



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101573315 B

(45) 授权公告日 2013.05.29

(21) 申请号 200780048750.4

*C08F 2/38* (2006.01)

(22) 申请日 2007.12.27

*C08F 220/24* (2006.01)

(30) 优先权数据

60/882,798 2006.12.29 US

60/882,810 2006.12.29 US

(56) 对比文件

GB 1415245 A, 1975.11.06, 全文.

US 3016407 A, 1962.01.09, 全文.

US 3514487 A, 1970.05.26, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.06.29

审查员 富佳玉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/088903 2007.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W02008/083199 EN 2008.07.10

(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 乔治·G·I·莫尔 杨宇

理查德·M·弗林

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

*C07C 17/281* (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

长链聚亚甲基卤调聚物

(57) 摘要

一种组合物,包含乙烯与至少一种氟烷基卤或全氟烷基卤的调聚物的分布,所述调聚物包含至少一个聚亚甲基链段  $-(CH_2)_n-$  和至少一个卤甲基  $(-CXH_2)$ ,以及任选地包含至少一个非氟杂原子,所述卤素选自碘和溴;其中所述分布的所述聚亚甲基链段之亚甲基部分与所述卤甲基的数均比为至少约 15。

1. 一种组合物,包含乙烯与至少一种氟烷基卤或全氟烷基卤的调聚物的分布,所述调聚物包含至少一个聚亚甲基链段  $-(CH_2)_n-$  和至少一个卤甲基  $(-CXH_2)$ ,以及任选地包含至少一个非氟杂原子,所述卤素选自碘和溴;其中所述分布的所述聚亚甲基链段之亚甲基部分与所述卤甲基的数均比为至少 15。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述卤素是碘。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述卤素是溴。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述数均比为至少 20。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述杂原子选自碘、溴、氮、氧和硫。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述分布选自由以下通式表示的一类产物调聚物分布:



其中每个 R 独立地为氢、氟或任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分的 1 至 25 个碳原子的烷基、氟烷基或全氟烷基,条件是两个所述 R 基团任选地键合在一起,形成具有 5 至 7 个环碳原子的脂环,另外的条件是,至少一个所述 R 基团包含氟;X 是碘或溴;n 是至少为 15 的数均值。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中所述杂原子选自碘、溴、氮、氧和硫。

8. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中至少一个所述 R 基团是氢或氟。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟;一个所述 R 基团是氢、氟或 1 至 10 个碳原子的全氟烷基;一个所述 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的 1 至 10 个碳原子的烷基、氟烷基或全氟烷基。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟;一个所述 R 基团是氢、氟、全氟异丙基或全氟甲基;一个所述 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的 1 至 10 个碳原子的氟烷基或全氟烷基。

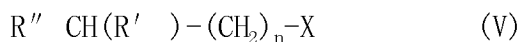
11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中两个所述 R 基团是氢或氟;一个所述 R 基团是 1 至 10 个碳原子的氟烷基或全氟烷基,任选地包含至少一个非卤素杂原子。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中为氢或氟的所述两个 R 基团是相同的。

13. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟;一个所述 R 基团是全氟甲基;一个所述 R 基团是 1 至 10 个碳原子的氟烷基或全氟烷基,任选地包含至少一个非卤素杂原子。

14. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中所述 n 是至少为 20 的数均值。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述分布选自由以下通式表示的一类产物调聚物分布:

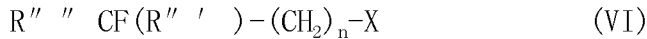


其中 R'' 是氟或任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分的 1 至 25 个碳原子的氟烷基或全氟烷基;R' 是氢、氟或任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分的 1 至 25 个碳原子的氟烷基或全氟烷基;X 是碘或溴;条件是 R'' 和 R' 任选地键合在一起,形成具有 5 至 7 个环碳原子的脂环;n 是至少为 15 的数均值。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物,其中所述 n 是至少为 20 的数均值。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述分布选自由以下通式表示的一类产物调

聚物分布：



其中 R'''' 是 1 至 25 个碳原子的全氟烷基,任选地包含至少一个脂环部分和 / 或至少一个非氟的卤素原子 ;R''' 是氟或 1 至 25 个碳原子的全氟烷基 ;X 是碘或溴 ;条件是 R'''' 和 R''' 的至少一个包含至少一个非卤素杂原子,另外的条件是 R'''' 和 R''' 任选地键合在一起,形成具有 5 至 7 个环碳原子的脂环 ;n 是至少为 15 的数均值。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物,其中所述 n 是至少为 20 的数均值。

19. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述分布选自 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、CF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>5</sub>CF(CF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、FSO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、CH<sub>3</sub>OC(O)CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、FOC(O)CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、SF<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、CF<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I、以及它们的混合物,其中 n 是至少约 15 的数均值。

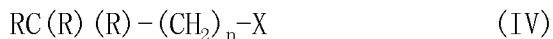
20. 根据权利要求 19 所述的组合物,其中所述 n 是数均值 18、20、25、26、或 45。

21. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述卤素被有机官能部分 Z 置换,Z 选自含羰基、含硫、含烯基、含氮和含氧部分、以及它们的组合。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物,其中所述 Z 选自羟基、氨基、羧基、巯基、磺酸根和乙烯基部分、以及它们的组合。

23. 根据权利要求 21 所述的组合物,其中所述 Z 选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和氨基甲酸酯部分、以及它们的组合。

24. 一种组合物,包含乙烯与至少一种氟烷基卤或全氟烷基卤的调聚物的分布,所述分布自由以下通式表示的一类产物调聚物分布：



其中每个 R 独立地为氢、氟或任选地包含至少一个非氟杂原子的 1 至 6 个碳原子的烷基、氟烷基或全氟烷基,或者为包含至少一个氧原子的 1 至 25 个碳原子的全氟烷基,条件是至少一个所述 R 基团包含氟 ;X 是碘或溴 ;n 是至少为 15 的数均值。

25. 根据权利要求 24 所述的组合物,其中所述杂原子选自氮、氧和硫。

26. 根据权利要求 24 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟 ;一个所述 R 基团是氢、氟或 1 至 6 个碳原子的全氟烷基 ;一个所述 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的 1 至 6 个碳原子的烷基、氟烷基或全氟烷基。

27. 根据权利要求 26 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟 ;一个所述 R 基团是氢、氟、全氟异丙基或全氟甲基 ;一个所述 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的 1 至 6 个碳原子的氟烷基或全氟烷基。

28. 根据权利要求 27 所述的组合物,其中两个所述 R 基团均为氢或均为氟 ;一个所述 R 基团是 1 至 4 个碳原子的氟烷基或全氟烷基,任选地包含至少一个非卤素杂原子。

29. 根据权利要求 27 所述的组合物,其中一个所述 R 基团是氢或氟 ;一个所述 R 基团是全氟甲基 ;一个所述 R 基团是 1 至 4 个碳原子的氟烷基或全氟烷基,任选地包含至少一个非卤素杂原子。

30. 根据权利要求 24 所述的组合物,其中所述 n 是至少为 20 的数均值。

31. 一种由根据权利要求 23 所述的组合物制备的含氟聚合物。
32. 一种涂料组合物,包含根据权利要求 31 所述的含氟聚合物和液态载体。
33. 一种方法,包括将根据权利要求 32 所述的涂料组合物施加到至少一种基底的至少一个表面的至少一部分上。
34. 一种涂敷的制品,包括至少一个基底,所述基底在其至少一个表面的至少一部分上带有根据权利要求 32 所述的涂料组合物或根据权利要求 31 所述的含氟聚合物。

## 长链聚亚甲基卤调聚物

### [0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求享有 2006 年 12 月 29 日提交的美国临时申请 60/882,798 和 60/882,810 的优先权,特此以引用的方式并入上述申请的内容。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及乙烯与氟烷基卤或全氟烷基卤调聚物。

### 背景技术

[0004] 氟化聚合物通常包含重复单元,每个单元包括附接到氟烷基侧链上的主链部分。氟烷基侧链通常包括烃间隔基团和端全氟烷基尾部。稳定且惰性的全氟烷基尾部是疏水和疏油性的。

[0005] 可以使这种氟化聚合物与惰性载体混合,或将这种氟化聚合物溶于溶剂中并施加到亲水材料(例如,纸、布、金属、玻璃或陶瓷)上,从而对所述材料赋予斥水性和斥油性。聚合物的全氟烷基尾部部分可以在材料的固体/空气界面处组织或排列起来,从而生成低能量的表面。

[0006] 常规的氟烷基侧链通常化学式为  $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m-$ ,其中  $n$  通常为 6 至 12,  $m$  通常为 1 至 11。当将聚合物施加于基底材料时,调整间隔基团中的亚甲基部分( $-CH_2-$ )的数目以及  $C_nF_{2n+1}$  全氟烷基尾部中的碳原子数目可以导致聚合物侧链的组织或排列以及结晶样区域的形成。据假定,间隔基团中亚甲基部分数目的增加可以弥补  $n$  值的减少,而从环境残留的观点来看,这在现在被认为是所需的。

[0007] 然而,在常规氟化聚合物的合成当中,全氟烷基链长通常是侧链中已变成用以强化结晶区域形成(以及随之而来的赋予低表面能特性的能力)的惟一部分。这可能是由于在工业上缺乏适用的方法来制备不同聚亚甲基含量的侧链。

[0008] 已经通过不同的合成技术制备包含聚亚甲基部分的化合物,但每种都有其自身的优缺点。一种这样的方法为使用各种调聚剂进行乙烯的调聚。

[0009] 调聚定义为在聚合反应条件下使 YZ 分子(称为“调聚剂”)与不止一个的具有烯不饱和基团的可聚合化合物(称为“主链物”)的单元进行反应的过程,反应形成的产物叫做“调聚物”,具有化学式  $Y(A)_nZ$ ,其中  $(A)_n$  是由  $n$  个主链物分子的化学结合形成的二价基(单元 A 被称为“主链元(taxomon)”, $n$  是大于 1 的任意整数, Y 和 Z 是附接到端主链元的调聚剂片段),所述化学结合伴有新碳键的形成。调聚区别于互聚(更一般地称为共聚)之处在于,在调聚中,每个所得到的调聚物分子当中只结合了一个调聚剂分子,调聚物产品的平均分子量一般来说大大低于类似条件下形成的互聚物的平均分子量。

[0010] 乙烯调聚得到的是亚甲基部分数目不同的调聚物的混合物或分布。然而对于所选取的调聚剂和所采用的条件而言,乙烯调聚得到的调聚物通常只有有限的链长。特别是,工业上使用氟烷基卤或全氟烷基卤通常重点在结合仅一个分子的乙烯( $n = 1$ )。

## 发明内容

[0011] 因此,我们认识到需要亚甲基部分数目不同的侧链前体化合物(及其制备方法)。特别是,需要这样的侧链前体化合物,所述侧链前体化合物具有比存在于通过常规合成技术制备的侧链中的 1-11 亚甲基部分更多的该部分(对于排斥性应用,优选的是与端氟化基团组合)。

[0012] 简言之,一方面,本发明提供这样一种组合物,其包含乙烯与至少一种氟烷基卤或全氟烷基卤之调聚物的分布,所述调聚物包含至少一个聚亚甲基链段 $(-\text{CH}_2)_n-$ 和至少一个卤甲基 $(-\text{CXH}_2)$ ,且任选地包含至少一个非氟杂原子,所述卤素选自碘和溴;其中所述分布的聚亚甲基链段之亚甲基部分与卤甲基的数均比为至少约 15。优选的是,数均比为至少约 20。

[0013] 本文中使用的术语“数均比”表示由调聚物分布的数均分子量计算的平均比例。调聚物分布的数均分子量可以通过核磁共振波谱(NMR)、气相色谱(GC)或其它适当的技术(优选通过 NMR)进行确定。

[0014] 已经发现,氟烷基卤和全氟烷基卤调聚剂可用于制备乙烯的长链调聚物。调聚物可以包含超过 10 个的亚甲基部分,例如多达 30 个亚甲基部分或更多(例如,多达 50 个),这取决于例如所选取的反应物、反应物的比例以及反应条件。可以按一种分布的形式制备调聚物(即,不同链长化合物的混合物,这些不同链长化合物所结合的乙烯单元的数目不同),并且与常规的聚亚甲基调聚物分布不同,常规聚亚甲基调聚物分布的内亚甲基部分(例如,衍生自乙烯主链物的乙烯主链元的)与端卤甲基(例如,包含所选调聚剂的卤素原子)的数均比不大于约 7,而这里的调聚物分布可以显示出至少约 15(优选至少约 20)的数均比。

[0015] 至少一些实施例的调聚物分布可以用作氟烷基侧链前体,并且对许多应用来说,可以满足对存在比常规侧链中更多 1-11 亚甲基部分的侧链前体化合物的需求。这种实施例提供了可结晶聚亚甲基的经济性来源,因为它们的制备例如可以无需多步反应。此外,这种实施例的调聚物可以包含相对短的全氟烷基尾部部分,这与较长全氟烷基尾部部分相比可降低成本(并且更容易制备和处理),而且据信还可以提供相对低的生物体内积累。因此这种实施例可以是环保的,但仍然能够有效地对含氟化合物赋予排斥特性(例如,斥水性和斥油性),这显然是由于长聚亚甲基链段的上述补偿效应(这使得能利用较短的全氟烷基尾部部分)所致。

[0016] 本发明的氟烷基卤调聚物分布可以被转化成调聚物衍生物的分布,其中调聚物的卤素(碘或溴)被有机官能部分 Z 置换,Z 选自含羰基、含硫、含烯基、含氮及含氧的部分、以及它们的组合。优选的是,Z 选自羟基、氨基、羧基、巯基、磺酸根和乙烯基部分、以及它们的组合。所述衍生物可适用于例如作为表面活性剂、作为催化剂以及在保护性涂层当中。

[0017] 含羟基的衍生物例如可以进一步转化成丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或聚氨酯(或它们的组合),它们可用于制备含氟聚合物,从而用在例如涂料组合物中对各种基底赋予排斥性(例如,斥油性和斥水性)。因此,本发明还提供由本发明组合物的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或聚氨酯(或它们的组合)衍生物制备的含氟聚合物;包含所述含氟聚合物和液态载体的涂料组合物;包括把所述涂料组合物施加到至少一种基底的至少一个表面的至少一部分上的方法;以及包括至少一个基底的涂覆制品,所述基底在其至少一个表面的至少一部分

上带有所述涂料组合物或所述涂料组合物的含氟聚合物组分。

## 具体实施方式

### [0018] 定义

[0019] 在本专利申请中所使用的：

[0020] “链中杂原子”表示与碳链中的碳原子键合以形成碳-杂原子-碳链的非碳原子（例如，氧、氮、硅或硫）；

[0021] “氟-”（例如，指基团或部分，如“氟亚烷基”或“氟烷基”或“碳氟化合物”的例子）或“氟化”表示的只是部分氟化，这样至少存在一个键合碳的氢原子；

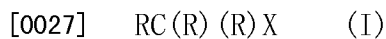
[0022] “含氟化合物”表示氟化或全氟化的；而

[0023] “全氟”（例如，指基团或部分，如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟碳”的例子）或“全氟化”表示完全的氟化，这样除了另指出外，没有键合碳的氢原子可以被氟置换。

### [0024] 调聚剂

[0025] 可适用于制备本发明组合物的调聚剂包括任选地含有一个或多个非氟杂原子的氟烷基卤和全氟烷基卤化合物。所述卤化物可以是碘化物或溴化物，或者是它们的混合物。碘化物可以是优选的，因为可以获得大量的各种碘化物化合物，溴化物虽然以前被认为反应性低，因此可利用性也低，但由于其成本较低，因此也可以是优选的。优选的是，可任选的杂原子选自碘、溴、氮、氧和硫。更优选的是，存在的杂原子为单个碘或溴原子、为链接氧、氮或硫原子（例如，醚氧部分、酯部分的链中氧原子或磺酰基部分的链中硫原子）或者为端基官能团（例如，羧基、氰基、磺酸根、酰氧基（或羧酸烷基酯）、亚磺酰氨基和甲酰氨基部分等，以及它们的组合）的一部分。氟烷基和全氟烷基任选地包含一个或多个环部分。优选调聚剂是饱和的。

[0026] 一类合适的调聚剂可以由以下通式表示：



[0028] 其中每个 R 独立地为氢、氟或 1 至约 25 个碳原子（优选 1 至约 10 个碳原子；更优选 1 至约 6 个碳原子；最优选 1 至约 4 个碳原子）的烷基、氟烷基或全氟烷基，任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分，但条件是两个 R 基团可以键合在一起形成具有 5 至约 7 个环碳原子的脂环，另外的条件是至少一个 R 基团含有氟；X 是碘或溴。优选的是，可任选的杂原子选自碘、溴、氮、氧和硫（更优选为氮、氧和硫；甚至更优选为氮或氧；最优选为氧）。

[0029] 优选的是，至少一个 R 基团是氢或氟。更优选的是，一个 R 基团是氢或氟；一个 R 基团是氢、氟或全氟烷基；且一个 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的烷基、氟烷基或全氟烷基。甚至更优选的是，一个 R 基团是氢或氟；一个 R 基团是氢、氟、全氟异丙基或全氟甲基（更优选为氢、氟或全氟甲基）；且一个 R 基团是任选地包含至少一个非氟杂原子的氟烷基或全氟烷基。最优选的是，两个 R 基团为氢或氟（优选均为氢或均为氟），或者一个 R 基团是氢或氟，另一个 R 基团是全氟甲基；且一个 R 基团为任选地包含至少一个非卤素杂原子的氟烷基或全氟烷基。调聚剂优选是饱和的，且优选不包含脂环部分。

[0030] 用于制备本发明组合物的优选调聚剂包括含有至少一个卤亚甲基部分（-CHX-）和可任选的至少一个非氟杂原子的氟烷基卤；包含至少一个卤氟亚甲基部分（-CFX-）和至

少一个非卤素杂原子的全氟烷基卤；以及它们的混合物。

[0031] 一类合适的氟烷基卤可以由以下通式表示：



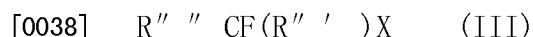
[0033] 其中  $R''$  是氟或 1 至约 25 个碳原子（优选 1 至约 10 个碳原子；更优选 1 至约 6 个碳原子；最优选 1 至约 4 个碳原子）的氟烷基或全氟烷基，任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分； $R'$  是氢、氟或 1 至约 25 碳原子（优选 1 至约 10 个碳原子；更优选 1 至约 6 个碳原子；最优选 1 至约 4 个碳原子）的氟烷基或全氟烷基，任选地包含至少一个非氟杂原子和 / 或至少一个脂环部分； $X$  是碘或溴；但条件是  $R''$  和  $R'$  可以键合在一起形成具有 5 至约 7 个环碳原子的脂环。优选的是，杂原子选自碘、溴、氮、氧和硫（更优选为氮、氧和硫；甚至更优选为氮或氧；最优选为氧）。

[0034]  $R''$  优选为任选地包含至少一个非氟杂原子的氟烷基或全氟烷基。 $R'$  优选为氢或全氟烷基（更优选为氢、全氟异丙基或全氟甲基；最优选为氢或全氟甲基）。 $R''$  和  $R'$  优选不包含脂环部分。

[0035] 合适的氟烷基卤调聚剂的代表性例子包括  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{Br}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_3\text{H}_6\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOC}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{N}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_3\text{F}_6\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCH}_2\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHI}$  等，以及它们的混合物。调聚剂混合物也是适用的（例如  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}$ ，其中  $n$  是 1 至约 17 的数均值（即，由混合物的数均分子量计算的平均值），可以获得例如作为源自先前“部分”调聚和再循环进一步调聚的分布。

[0036] 优选的氟烷基卤调聚剂包括  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOC}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHI}$  以及它们的混合物。更优选的是  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHI}$  以及它们的混合物，其中  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHI}$  以及它们的混合物是最优选的。

[0037] 一类合适的全氟烷基卤可以由以下通式表示：



[0039] 其中  $R''''$  是 1 至约 25 个碳原子（优选 1 至约 10 个碳原子；更优选 1 至约 6 个碳原子；最优选 1 至约 4 个碳原子）的全氟烷基，任选地包含至少一个脂环部分和 / 或至少一个非氟的卤素原子（优选为碘或溴；当存在时，优选只有一个这种卤素原子）； $R'''$  是氟或 1 至约 25 个碳原子（优选 1 至约 10 个碳原子；更优选 1 至约 6 个碳原子；最优选 1 至约 4 个碳原子）的全氟烷基； $X$  是碘或溴；但条件是  $R''''$  和  $R'''$  的至少一个包含至少一个非卤素杂原子，另外的条件是  $R''''$  和  $R'''$  可以键合在一起形成具有 5 至约 7 个环碳原子的脂环。优选的是，杂原子选自氮、氧和硫（更优选为氮或氧；最优选为氧）。

[0040]  $R''''$  优选为包含至少一个非卤素杂原子的全氟烷基。 $R'''$  优选为氟或全氟烷基（更优选为氟、全氟异丙基或全氟甲基；最优选为氟或全氟甲基）。 $R''''$  和  $R'''$  优选不包含脂环部分或非氟的卤素原子。

[0041] 合适的全氟烷基卤调聚剂的代表性例子包括  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、



$\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_6\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (其中  $p$  是整数 0 至 7)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{n}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (其中  $p$  是整数 0 至 7)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{Br}$  (其中  $p$  是整数 0 至 7)、 $\text{FOC}(\text{O})\text{C}_5\text{F}_{10}\text{I}$  等,以及它们的混合物。优选的全氟烷基卤调聚剂包括  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_6\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{FOC}(\text{O})\text{C}_5\text{F}_{10}\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (其中  $p$  是整数 5 至 7),以及它们的混合物。更优选的是  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{FOC}(\text{O})\text{C}_5\text{F}_{10}\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (其中  $p$  是整数 5 至 7),以及它们的混合物,其中  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$  以及  $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (其中  $p$  是整数 5 至 7) 以及它们的混合物是最优选的。

[0042] 优选的调聚剂含有亚磺酰氨基部分、全氟聚醚部分或相对低碳数目(少于约 6 个碳原子)的全氟烷基部分的那些,因为这种调聚剂往往会提供能显示出相对低生物体内积累特性的调聚物分布。一般情况下,优先考虑可以基于经济方面的因素(例如,成本、可得性或处理的难易程度)或者基于(例如,调聚剂或所得调聚物分布的)性能因素。

[0043] 杂原子可以以官能团(例如,烷氧基、烷醇氧基、烷氧酰基、氰基、磺酰基以及没有活性氢原子的类似基团)的形式存在于氟烷基卤和全氟烷基卤调聚剂中。这种官能团作为用于催化剂的强酸(例如,  $-\text{COOH}$  或  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 或阴离子表面活性剂或作为反应性中间体(例如,在聚合物形成中)可以是适用的。另外的非氟卤素原子,当形式为与碳键合的碘或溴时,可以为乙烯的插入提供另外的反应性部位。优选的调聚剂包括氟烷基卤及其混合物。

[0044] 可以通过已知的方法制备上述调聚剂。例如,通过用溴化物或碘化物置换(氟烷基部分上的)离去基团可以制备氟烷基卤,而通过全氟烯烃(例如,四氟乙烯或六氟丙烯)与  $\text{IF}_5$  的反应或者通过全氟酰卤的脱羰可以制备全氟烷基卤。一些调聚剂(例如,  $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{I}$  和  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ ) 是市售的。

#### [0045] 调聚物的制备

[0046] 制备本发明调聚物组合物的过程可以不掺杂地进行,或者任选地在反应稀释剂的存在下进行,所述反应稀释剂在选定的反应温度和压力下是液体,能够溶解或分散反应物和引发剂,并且对反应物、引发剂和所得到的调聚物产品是惰性的。合适的稀释剂包括水(用于悬浮液或乳液技术)、超临界二氧化碳、全氟化碳、氢氟醚(HFE)、六氟苯、三氟甲苯、六氟二甲苯、烷烃、苯等,以及它们的混合物。优选的稀释剂包括含氟稀释剂,这是由于它们对自由基中间体的反应性普遍低。根据需要,调聚物产品的一部分可以充当至少一部分稀释剂(较少或无需添加稀释剂)。通常使用的稀释剂量可以高达调聚剂重量的约 30 倍。

[0047] 调聚过程可以按任意的多种程序进行。根据需要,可以把乙烯、调聚剂、自由基引发剂和稀释剂(按基本上任意的顺序和方式的组合)装填到高压釜或类似的压力反应器(由例如不锈钢制成,任选地带有玻璃衬里,且任选地配备搅拌装置)中。过程进行的方式可以是间歇式。作为另外一种选择,所述过程可以通过例如使用管式反应器以半连续或连续的方式(连续引入反应物和/或连续清除产物)进行。根据需要,可以按分次的方式将一个反应组分添加到其它的反应组分中(例如,把乙烯添加到调聚剂与自由基引发剂的溶液中)。根据需要,可以组合实施所述过程的各种不同方式。

[0048] 优选并且最有效的是在高温和高压下进行调聚过程。一般情况下,约  $0^\circ\text{C}$  至约  $250^\circ\text{C}$  的不同温度都可以利用(取决于例如所选取的具体自由基引发剂),其中约  $75^\circ\text{C}$  至约  $125^\circ\text{C}$  往往是优选的。一般情况下,优选的温度可以反映在较低温度下的较低反应性与较高

温度下副反应增加的趋势之间所选取的平衡。

[0049] 约 10 大气压至约 350 大气压（优选约 50 大气压至约 350 大气压；更优选约 100 大气压至约 350 大气压）的反应压力一般可令人满意。根据需要，调聚过程可以在惰性的反应环境中进行，这样可以避免诸如氧的反应性材料的存在。优选的是，反应条件可以基本上不含氧。

[0050] 一般情况下，乙烯总量与调聚剂总量的摩尔比（“总摩尔比”）为约 4 : 1 至约 400 : 1 可令人满意，总摩尔比为约 8 : 1 至约 300 : 1 是优选的（更优选为约 10 : 1 至约 200 : 1；甚至更优选为约 50 : 1 至约 150 : 1；最优选为约 70 : 1 至约 125 : 1）。总摩尔比的选择取决于所需的调聚物产品的亚甲基部分含量（相对于起始调聚剂的亚甲基部分含量），通常对于每摩尔调聚剂来说为期望通过调聚过程结合的乙烯摩尔数的至少约两倍。（一般来说，比例较低时，调聚的速率和程度可能比预期的低。）

[0051] 虽然通常可以在整个过程中保持这种总（或总体）摩尔比，但可以容许一些偏差（例如，不到总反应时间的约 25% 的偏差），可认为乙烯被消耗掉。因此乙烯与调聚剂的瞬时摩尔比可以在很宽的范围上有所变化，但采用（相对于所需调聚物产品）化学计量过量的乙烯通常是可以适用的。

[0052] 自由基生成引发剂是熟知的。适用的热自由基引发剂包括，但不限于以下的物质：(1) 偶氮化合物，例如 2,2' - 偶氮二（异丁腈）、2,2' - 偶氮二（异戊腈）、2,2' - 偶氮二（异丁酸）二甲酯、偶氮二（二苯基甲烷）和 4,4' - 偶氮二（4- 氰基戊酸）；(2) 过氧化物，例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化物、过氧化环己酮、过氧化戊二酸、过氧化月桂酰和过氧化甲乙酮；(3) 氢过氧化物，例如叔丁基过氧化氢和异丙苯过氧化氢；(4) 过酸，例如过乙酸、过苯甲酸、过硫酸钾和过硫酸铵；(5) 过酸酯，例如过苯甲酸叔丁酯和过碳酸二异丙酯；(6) 热氧化还原引发剂；等；以及它们的混合物。

[0053] 优选的自由基引发剂包括偶氮化合物、过氧化物、过酸酯以及它们的混合物。更优选的是选自 2,2' - 偶氮二（异丁腈）、2,2' - 偶氮二（异戊腈）、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯以及它们的混合物的自由基引发剂（最优选的选自 2,2' - 偶氮二（异丁腈）、过苯甲酸叔丁酯以及它们的混合物）。可以按催化有效量使用自由基引发剂（例如，基于调聚剂的总重量最多为约 5 重量%（优选为约 1 至约 5 重量%；更优选为约 2 重量%））。引发剂可全部一次加入，或者根据需要分次加入。

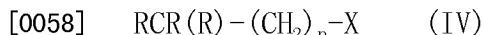
[0054] 可以按采收到的形式使用反应器中的调聚物产物分布，或者任选地通过采取例如分馏、选择性萃取、吸附等、及它们的组合方式，使之分离成选定的碳原子数值范围较高的调聚物部分和选定的碳原子数值范围较低的调聚物部分。较低的调聚物部分连同任何未反应的调聚剂可以再循环至反应器中与乙烯进一步反应，从而生成更多的较高分子量（更长链）的调聚物产品。然而一般来说，无需进行这种分离和再循环便可以（通过适当选择反应物的比例和反应温度）制备相对的长链调聚物。

#### [0055] 产物组成

[0056] 所得到的组合物包含氟烷基卤调聚物的分布，所述氟烷基卤调聚物包含至少一个聚亚甲基链段  $(-\text{CH}_2)_n-$  和至少一个卤甲基  $(-\text{CXH}_2)$ 。调聚物任选地包含至少一个非氟原子，且卤素选自碘和溴。所述分布显示出的聚亚甲基链段之亚甲基部分与卤甲基的数均比（即，由所述分布的数均分子量计算的平均比例）为至少约 15。分布的数均分子量可以

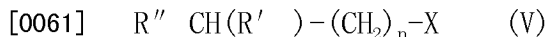
通过核磁共振波谱 (NMR)、气相色谱 (GC) 或其它合适的技术 (优选通过 NMR) 进行确定。优选的是,所述分布的数均比为至少约 20 (考虑到例如优选的结晶特性)。

[0057] 一类产物调聚物分布可以由以下通式表示:



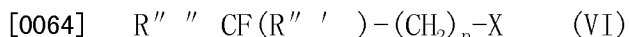
[0059] 其中 R 和 X 的定义如上文针对化学式 I 所述, n 是至少约 15 (优选至少约 20) 的数均值 (即,由分布的数均分子量计算的平均值)。

[0060] 优选类的产物调聚物分布可以由以下通式表示:



[0062] 其中 R''、R''' 和 X 的定义如上文针对化学式 II 所述, n 是至少约 15 (优选至少约 20) 的数均值。

[0063] 另一优选类的产物调聚物分布可以由以下通式表示:



[0065] 其中 R''''、R''''' 和 X 的定义如上文针对化学式 III 所述, n 是至少约 15 (优选至少约 20) 的数均值。

[0066] 这种调聚物分布的代表性例子包括  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{FOC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{I}$ , 以及它们的混合物, 其中 n 是至少约 15 (例如, 18、20、25、26、45 等) 的数均值。通过使用具有奇数个亚甲基部分的调聚剂可以得到具有奇数个亚甲基部分的调聚物, 这在改变所得调聚物的物理性质特性 (例如, 熔点) 方面是有利的。

[0067] 优选的调聚物分布包括  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{FSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ , 以及它们的混合物, 其中 n 是至少约 15 (例如, 18、20、25、26 和 45) 的数均值,  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_n\text{I}$ 、 $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  以及它们的混合物是更优选的, 其中 n 是至少约 15 (例如, 18、20、25、26 和 45) 的数均值。

[0068] 本发明的组合物可以包含这种调聚物的混合物, 所述调聚物的混合物可以为例如约 5 至约 10 种不同调聚物的相对平坦或扁平式分布, 如通过气相色谱法所示的那样。

#### [0069] 衍生物及用途

[0070] 氟烷基卤调聚物组合物可用作例如氟化聚合物制备中的氟烷基侧链前体。所述组合物是反应性化学物质, 可以通过一步或多步 (例如, 亲核取代或消除反应或自由基加成) 转化成官能化的衍生物。这种官能化衍生物可适用于对溶液和基底改善或赋予性能, 例如润湿、渗透、铺展、拉平、发泡、泡沫稳定性、流动特性、乳化、分散性以及斥油、斥水和斥污性。

[0071] 一类这种官能化衍生物可以用上述化学式 IV-VI 的修改形式表示, 其中 X 用有机官能部分 Z 置换, Z 可以包含一个或多个碳原子, 并且可选自含羰基、含硫、含烯基、含

氮和含氧部分、以及它们的组合。代表性的官能化 Z 部分包括例如能够经历亲电、亲核或自由基反应的可聚合基团,带有这种基团的衍生物适用于形成包含具有众多全氟烷基侧基之聚合物链的聚合物。这种衍生物包括羧酸和磺酸及其金属和铵盐;酯,包括烷基和烯基酯;酰胺;醇;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(以及聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯);硫醇(mercaptan)或硫醇(thiol);烯基醚;等。

[0072] 因此,Z 可以包括诸如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_{1/v}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}$ 、 $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CONR}^1\text{R}^3\text{A}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}_{1/v}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}_{1/v}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^3\text{A}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}^4 = \text{CH}_2$ 、 $-\text{CH} = \text{CH}_2$  等的部分,其中 M 是“v”价金属原子,例如单价金属原子,像 K 或 Na;R 是烷基(例如,具有 1 至约 14 个碳原子)、芳基(例如,具有约 6 至约 10 或 12 个环碳原子)或它们的组合(例如,烷芳基或芳烷基); $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自独立地为 H 或 R; $\text{R}^3$  是亚烷基(例如,具有 1 至约 13 个碳原子); $\text{R}^4$  是 H 或  $\text{CH}_3$ ;A 是脂族或芳族部分,任选地包含羧基或磺酸基团或者它们的碱金属盐或铵盐或酯、甲酰氨基、亚磺酰氨基,或者可以包含 1 至 3 个羟基、1 或多个醚-氧或环氧乙烷-氧原子、氰基或者一个或多个伯、仲或叔氨基或季铵化氨基,或其它的官能团。优选的是,Z 选自羟基、氨基、羧基、巯基、磺酸根和乙烯基部分、以及它们的组合。

[0073] 例如,可以使本发明的聚亚甲基卤调聚物进一步转化成相应的聚亚甲基醇。为了进行这种转化,上述制备过程优选进一步包括(a)使至少一种聚亚甲基卤调聚物与至少一种金属羧酸盐(优选醋酸钠)混合;和(b)使所得到的聚亚甲基羧酸酯经历烷醇分解(优选为甲醇分解或乙醇分解);其中上述两步是在基本上无水的条件下进行的。

[0074] 可以将上述衍生物转化成其它衍生的含氟组合物。例如,可以使含羟基的衍生物(相应的聚亚甲基醇)转化成适合作为表面活性剂的相应硫酸盐衍生物(例如美国专利 No. 2, 803, 656(Ahlbrecht 等人)所述)或转化成适合作为纺织品和皮革处理剂的磷酸盐衍生物(例如美国专利 No. 3, 094, 547(Heine)所述)。还可以使含羟基的衍生物与异氰酸酯反应,从而制备出含氨基甲酰基的衍生物,例如适用于处理纤维基底的聚氨酯、碳二亚胺、缩二脲、脲基甲酸酯和胍,所述的纤维基底例如分别在美国专利 No. 3, 398, 182(Guenther 等人)、美国专利 No. 4, 024, 178(Landucci)、美国专利 No. 4, 668, 406(Chang)、美国专利 No. 4, 606, 737(Stern) 和美国专利 No. 4, 540, 497(Chang 等人)中所述的纺织品。

[0075] 可以使胺官能化衍生物转化成适合作为表面活性剂的相应胺盐(例如美国专利 No. 2, 764, 602(Ahlbrecht) 和美国专利 No. 2, 759, 019(Brown 等人)中所述)或两性表面活性剂(例如美国专利 No. 4, 484, 990(Bultman 等人)中所述)。可以使胺官能化衍生物相继地进行反应,形成两性表面活性剂,例如美国专利 No. 4, 359, 096(Berger)中所述(参见其表 I)。

[0076] 所述可聚合的官能化衍生物(例如,其中 Z 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或氨基甲酸酯或它们的组合(例如,氨基甲酸酯丙烯酸酯))可用于制备诸如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚酰胺和聚乙烯基醚的聚合物。可以通过常规的逐步增长、链增长或接枝聚合技术或工艺制备这种聚合物。可以由具有羟基、羧基、异氰酸酯基或氨基可聚合基团的那些衍生物制备逐步增长的聚合物。丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基衍生物可用于制备链增长聚合物,如聚丙烯酸酯。

[0077] 可以使含氟的烯属不饱和衍生物均聚以制备均聚物,或者使之与可共聚单体发生

共聚,制备无规、交替、嵌段和接枝聚合物。适用的可共聚单体包括含氟和无氟(或烃)单体(例如,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、聚(氧化烯)多元醇低聚物和聚合物的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如聚氧乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、丙烯腈、氯乙酸乙烯酯、异戊二烯、氯丁二烯、苯乙烯、丁二烯、乙烯基吡啶、乙烯基烷基醚、乙烯基烷基酮、丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酸-2-羟乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、2-(N,N,N-三甲基铵)甲基丙烯酸乙酯等,以及它们的混合物。

[0078] 采用常规的涂敷技术(例如,喷雾或浸渍),可以按水溶液或非水溶液或乳液的形式施加所得到的聚合物作为涂层或涂饰剂,用以调节基底的自由表面能,(例如,非多孔基底,如塑料和陶瓷或纤维,或多孔基底,如纺织品(例如,尼龙地毯纤维或聚酯外套面料)、皮革、纸张、纸板和木材),从而对其赋予斥油性和斥水性。

[0079] 通常可以按经验选择随可聚合衍生物使用的各种共聚单体的相对量,这可以取决于待处理的基底、从含氟化合物处理中所期望的性能(例如,所需斥油和/或斥水性的程度)以及涂敷基底的方式。一般来说,在共聚物的情况下,在聚合物链的互聚或重复单元中,约5至约95摩尔%的这种单元可以包含全氟烷基侧基。可以将所得到的含氟聚合物与其它或已知的聚合物共混,如全氟甲基封端的含氟脂族乙烯基聚合物,所述共混物可用于调节(例如,诸如面料的纺织品的)表面特性,从而改进它们的性能,例如斥油性和斥水性。

[0080] 适合作为表面活性剂的衍生物通常可以具有极性基团,如 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$ 和 $-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ 等,这些部分分别代表阴离子型、阳离子型、非离子型和两性表面活性剂中的极性基团。所述表面活性剂可适用于对水和非水(有机)液体系统改善或赋予性能,例如润湿、渗透、铺展、拉平、发泡、泡沫稳定性、流动特性、乳化、分散性以及斥油、斥水和斥污性。液体系统通常可以包含液相(表面活性剂溶解或分散在其中)和一个或多个选自另一液相、气相和分散固体(例如,聚合物固体)相组成的组的其它相,并且所述系统的形式可以是乳液、悬浮液或泡沫(如空气泡沫)。这种液体系统的例子或这种表面活性剂的应用领域包括冲洗、清洗、蚀刻和镀浴液、地板抛光乳液、摄影过程、水基涂料、粉末涂料、溶剂型涂料、碱性清洁剂、含氟聚合物乳液、焊接系统和特种油墨,例如3M Bulletin 98-0211-2213-4(38.3)BPH中所述的。

[0081] 还可以把适合作为表面活性剂的衍生物与其它物质结合或混合。例如,如果具有足够热稳定性的话,可以把它们结合到通过浇注、吹塑、挤出或按其它方式成型为诸如膜和纤维的成形制品的聚合物材料(例如,诸如尼龙的聚酰胺或诸如聚丙烯的聚烯烃)当中,如此结合的衍生物调节成形制品的特性,例如其表面的斥油性和斥水性。还可以将所述表面活性剂与其它表面活性剂混合,例如烃表面活性剂和/或常规的含氟化合物表面活性剂(例如,美国专利No. 2,567,011和No. 2,732,398中公开的那些),这种混合表面活性剂可用于形成例如水基成膜泡沫,如美国专利No. 3,562,156(Francen)中所述。

#### [0082] 实例

[0083] 通过以下的实例进一步说明本发明的目标和优点,但在这些实例中列举的具体材料及其用量以及其它条件和细节不应被理解是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是用于示例性目的,不意味着限制所附权利要求的范围。

[0084] 除另指出外,实例和说明书其它部分中的所有份数、百分数、比例等均为按重量

计。除另指出外,所用的溶剂和其它试剂均购自 AldrichChemical Company, St. Louis, MO。

[0085] 测试方法

[0086] 核磁共振 (NMR)

[0087] 在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换 NMR 光度计 (可得自 VarianNMR Instruments, Palo Alto, CA) 上进行  $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$  NMR 光谱操作。

[0088] 气相色谱 / 质谱 (GCMS)

[0089] 在例如 Finnigan TSQ7000 质谱仪 (可得自 Thermo ElectronCorporation, Waltham, MA) 上操作 GCMS 样品。

[0090] 气相色谱法 (GC)

[0091] 在得自 Agilent Technologies, Palo Alto, CA 的惠普 6890 系列气相色谱仪上操作 GC 样品。

[0092] 动态接触角测量法 (DCA)

[0093] 原样使用试剂级十六烷 (得自 Aldrich, St. Louis, MO) 和经过滤系统 (得自 Millipore Company, Billerica, MA) 过滤的去离子水, 在视频接触角分析仪 (商购自 AST Products, Billerica, MA, 产品编号 VCA-2500XE) 上对样品涂料进行接触角测量。报告值为五次测量的平均数。

[0094] 差示扫描量热法 (DSC)

[0095] 在差示扫描量热仪 (Elmer7 系列热分析系统) 上操作 DSC 样品。

[0096] 缩写表

[0097]

缩写或商品名	说明
m. p.	熔点, 除另有规定外均在环境压力下测量
b. p.	沸点, 除另有规定外均在环境压力下测量
Wt. 或 wt.	重量, 如规定以克或以百分比 (%) 表示
g 或 g.	克或克数
$M_n$	数均分子量

[0098] 材料

[0099] 乙烯得自 Oxygen Service Company, St. Paul, MN。

[0100] 叔丁基过氧化苯甲酰得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0101]  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$  得自 TCI America, Portland, OR, 并且可得自 Sigma-AldrichChemical Company, St. Louis, MO。

[0102]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  得自 3M Company, St. Paul, MN。

[0103]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  可得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0104] 通过在  $60^\circ\text{C}$  下向乙烯中添加  $(\text{CF}_2)_2\text{CFI}$  与 2, 2' - 偶氮二 (异丁腈) (AIBN), 采用美国专利 No. 3, 145, 222 (Brace) 中所述的方法可以制备  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。

[0105] 如下文针对  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  所述,通过使  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3$  (可得自 Synquest Labs, Inc. Alachua, FL) 与 NaI 的反应可以制备  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 。

[0106]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  的制备如下:在 25-45 °C 的二氯甲烷中使  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  与过量的亚硫酰氯反应,得到  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,使其 (7.1g) 与 6.0g NaI 的丙酮溶液混合。回流搅拌所得到的溶液,通过 GC 得到向  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  的转化率。24 小时后的转化率为 14%,添加 6.0g 的 NaI ;3 天后的转化率为 46% ;6 天后的转化率为 72%,添加 6.0g 的 NaI ;13 天后达到 96% 的转化率。所得到的产物用水沉淀,经己烷再结晶,从而得到 m. p. 为 80-82°C 的白板 6.2g。

[0107]  $\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{I}$  得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0108]  $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}(\text{isoC}_3\text{F}_5\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  的制备基本上可以如 Chen 等人在 J. Fluorine Chem. 65, 59(1993) 中所述。

[0109]  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$  得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0110]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{Br}$  得自 3M Company, St. Paul, MN, 并且可得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0111] 醋酸钠得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0112] 二甲基亚砷 (DMSO) 得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA。

[0113] 四氢呋喃 (THF) 得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0114] 对甲苯磺酸得自 J. T. Baker, Phillipsburg, NJ。

[0115]  $\text{NaHCO}_3$  得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0116] 二月桂酸二丁基锡得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0117] 1,2-二甲氧基乙烷得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0118]  $\text{MgSO}_4$  得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0119] 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)为得自 El duPont de Nemours & Co., Wilmington, DE 的 Vazo™ 67。

[0120] 乙酸乙酯得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0121] 甲醇得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0122]  $\text{CH}_2 = \text{CHCOCl}$  得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO。

[0123] 二异丙基乙胺 (i-Pr<sub>2</sub>NEt) 得自 EMD Chemicals Company, Gibbstown, NJ。

[0124] 丙烯酸十八烷基酯 (ODA) 得自 San Esters Corp., Linden, NJ。

[0125] 六亚甲基二异氰酸酯为得自 Bayer Polymers LLC of Pittsburgh, Pennsylvania 的 Desmodur™ N3300A。

[0126] 实例 1

[0127] 使用全氟丁基碘的乙烯调聚

[0128] 用 8g 的  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  和 0.0202g 的叔丁基过氧化苯甲酰装填 43mL 不锈钢高压釜。使高压釜在干冰浴中冷却并用真空泵脱气后,引入 18g 乙烯。摇动高压釜,慢慢加热至 100°C,并在 100°C 下保持过夜。然后将高压釜冷却到室温,释放出任何剩余的气体,采收到 10.5g 蜡样产品。蜡样产品包含化学式为  $[\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}]$  的调聚物的混合物,通过 GCMS 和 GC 对其进行表征。使用 GCMS 通过分子量确定存在的调聚物,利用 GC 确定调聚物在产品混合物中存在的重量百分比 (%)。以下给出显示实例 1 的产品混合物中每种调聚物  $[\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_n\text{I}]$  重

量%的 GC 数据,采用格式 { 以分钟表示的保留时间,  $[C_4F_9(CH_2)_nI]$  中的相应 n 值,混合物中相应调聚物  $[C_4F_9(CH_2)_nI]$  的重量% } 如下:

[0129] 5.5 分钟,  $n = 6$ , 4.4%; 6.8 分钟,  $n = 8$ , 8.1%; 7.9 分钟,  $n = 10$ , 10.5%; 8.8 分钟,  $n = 12$ , 11.6%; 9.8 分钟,  $n = 14$ , 11.4%; 10.7 分钟,  $n = 16$ , 10.5%; 11.5 分钟,  $n = 18$ , 9.4%; 12.3 分钟,  $n = 20$ , 8.2%; 12.9 分钟,  $n = 22$ , 6.8%; 13.5 分钟,  $n = 24$ , 5.3%; 14.1 分钟,  $n = 26$ , 4.1%; 14.7 分钟,  $n = 28$ , 3.1%; 15.2 分钟,  $n = 30$ , 2.5%; 15.8 分钟,  $n = 32$ , 2.2%; 16.3 分钟,  $n = 34$ , 2.2%; 17.0 分钟,  $n = 36$ , 2.5%; 18.0 分钟,  $n = 38$ , 2.0%; 19.3 分钟,  $n = 40$ , 1.4%。实际 GC 数据的色谱图以图形的方式显示,反应产物在大约  $n = 12$  至 14 达到最大重量百分比,这与以往报告的分布不大相同,后者通常在  $n = 1$  至 2 达到最大值,具有至少一些含氟的调聚剂。

[0130] 把 GC 数据由重量%转换成摩尔%,接着求和,得出数均分子量  $M_n = 582$ ,相当于对实例 1 的产品混合物来说,化学式  $C_4F_9(CH_2)_nI$  中的数均值  $n$  为 16.6。

[0131] 此外,采用  $^1H-NMR$  分析了实例 1 产品。在百万分之 1.2 至 2.0 (ppm) 处观察到的  $^1H-NMR$  共振归属于  $C_4F_9CH_2(CH_2)_{n-2}-$ ,而在 3.2ppm 处观察到的归属于  $-CH_2I$  端基。共振下方的面积经测量分别是 90.41 和 5.45。在 1.2 至 2.0ppm 处的共振面积 (90.41) 与 3.2ppm 处的共振面积 (5.45) 之比中增加 1 (基于  $-CH_2I$  端基中包含的  $CH_2$  部分) 可以给出对化学式  $[C_4F_9(CH_2)_nI]$  估计的数均值  $n$  为 17.6。

[0132] 因此,由 GC 确定的数均  $n$  值 (16.6) 和由  $^1H-NMR$  分析确定到数均值  $n$  (17.6) 是相对一致的,并且显著高于先前所报告分布的 1 至 2 的数均  $n$  值 (通过 GC 确定),后者使用了至少一些含氟调聚剂。

[0133] 实例 2-10

[0134] 使用各种不同调聚剂的乙烯调聚

[0135] 按与上述实例 1 基本相同的方式进行实例 2-10 的操作,不同的是按下表 1 改变反应物的种类和数量。对于实例 2,使用 183mL 不锈钢高压釜。

[0136] 表 1

[0137]

实例编号	调聚剂,调聚剂重量 (g)	乙烯重量 (g)	乙烯:调聚剂摩尔比	叔丁基过氧化苯甲酰重量 (g)
2	$n-C_4F_9I$ , 8.0	18	27.8	0.202
3	$n-C_4F_9I$ , 10.6	66	76.9	0.242
4	$I(CF_2)_4I$ , 2.1	20	154.4	0.0761
5	$CF_3(CF_2)_7Br$ , 2.3	16.1	124.2	0.00755
6	$(CF_3)_2CFCH_2CH_2I$ , 8	16.2	23.4	0.196
7	$(CF_3)_2CFCH_2CH_2I$ , 3.4	15	50.8	0.08 (AIBN)



8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ , 2.0	16.7	139.3	0.074
9	$\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{I}$ , 2.0	18.3	134.0	0.0734
10	$\text{C}_3\text{F}_6\text{O}(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_5\text{CF}-(\text{CF}_3)\text{I}$ , $M_n = 1200$ , 2.0	16.2	346.6	0.0704

[0138] 对于每个实例 2-10, 确定化学式为  $[\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{X}]$  的产品调聚物混合物的估计数均  $n$  值并列于下表 2 (其中的 R 和 X 对应于具体实例中所用具体调聚剂 RX 的 R 和 X)。采用上文实例 1 中所述的  $^1\text{H-NMR}$  技术确定和计算表 2 中

[0139] 表 2

[0140]

实例编号	$\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ 调聚物分布的数均值 $n$
2	17.6
3	22.6
4	56.2
5	30.2
6	15.5
7	28.8
8	27.4
9	57.4
10	19.5

[0141] 实例 11

[0142] 循环使用全氟丁基碘的乙烯调聚

[0143] 用 17.2g 的  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  和 0.457g 过苯甲酸叔丁酯装填 183mL 不锈钢高压釜。使高压釜在干冰浴中冷却并用真空泵脱气后, 引入 14.4g 乙烯。摇动高压釜, 加热至  $100^\circ\text{C}$ , 并在  $100^\circ\text{C}$  下保持过夜。然后将高压釜冷却到室温, 释放出任何剩余的气体, 采收到 26.0g 蜡样产品。产品经  $^1\text{H-NMR}$  分析为  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_{16.6}\text{I}$ 。将 10.0g 此产品连同 0.270g 过苯甲酸叔丁酯和 66.2g 乙烯一起放入 183mL 不锈钢高压釜中。重复上述反应过程。在  $100^\circ\text{C}$  过夜保持之后, 将高压釜冷却到室温, 释放出任何剩余的气体, 采收到 12.8g 产品。产品的数均值  $n$  经  $^1\text{H-NMR}$  确定为 23.4。

[0144] 实例 12

[0145] 调聚物分布到相应醇  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_{17.6}\text{OH}$  的转化率

[0146] 搅拌 8.1g 的  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_{17.6}\text{I}$  (数均  $n = 17.6$ )、8.1g 醋酸钠与 80mL DMSO 的混合物并

加热至 135℃。在 135℃下经 18 小时后,将所得到的混合物倾入水中。收集得到的固体并重新溶解到 THF 中。过滤 THF 溶液以除去残留的盐,然后浓缩成 7g 蜡样产品。GC 和 <sup>1</sup>H-NMR 证实了向 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OC(O)CH<sub>3</sub> 的完全转化。把 7g 此酯、0.19g 对甲苯磺酸和 500mL 乙醇的混合物装填到烧瓶中并加热回流 48 小时。添加 NaHCO<sub>3</sub>(0.19g),过滤除去所得到的固体。消除溶剂后保留了 6.5g 蜡样产品。GC 和 <sup>1</sup>H-NMR 证实了向 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OH 的完全转化。

[0147] 实例 13

[0148] 含氟聚合物的制备及测试

[0149] 制备聚(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>) :

[0150] 把 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OH(1.0g, M<sub>n</sub> = 482.3)、OCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>(0.321g)、二月桂酸二丁基锡(2滴)和 1,2-二甲氧基乙烷 10mL 装填到烧瓶中。在室温下过夜搅拌所得到的混合物。将搅拌的混合物倾入水中,水洗经收集得到的有机层,然后在 MgSO<sub>4</sub> 上进行干燥。消除溶剂后保留了 1.2g 白色固体,经 <sup>1</sup>H-NMR 确定为 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>。

[0151] 把 0.518g 上述制备的甲基丙烯酸酯单体与 0.005g 的 VAZO™67 在 1.5g 乙酸乙酯中的溶液装填到 5mL 安瓿中。经三次冷冻(-80℃)-抽吸(0.001316 大气压(1mm Hg))-解冻循环后,密封安瓿并在 60℃水浴中浸没 3 天。将所得到的溶液倾入甲醇当中,收集到 0.34g 固体。把尼龙膜浸入到所述材料的 10-20 重量%的乙酸乙酯溶液当中,接下来将涂敷的尼龙膜加热到 120-150℃,由此形成此固体材料的涂层。涂敷膜的 DCA 分析给出以下值:前进和后退水接触角分别为 116 度和 99 度,前进和后退十六烷接触角分别为 65 度和 23 度。

[0152] 制备聚(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>) :

[0153] 把 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH(1.0g, M<sub>n</sub> = 482.3)、1.88g 的 CH<sub>2</sub>=CHCOCl、2.67g 的 i-Pr<sub>2</sub>NEt 和 1,2-二甲氧基乙烷 10mL 装填到烧瓶中。在室温下过夜搅拌所得到的混合物。将混合物倾入水中,水洗经收集得到的有机层,并在 MgSO<sub>4</sub> 上进行干燥。消除溶剂后保留了 0.9g 白色产物,经 <sup>1</sup>H-NMR 分析为 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>,然后把 0.3063g 此丙烯酸酯单体、0.0044g 的 VAZO™67 和 0.8g 乙酸乙酯装填到 5mL 安瓿中。经三次冷冻-抽吸-解冻循环(如上所述)后,密封安瓿并在 65℃水浴中浸没 3 天。将所得到的溶液倾入甲醇当中,收集所得到的固体。DSC 显示固体在 43℃附近有熔融峰。把尼龙膜浸入到所述材料的 10-20 重量%的乙酸乙酯溶液当中,接下来将涂敷的尼龙膜加热到 120-150℃,由此形成此固体材料的涂层。涂敷膜的 DCA 分析给出以下值:前进和后退水接触角分别为 122 度和 109 度,前进和后退十六烷接触角分别为 72 度和 25 度。

[0154] 把 0.215g 上述制备的丙烯酸酯单体、0.0922g 的 ODA、0.0056g 的 VAZO™67 和 0.8g 乙酸乙酯装填到 5mL 安瓿中。经三次解冻-冷冻-抽吸循环后,密封安瓿并在 65℃水浴中浸没 3 天。将所得到的溶液倾入甲醇当中,收集所得到的固体。固体的 DSC 显示出 43℃附近的熔融峰。把尼龙膜浸入到所述材料的 10-20 重量%的乙酸乙酯溶液当中,接下来将涂敷的尼龙膜加热到 120-150℃,由此形成此固体材料的涂层。涂敷膜的 DCA 分析给出以下值:前进和后退水接触角分别为 121 度和 102 度,前进和后退十六烷接触角分别为 64 度和 26 度。

[0155] 使用 Desmodur™ N3300 制备聚氨酯 :

[0156] 把 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17.6</sub>OH(0.80g, M<sub>n</sub> = 482.3) 溶于乙酸乙酯中,共沸加热除水。添加

0.323g 的 Desmodur™ N3300 和 5 滴二月桂酸二丁基锡。过夜回流所得到的混合物。蒸发溶剂得到固体产物。把尼龙膜浸入到所述材料的 10-20 重量%的乙酸乙酯溶液当中,接下来将涂敷的尼龙膜加热到 120-150℃,由此形成此固体材料的涂层。涂敷膜的 DCA 分析给出以下值:前进和后退水接触角分别为 121 度和 71 度,前进和后退十六烷接触角分别为 68 度和 29 度。

[0157] 本文所引用的专利、专利文献和专利公开中包含的引用描述均以引用的方式全文并入,如同每个均单独引入一样。在不脱离本发明的范围和实质的情况下,对本发明的多种不可预见的修改和变动对本领域技术人员来说是显而易见的。应该理解的是,本发明并不意味着受本文所述的示例性实施例和实例的不当限制,这种实例和实施例仅以举例的方式给出,本发明的范围仅旨在受限于如下所述的权利要求。