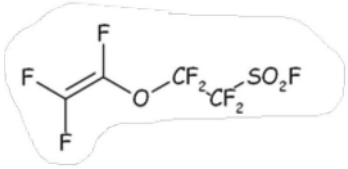
[0075] 有利地,具有式(FM1)的磺化全氟乙烯基醚选自由具有式(FM1-A)、(FM1-B)和(FM1-C)的化合物组成的组:

[0076] 

(FM1-A) (FM1-B) (FM1-C)

[0077] 其中X'具有如以上所定义的相同含义。

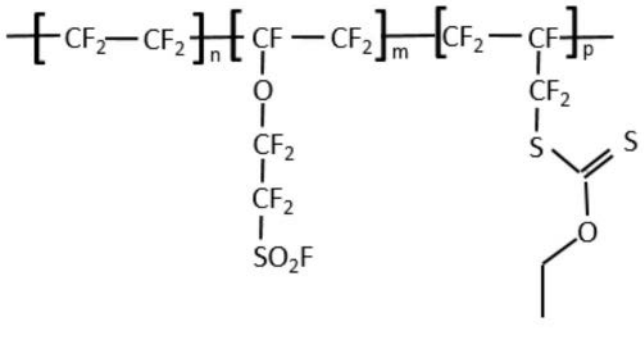
[0078] 磺化全氟乙烯基醚优选地是具有式(FM1-D)的全氟-5-磺酰氟-3-氧杂-1-戊烯(下文称为"VEFS"):

[0079] 

(FM1-D)

[0080] 其可以是呈其如上所示的$-SO_2F$形式,或者其可以是呈其$-SO_3X$形式,其中X是H或碱金属或$NH^{4+}$。

[0081] 有利地,聚合物(P)是具有式(VI)的共聚物:

[0082] 

(VI)

[0083] 其中n、m和p彼此独立地是大于0的整数,一起表示聚合物(P)中每种单体的摩尔分数。典型地,n是在0.50与0.75之间,m是在0.10与0.30之间,并且p是在0.05与0.40之间。

[0084] 在上述共聚物的符号中,n、m和p单元可以以任何顺序出现:式(VI)仅仅旨在定义单体单元的相对比例,并不是共聚物中的确切顺序(其是随机的)。类似地,式(VI)中尾接尾方式中重复单元的取向仅是指示性的,并不旨在限制聚合物的结构。具有式(VI)的聚合物(P)中的重复单元可以是头接头、尾接尾或头接尾排列。

[0085] 在本发明的优选的实施例中,聚合物(P)包含:

[0086] -按摩尔计5%至25%、10%至20%的衍生自化合物(AX)的重复单元,

[0087] -按摩尔计45%至85%、60%至70%的衍生自四氟乙烯的重复单元,以及

[0088] -按摩尔计10%至30%、15%至25%的衍生自具有式(FM1-D)的官能氟-烷基乙烯基醚的重复单元,

[0089] 摩尔量是指聚合物(P)的重复单元的总摩尔。

[0090] 聚合物(P)可以通过包括在至少一种自由基引发剂和任选的至少一种表面活性剂的存在下对单体混合物(MM)进行聚合的方法来制备,该单体混合物包含:

[0091] (i)至少一种如以上所定义的化合物(AX);

[0092] (ii)至少一种如以上所定义的氟单体(FM)。

[0093] 聚合可以在水性乳液中进行。

[0094] 单体混合物(MM)可以任选地包含:(iii)至少一种不同于氟单体(FM)的单体,即,如以上所定义的单体(HM)。

[0095] 包含化合物(AX)、一种或多于一种氟单体(FM)和任选的单体(HM)的单体混合物(MM)通常用于制备本发明的聚合物(P)。

[0096] 本发明方法中使用的聚合引发剂是有机或无机的。作为有机引发剂,可以提及例如过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)或二叔丁基过氧化物(DTBP)。优选使用自由基无机引发剂,例如像过硫酸铵和/或过硫酸钾和/或过硫酸钠,任选地与亚铁盐、铜盐或银盐组合。引发剂进料程序可以在聚合开始时以连续的方式或一次性添加。

[0097] 可以任选地使用表面活性剂。表面活性剂可以是氟化或非氟化的表面活性剂。

[0098] 在氟化的表面活性剂之中,可以提及包含至少一个(全)氟聚氧亚烷基链和至少一个选自羧酸、膦酸和磺酸基的官能端基的官能(全)氟聚醚化合物,以及环状氟化合物,如WO 2010/00392中描述的那些。

[0099] 在典型的聚合方法中,在聚合温度下,含有水、任选的表面活性剂和单体(i)、(ii)和任选的(iii)的混合物的形成置于反应容器中;通过添加自由基引发剂开始聚合反应。在

乳液聚合方法中,混合物中通常存在表面活性剂,从而形成乳液。

[0100] 聚合反应通常在25℃-130℃的范围内的温度下进行。聚合典型地在大气压或在例如从2巴最高达60巴的压力下进行。

[0101] 优选地,聚合反应通常在40℃-70℃、优选50℃-60℃的范围内的温度下,在高达20巴、优选高于5巴的压力下进行。

[0102] 在该方法结束时,获得包含分散在水性液相中的聚合物的聚合胶乳或悬浮液。聚合物(P)可以使用众所周知的技术(如冻融凝聚法),或者通过或添加电解质(如硫酸铝或硝酸)从所述聚合胶乳中回收。

[0103] 在分离呈粉末形式的聚合物(P)之前,可以对这种凝结物进行另外的处理,如纯化胶乳或悬浮液、洗涤污染物、干燥等。

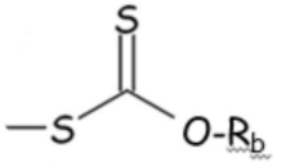
[0104] 有利地,本发明的聚合物(P)优选地通过包括对单体混合物(MM)进行聚合的方法获得,该单体混合物包含如以上所定义的具有式(III)的化合物(AX)、四氟乙烯和具有式(FM1-D)的氟单体(FM)。由此获得如以上所定义的具有式(VI)的聚合物(P)。

[0105] 根据本发明的聚合物(P)可以经受化学转化。

[0106] 有利地,衍生自化合物(AX)的重复单元中存在的-S(=S)$OR_b$基团可以转化成不同的官能团。

[0107] 在另一方面,本发明因此提供了一种用于将衍生自聚合物(P)的化合物(AX)的重复单元化学转化成不同官能团的方法。

[0108] 根据本发明的第一实施例,该方法包括将衍生自化合物(AX)的重复单元的黄原酸酯部分,即具有下式的部分

[0109] 

,

[0110] 化学水解成基团-SH。

[0111] 将黄原酸酯部分化学水解成巯基-SH可以适当地在酸性或碱性水溶液的存在下进行。因此,该方法包括使聚合物(P)与酸或碱在水溶液中反应。

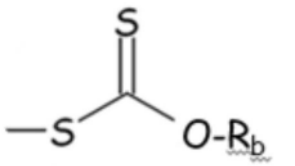
[0112] 合适的酸性水溶液值得注意地是包含HCl、HBr或$H_3PO_4$的溶液。

[0113] 合适的碱性水溶液值得注意地是包含NaOH或KOH的溶液。

[0114] 该反应通常是在25℃-100℃的范围内的温度下进行的。

[0115] 将-S(=S)$OR_b$基团转化成-SH基团可以通过分析技术(如红外光谱)观察到。

[0116] 根据本发明的另一个实施例,应用于聚合物(P)的化学转化的方法由以下表示:将衍生自化合物(AX)的重复单元的黄原酸酯部分,即具有下式的部分

[0117] 

,

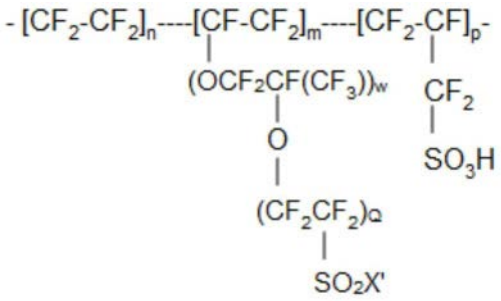
[0118] 通过化学氧化转化成基团-$SO_3H$。

[0119] 将黄原酸酯部分化学氧化成磺酸基团-$SO_3H$可以适当地在氧化剂如过氧化氢的存在下进行。因此,该方法包括聚合物(P)与氧化剂、优选过氧化氢的反应。

[0120] 该反应通常是在25℃-100℃的范围内的温度下进行的。

[0121] 将-S(=S)$OR_b$基团转化成-$SO_3H$基团可以通过分析技术(如红外光谱)观察到。

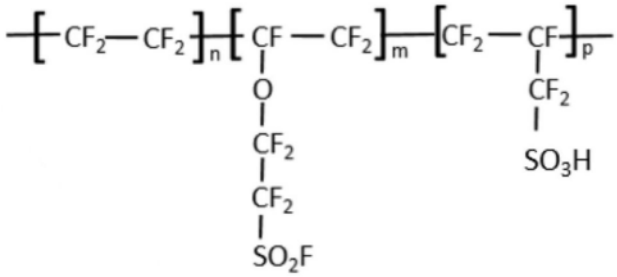
[0122] 因此,本发明的另一个目的是一种具有式(VII)的聚合物($P^{ox}$):

[0123] 

(VII)

[0124] 其中:w是0或1,Q是在1与4之间的整数、优选1或2;X'是选自卤素(Cl、F、Br、I),优选F、或是-O-$M'^+$,其中$M'^+$是选自以下的阳离子:$H^+$、$NH_4^+$、$K^+$、$Li^+$、$Na^+$,或其混合物,优选地$M'^+$是$H^+$;n和p彼此独立地是大于0的整数;m等于或大于0;m、n和p表示聚合物中每种单体的摩尔分数。典型地,n是在0.50与0.75之间,m是在0与0.30之间,并且p是在0.05与0.50之间。在式(VII)中,n可以是在0.60与0.70之间,m在0.10与0.30之间,并且p在0.10与0.20之间。

[0125] 在本发明的特别优选的实施例中,如以上所定义的具有式(VI)的聚合物(P)通过用过氧化氢化学氧化进行后处理,以提供经后处理的具有式(VIII)的聚合物($P^{ox}$):

[0126] 

(VIII)

[0127] 其中n、m和p彼此独立地是大于0的整数,表示聚合物中每种单体的摩尔分数。典型地,n是在0.50与0.65之间,m是在0.10与0.30之间,并且p是在0.05与0.40之间。在式(VIII)中,n可以是在0.60与0.70之间,m在0.10与0.30之间,并且p在0.10与0.20之间。

[0128] 在上述共聚物的符号中,n、m和p单元可以以任何顺序出现:式(VII)和(VIII)仅仅旨在定义单体单元的相对比例,并不是共聚物中的确切顺序(其是随机的)。类似地,式(VII)和(VIII)中尾接尾方式中重复单元的取向仅是指示性的,并不旨在限制聚合物的结构。具有式(VII)或(VIII)的聚合物中的重复单元可以是头接头、尾接尾或头接尾排列。

[0129] 从本发明方法获得的聚合物($P^{ox}$)(如具有式(VII)或(VIII)的那些)是离子导电聚合物或其前体。它们特别适合用于电化学应用。具有式(VII)或(VIII)的聚合物可以用于制备用于燃料电池的膜、用于电化学应用(例如像氯-苏打电池、锂电池)的膜。它们另外可以在电渗析应用和反应器中用作膜,其中由聚合物制成的膜用作超酸催化剂。

[0130] 由于磺酸全氟离子导电聚合物在苛刻的环境中的化学稳定性和在大范围湿度条件中的良好质子传导性的结合,其今天被认为是用于燃料电池(主要是用于运输的低温燃

料电池)和电解槽(从可再生资源生产所谓的绿色氢气)的材料基准。可商购的全氟离子导电聚合物是四氟乙烯和带有-$SO_3H$基团的不同长度的乙烯基醚的共聚物。目前市场上可获得的具有最短侧链(两个-$CF_2$-基团)的离子导电聚合物是来自索尔维公司(Solvay)的Aquivion®离子导电聚合物,而具有最长侧链的离子导电聚合物是来自科慕公司(Chemours)的Nafion®。获取具有更短侧链的离子导电聚合物将对提高电化学性能和机械强度具有很大影响。

[0131] 因此,本发明提供了全氟离子导电聚合物,其具有仅含有一个-$CF_2$-基团的侧链。聚合物(P)(其中-S(=S)$OR_b$基团已经被氧化成-$SO_3H$基团,其包括具有式(VII)或(VIII)的聚合物),有利地被赋予比市场上可获得的全氟离子导电聚合物更高的质子传导性、更高的结晶度和更高的机械强度。

[0132] 因此,本发明的另一个目的是一种制品,其包含聚合物(P)或聚合物($P^{ox}$)。该制品可以是呈膜,如离子导电膜的形式。包含聚合物(P)或有利地包含聚合物($P^{ox}$)的离子导电膜可能用于电解应用或燃料电池应用。

[0133] 在本发明的另一方面,提供了如以上所定义的具有式(I)的化合物(AX)在受控自由基聚合中作为链转移剂的用途。

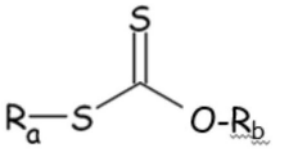
[0134] 在受控自由基聚合技术之中,可以提及可逆加成-断裂链转移(RAFT)和经由黄原酸酯化合物的相互交换的大分子设计(MADIX)。

[0135] RAFT/MADIX试剂在自由基聚合中能够充当可逆的链转移剂,由此引发可逆-加成断裂转移反应以在增长自由基(即,生长的聚合物链)与能够再次变得活性的所谓的休眠物质(含有链转移剂片段)之间产生平衡。

[0136] 本申请人已经出人意料地发现,化合物(AX)可以适当地用作乳液聚合氟化单体中的RAFT/MADIX试剂,以控制聚合物的微观结构。

[0137] 因此,在另一方面,本发明提供了一种用于乳液聚合至少一种氟单体的方法,所述方法包括:

[0138] (i)提供至少一种包含单体混合物和任选的至少一种表面活性剂的水性乳液,该单体混合物包含至少一种氟单体[单体(F)]和至少一种具有式(I)的化合物(AX):

[0139]  (I)

[0140] 其中$R_a$是(全)氟烯丙基基团,$R_b$是直链或支链烷基基团;

[0141] (ii)添加至少一种自由基引发剂引发所述水性乳液中的所述单体混合物的聚合;

[0142] (iii)通过添加附加量的所述至少一种单体(F)和/或所述化合物(AX)继续该聚合,直到转化目标量的所述单体混合物,以及

[0143] (iv)终止该聚合并且回收氟聚合物[聚合物(F)]的胶乳。

[0144] 表述“氟单体”是根据其通常含义在此使用的,即,用于指示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体。

[0145] 氟单体(F)值得注意地可以是如以上所定义的氟单体(FM)。

[0146] 本发明的方法适合于制备各种各样的氟聚合物,包括值得注意地非可熔融加工的

四氟乙烯聚合物(包括PTFE均聚物以及其包含低量的全氟化共聚单体的共聚物)、热塑性氟聚合物(例如,偏二氟乙烯均聚物和其塑性共聚物,乙烯与三氟氯乙烯的共聚物,四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚的热塑性共聚物,四氟乙烯和六氟丙烯的热塑性共聚物)、以及氟弹性体。

[0147] 现在将参考以下实例对本发明进行描述,其目的仅仅是说明性的而且并非旨在限制本发明的范围。

[0148] 实验部分

[0149] 实例1:FAX合成

[0150] 在氮气下,向配备有温度计、冷凝器和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中装入109.20g的$CF_2=CFCF_2OSO_2F$(FAFS)。然后,在室温下,在25分钟内逐滴添加溶解在1482ml的乙腈中的70.57g的乙基黄原酸钾。搅拌两小时后反应完成,并且沉淀出白色固体($FSO_3K$)。将白色固体过滤,并将所得澄清溶液用蒸馏水(与有机相1:1体积比)洗涤三次。将有机相分离并在真空下蒸馏,获得82.73g的纯的$CF_2=CFCF_2S(C=S)OCH_2CH_3$(FAX)。

[0151] 丙酮中的$^{19}F$ NMR(HFMX参照):-82ppm(m;2F;$-SC\underline{F}_2CF=CF_2$);-93.5ppm(m;1F;cis-$SCF_2CF=C\underline{F}_2$);-105ppm(m;1F;trans-$SCF_2CF=C\underline{F}_2$);-184ppm(m;1F;$-SCF_2C\underline{F}=CF_2$)。丙酮中的$^1H$ NMR(TMS参照):+4.8ppm(q;2H;$-OC\underline{H}_2CH_3$);+1.5ppm(m;3H;$-OCH_2C\underline{H}_3$)。

[0152] 实例2:TFE+VEFS+FAX的聚合

[0153] 将去离子水(1.8L)、VEFS(212g)和Fluorolink 7800的水溶液(540g,5wt%)装入5L的反应器中,并然后用7.5巴的TFE加压,并在搅拌下将系统加热至50℃。反应在进料过硫酸钾的溶液(浓度10.5g/L,200mL)之后发生。每10% TFE的转化率,进料45g的VEFS和50g的VEFS(90wt%)和FAX(10wt%)的溶液。当添加4.95g的FAX和257g的VEFS时,停止反应,冷却并通过除去TFE降低压力。将如此获得的聚合物胶乳冻融,并将聚合物作为淡黄色粉末回收。

[0154] FT-IR:970cm-1(C-F和C-O-C的组合对称拉伸);1150cm-1(C-O-C的组合不对称拉伸和C-F键的拉伸振动);1020$cm^{-1}$(C=S拉伸);1220$cm^{-1}$($CF_2$的对称和不对称拉伸);1470cm-1(S-F键运动);2365$cm^{-1}$(C-F谐频/组频谱带);2705$cm^{-1}$(S-F谐频)。

[0155] 实例3(对比):TFE+VEFS的聚合

[0156] 将去离子水(1.8L)、VEFS(212g)和Fluorolink 7800的水溶液(540g,5wt%)装入5L的反应器中,并然后用7.5巴的TFE加压,并在搅拌下将系统加热至50℃。反应在进料过硫酸钾的溶液(浓度10.5g/L,200mL)之后发生。每10% TFE的转化率,进料45g的VEFS。当添加707g的VEFS时,停止反应,冷却并通过除去TFE降低压力。将如此获得的聚合物胶乳冻融,并将聚合物作为白色粉末回收。在室温下并在搅拌下将粉末用脱矿质水(1L)洗涤四次,并然后在通风烘箱中在80℃下干燥过夜。

[0157] FT-IR:970cm-1(C-F和C-O-C的组合对称拉伸);1150$cm^{-1}$(C-O-C的组合不对称拉伸和C-F键的拉伸振动);1220$cm^{-1}$($CF_2$的对称和不对称拉伸);1470$cm^{-1}$(S-F键运动);2365$cm^{-1}$(C-F谐频/组频谱带);2705$cm^{-1}$(S-F谐频)。

[0158] 实例4:黄原酸酯基团向-$SO_3H$基团的转化

[0159] 将来自实例2的聚合物用脱矿质水(每次1L)和乙酸乙酯(0.5L)洗涤四次。洗涤在搅拌下并在室温下进行。然后将粉末在通风烘箱中在80℃下干燥过夜。在pH约为4的$H_2O_2$

(15％,200mL)和$H_2SO_4$(0.5M,2mL)的溶液中,将聚合物在45℃下搅拌8h。在室温下并在搅拌下将如此获得的粉末用蒸馏水洗涤四次(每次1L),并且最后在通风烘箱中在80℃下干燥过夜。

[0160] FT-IR:515cm-1($CF_2$-$SO_3$的C-S变形);634cm-1($SO_3H$的S-OH变形);970cm-1(C-F和C-O-C的组合对称拉伸);1057cm-1($SO_3$的对称拉伸);1154cm-1(C-O-C和$SO_3$的组合不对称拉伸和C-F键的拉伸振动);1220cm-1($CF_2$的对称和不对称拉伸);1300cm-1($SO_3$的对称和不对称拉伸);1470cm-1(S-F键运动);2365cm-1(C-F谐频/组频谱带);2705cm-1(S-F谐频)。

[0161] 实例5(对比):-$SO_2F$基团向-$SO_3H$基团的转化

[0162] 在80℃下在搅拌下,将来自对比实例3的聚合物用NaOH在脱矿质水中的溶液(20wt％,1L)处理。8h后,将粉末在搅拌下并在室温下用脱矿质水(每次1L)洗涤四次,并然后在室温下并在搅拌下用$HNO_3$在蒸馏水中的溶液(20wt％,每次1L)处理两次。在室温下将粉末在搅拌下用蒸馏水(4×1L)洗涤,并然后在通风烘箱(80℃,过夜)中干燥。

[0163] FT-IR:515$cm^{-1}$($CF_2$-$SO_3$的C-S变形);634$cm^{-1}$($SO_3H$的S-OH变形);970$cm^{-1}$(C-F和C-O-C的组合对称拉伸);1057$cm^{-1}$($SO_3$的对称拉伸);1154$cm^{-1}$(C-O-C和$SO_3$的组合不对称拉伸和C-F键的拉伸振动);1220$cm^{-1}$($CF_2$的对称和不对称拉伸);1300$cm^{-1}$($SO_3$的对称和不对称拉伸)。