



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103270057 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201180062357.7

(22)申请日 2011.12.21

(30)优先权数据

1021790.9 2010.12.23 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.06.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/066456 2011.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/088258 EN 2012.06.28

(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 克劳斯·辛策 迈克尔·于尔根斯

京特·J·肯普夫

哈拉尔德·卡斯帕

凯·赫尔穆特·洛哈斯

安德烈·施特赖特尔

奥列格·夏伊绍科夫

蒂尔曼·C·兹普利斯

赫伯特·柯尼希曼

(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 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C08F 14/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 1753941 A, 2006.03.29, 第3页第3段, 第6页第3段.

W0 02088207 A1, 2002.11.07, 权利要求1-13.

US 2005096442 A1, 2005.05.05, 摘要, 权利要求1-42.

US 2006078800 A1, 2006.04.13, 摘要, 权利要求1-15.

W0 2007011633 A1, 2007.01.25, 权利要求1-13, 摘要.

US 6315886 B1, 2001.11.13, 全文.

US 5364508 A, 1994.11.15, 全文.

审查员 陈建超

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

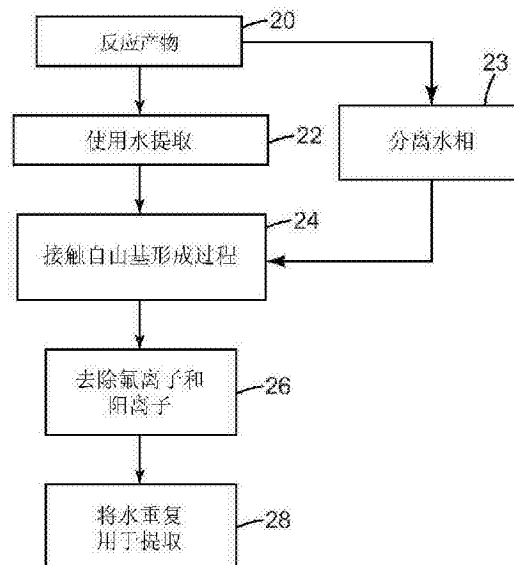
(54)发明名称

含氟聚合物组合物及其纯化方法

(57)摘要

本发明提供了一种组合物及其纯化方法,所述组合物包含氟化单体的水性聚合反应产物,并且其中所述聚合反应在以下条件下引发:(i)在不存在氟化乳化剂并且在所述聚合反应过程中不加入氟化乳化剂的情况下或(ii)在存在氟化乳化剂的情况下,所述氟化乳化剂选自: $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$ (I) 其中L表示非氟化、部分氟化或完全氟化的直链或支链亚烷基基团, R_f 表示部分或完全氟化的直链或支链脂族基团或者被至少一个氧原子中断的部分或完全氟化的直链或支链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3;其中所述反应产物和/或所得水相基本上不含二烷基胺和三烷基胺并且基本上不含低

分子量含氟有机化合物。



1. 一种纯化产物的方法,该方法包括下列步骤:

(i)提供一种含氟聚合物胶乳,所述含氟聚合物胶乳包含至少0.1重量%的固体和至少一种低分子量含氟有机化合物,其中所述低分子量含氟有机化合物是氟化的,具有小于5000g/mol的分子量,并且包含醚、酯、酸、包含卤素的烯烃及其组合中的至少一者;

(ii)使所述含氟聚合物胶乳接触电化学过程以使所述至少一种低分子量含氟有机化合物降解为二氧化碳、水、氟离子和任选的阳离子;和

(iii)任选地,去除所述氟离子和阳离子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低分子量含氟有机化合物为惰性氟化液体。

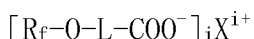
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电化学过程包括羟基自由基生成电极。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述羟基自由基生成电极选自硼掺杂金刚石涂覆电极、氧化铅电极或掺杂硼的金刚石粒子电极。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述硼掺杂金刚石涂覆电极的硼按0.05ppm至10000ppm进行掺杂。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电化学过程中所用的电势为3至15伏特。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低分子量含氟有机化合物是选自下式的氟化乳化剂:



其中L表示非氟化、部分氟化或完全氟化的直链或支链亚烷基基团, R_f 表示部分或完全氟化的直链或支链脂族基团或者被至少一个氧原子中断的部分或完全氟化的直链或支链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低分子量含氟有机化合物是氟化乳化剂。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物胶乳包含至少1重量%的固体。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物胶乳包含至少10重量%的固体。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物胶乳包含小于500ppm的氟化乳化剂。

含氟聚合物组合物及其纯化方法

技术领域

[0001] 本发明描述了一种氟化组合物及其纯化方法,该组合物基本上不含二烷基胺和三烷基胺并且基本上不含低分子量含氟有机化合物。

背景技术

[0002] 一直以来,氟化组合物被广泛应用于各种各样的应用中,包括用于下列各项的含氟化学品:防水材料、用于电气火灾和润滑油火灾的灭火泡沫、半导体蚀刻和润滑剂;和用于下列各项的含氟聚合物:软管、垫圈、密封件、涂层和膜。如此广泛使用氟化组合物的原因包括其良好的物理特性,这些特性包括化学惰性、低摩擦系数和低极化率(即,氟相分配系数)。

[0003] 在制备氟化组合物之后,可从氟化组合物中去除氟化化合物,包括(例如)原料和反应副产物。通过去除氟化化合物可以回收昂贵的原料、分离贵重的反应产物、去除副产物、防止释放到环境中、实现其他所需组合物的改性和/或允许反应组分(比如水)纯化以重复使用或循环利用。

[0004] 美国公布No.2010/0084343(Mader等人)公开了通过使用包含季胺的离子交换树脂从水中去除氟化化合物,而美国专利No.4,369,266(Kuhls等人)公开了使用阴离子交换剂收集氟化化合物以及利用反渗透浓缩这些化合物以使其重新循环到过程中。然而,这些过程利用离子交换树脂,其可将胺引入组合物中。此外,这些过程涉及去除或去除并浓缩不期望的靶向组分。如果在过程中不隔离或重复使用不期望的化合物,它们可涉及额外的处理设施或涉及处置设施,其中可通过(例如)焚烧对其进行处置。

附图说明

[0005] 图1为根据本发明的示例性过程,并且

[0006] 图2为根据本发明的另一个示例性过程。

[0007] 虽然本发明接受各种修改形式和替代形式,但其具体方式已在附图中以举例的方式示出,并且将对其进行详细描述。然而,应该理解,本发明并不局限于所述的具体实施例。相反,其目的在于涵盖落在由所附权利要求书限定的在本发明范围内的所有修改形式、等同形式和替代形式。

发明内容

[0008] 期望从反应产物和水流中消除低分子量组分。从成本的角度看,也期望重复使用处理水流。

[0009] 本发明为一种完全处理体系,其中低分子量含氟有机化合物不仅从所需氟化组合物中去除,而且还可分解为其组分物质,例如二氧化碳、氟离子和简单硫酸盐。

[0010] 在一个方面,描述了一种组合物,其包含:氟化单体的水性聚合反应产物,并且其中聚合反应在以下条件下引发:(i)在不存在氟化乳化剂并且在聚合反应过程中不加入氟

化乳化剂的情况下或(ii)在存在氟化乳化剂的情况下,该氟化乳化剂选自:

[0011] $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$

[0012] 其中L表示非氟化、部分氟化或完全氟化的直链或支链亚烷基基团, R_f 表示部分或完全氟化的直链或支链脂族基团或者被至少一个氧原子中断的部分或完全氟化的直链或支链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3;其中反应产物和/或所得水相基本上不含二烷基胺和三烷基胺,并且基本上不含低分子量含氟有机化合物。

[0013] 在一个实施例中,水性聚合反应产物为凝结的聚合物。

[0014] 在另一方面,描述了一种纯化反应产物的方法,包括下列步骤:

[0015] (i)提供一种粗产物,其包含至少一种低分子量含氟有机化合物,其中低分子量含氟有机化合物经过氟化并且包含极性基团和/或反应性基团;

[0016] (ii)使用水从产物中提取低分子量含氟有机化合物以形成提取物;

[0017] (iii)使提取物接触自由基形成过程以使低分子量含氟有机化合物降解为二氧化碳、水、氟离子和任选的阳离子;

[0018] (iv)任选地,去除氟离子和阳离子;和

[0019] (v)任选地将来自步骤(iii)的水用于步骤(ii)中。

[0020] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个或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”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0021] 如本文所用,术语:

[0022] “一个”,“一种”和“所述”可交换使用并意指一个或多个;和

[0023] “和/或”用于表示所说明的情况之一或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0024] 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)。

[0025] 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)。

[0026] 本发明涉及由氟化化合物制成的反应产物的纯化,其中经纯化的反应产物基本上不含低分子量含氟有机化合物并且基本上不含二烷基胺和三烷基胺。在本发明中,使用自由基形成过程将低分子量化合物降解为较小片段并且最终降解为组分物质,例如二氧化碳、氟离子和阳离子。

[0027] 可参考附图来进一步理解纯化过程。

[0028] 图1所示为示出本发明的一个实施例的流程图。使反应产物10接触自由基形成过程14。由于自由基形成过程取决于链长和/或组成,因此与较高分子量化合物(例如半结晶含氟聚合物)及其高度氟化对应物相比,具有较小分子量和/或更多氢原子的含氟有机化合物将更迅速地降解为其组分物质。例如,当反应产物为含有含氟聚合物胶乳(即,高分子量聚合物)和低分子量氟化化合物(例如原料)的水性分散体时,据信当暴露于自由基形成过程时,低分子量含氟有机化合物将在含氟聚合物胶乳之前降解。因此,所得处理过的反应产

物可基本上不含低分子量含氟有机化合物。就含氟聚合物分散体而言,反应产物可在与自由基形成过程接触之后凝结以获得凝结的含氟聚合物。由于反应产物(如,凝结的含氟聚合物)尚未暴露于阴离子交换树脂,因此反应产物可基本上不含二烷基胺和三烷基胺并且可具有改善的加工和最终性能特性。

[0029] 在一个实施例中,从水相中分离所需反应产物(如,在水性聚合反应过程中,其随后凝结)或者用水提取反应产物以形成水相。参见(例如)图2,该图示出本发明另一个实施例的流程图。在图2中,反应产物20可分离为所需反应产物和分离的水相(或水相)23,例如当反应产物为水性含氟聚合物分散体并且该分散体经过凝结,形成凝结的含氟聚合物和水相。作为另外一种选择,可使用水22提取反应产物20,从而形成水相。不期望的低分子氟化合物应当优先地提取到水相中,从而纯化所需反应产物。随后使水相与自由基形成过程24接触,从而导致含氟有机组分转换为组分物质。任选地,可从处理过的水相26中去除离子,如氟离子和阳离子,从而得到纯化水。任选地,这种水可重复用作原料以形成反应产物或重复用于提取步骤22中。

[0030] 在一个实施例中,如本领域已知,可加入额外的稳定剂(例如非氟化乳化剂)以稳定含氟聚合物分散体并防止在去除氟化乳化剂时过早凝结。

[0031] 自由基形成过程

[0032] 在本发明中,自由基形成过程是指生成自由基(特别是羟基自由基)的过程。此类生成自由基的过程是自由基的电化学生成过程,其与氟化合物反应,生成水、二氧化碳和氟离子等组分物质。

[0033] 自由基的电化学生成利用特定电极而实现,例如掺杂金刚石涂覆电极、掺杂金刚石粒子电极、氧化铅电极或它们的组合。

[0034] 通常,这些电极包括金属(例如Nb、Ti、Zr和/或Ta)、石墨和/或陶瓷基材(例如具有足够电导率的SiC和/或SiN),其涂覆有掺杂金刚石。通常这些电极通过化学蒸气沉积进行涂覆并且有时称为(薄)层金刚石电极。

[0035] 掺杂金刚石层的电阻率介于0.001至10 Ω cm(欧姆厘米)之间。通过用硼、磷、氮和/或硫掺杂金刚石,金刚石变得具有半导体性。优选地,使用硼或氮掺杂金刚石涂覆电极。硼的含量介于约0.05ppm(份每一百万份)至10000ppm之间,优选地介于约0.1ppm至100ppm之间。氮的含量介于约5ppm至100ppm之间。

[0036] 示例性硼掺杂金刚石涂覆电极可从以下公司商购获得:瑞士拉绍德封的阿德曼技术公司(Adamont Technologies SA, La-Chaux-de-Fonds(CH))、德国伊策霍的Condias有限公司(Condias GmbH, Itzehoe(Germany))、德国埃尔朗根的迪亚康有限公司(DiaCCon GmbH, Erlangen(Germany))、英国元素六公司(Element Six Ltd.(GB))和奥地利尼克拉斯多夫的保雅家有限公司(Pro Aqua GmbH, Niklasdorf(Austria))。

[0037] 本发明的电极能够生成羟基自由基(而不是 H_2+O_2)。此类电极也称为“高氧过电压阳极”。据信羟基自由基与组合物中的化合物反应,引起分解。

[0038] 电化学电池可按照本领域已知的那样进行组装。掺杂金刚石电极或氧化铅电极可以是阳极或阴极,但通常为阳极。

[0039] 电化学方法在连续条件下操作。通常,透过一对电极(优选地阳极为阳极氧化的位置)运行水相。在一个实施例中,在电化学电池中使用不止一个电极对。电池可以是单极性

或双极性,具有或不具有隔膜。在一个实施例中,可使用离子选择性膜。示例性电池设计在美国专利No.6,315,886(Zappi等人)中进行了详细描述。

[0040] 在一个实施例中,在自由基形成过程中电压为至少2、3、3.5或甚至4伏特并且不超过8、10、15或甚至20伏特。

[0041] 据信电流密度不是至关重要的,然而通常的电流密度为至少0.5、1或甚至2A/dm²(安培每平方分米)和至少6、8或甚至10A/dm²。

[0042] 在一个实施例中,自由基形成过程中的温度介于5℃至95℃之间,并且优选地为至少30℃。

[0043] 为了实现令人满意的电流,要与自由基形成过程接触的水性溶液的电导率应当为至少200μS/cm,优选地为至少500μS/cm。

[0044] 存在于或加入到要与自由基形成过程接触的水性溶液中的阴离子,例如硫酸根阴离子(SO₄²⁻),可提高溶液的电导率。典型的硫酸根离子含量为至少0.01、0.05、0.1、1或甚至5g/L;为至多50、100、150或甚至200g/L。

[0045] 在一个实施例中,可稀释水性溶液和/或加入阴离子以在电解过程中帮助去除低分子量含氟有机化合物。例如,如果水性溶液包含聚合物颗粒,则这些溶液可能由于电导率的降低而更难以电解,从而使得难以通过电解去除低分子量物质。稀释水性溶液和/或向水性溶液中加入阴离子(例如SO₄²⁻)可提高电导率并可更有效地去除低分子量含氟有机化合物。在一个实施例中,已经发现的是,可使用本发明的方法对含有至少0.0001重量%聚合物颗粒的水性溶液进行纯化。

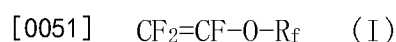
[0046] 反应产物

[0047] 本发明提供了一种通过使水性组合物接触自由基形成过程来处置低分子量含氟有机化合物的方法。在一个实施例中,反应产物为氟化单体的水性聚合反应产物。此类反应产物可以是含氟聚合物胶乳或凝结的含氟聚合物(即,从水性介质中(如,通过富集)分离的含氟聚合物颗粒)。在另一个实施例中,反应产物为氟化化合物合成物。这些反应产物在下文中有更详细的描述。

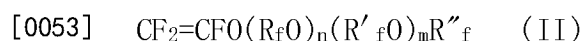
[0048] 在含氟聚合物的制备中,氟化单体在存在引发剂的情况下聚合。在水性聚合反应中,任选地使用氟化乳化剂。

[0049] 在本发明中,氟化单体为氟化烯烃。氟化烯烃的例子包括四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯。根据本发明的具体实施例,水性聚合反应涉及一种或多种氟化烯烃与任选的一种或多种氟化或非氟化共聚单体的共聚。共聚单体的例子包括全氟烷基乙烯基单体、乙烯、丙烯、氟化烯丙基醚(特别是全氟化烯丙基醚)以及氟化乙烯基醚(特别是全氟乙烯基醚)。还可包括其他氟化或非氟化的单体。

[0050] 根据本发明,可用于水性乳液聚合反应中的氟化共聚单体的例子包括符合以下化学式的那些:



[0052] 其中R_f表示可包含一个或多个氧原子的氟化脂族基团。优选地,氟乙烯基醚符合以下通式:



[0054] 其中R_f和R'_f是具有2至6个碳原子的不同的直链或支链氟亚烷基基团,m和n独立地

为0至10,并且 R_f 为具有1至6个碳原子的氟代烷基基团。根据上式的氟乙烯基醚的例子包括全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟正丙基乙烯基醚(PPVE-1)和 $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ 。

[0055] 此外,该聚合法还可涉及具有官能团(例如能够参与过氧化物固化反应的基团)的共聚单体。此类官能团包括卤素(例如Br或I),以及腈基。可列于本文的此类共聚单体的具体例子包括:

[0056] (a)具有以下化学式的溴代或碘代(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚:

[0057] $Z-R_f-O-CX=CX_2$

[0058] 其中每个X可相同或不同,并且表示H或F,Z为Br或I, R_f 为 C_1-C_{12} (全)氟亚烷基,任选地包含氯和/或醚氧原子;例如: $BrCF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2-O-CF=CF_2$ 等等;和

[0059] (b)包含溴或碘的氟化烯烃,例如具有以下化学式的那些:

[0060] $Z'-(R_f')_r-CX=CX_2$,

[0061] 其中每个X独立地表示H或F, Z' 为Br或I, R_f' 为 C_1-C_{12} 氟亚烷基,任选地包含氯原子,并且r为0或1;例如:三氟溴乙烯、4-溴-全氟丁烯-1等;溴氟烯烃,例如1-溴代-2,2-二氟乙烯和4-溴代-3,3,4,4-四氟丁烯-1;或碘氟烯烃,例如1-碘代-2,2-二氟乙烯和4-碘代-3,3,4,4-四氟丁烯-1。

[0062] 可用的含腈单体的例子包括符合以下化学式的其中一种的那些:

[0063] $CF_2=CF-CF_2-O-R_f-CN$

[0064] $CF_2=CFO(CF_2)_L CN$

[0065] $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_g(CF_2)_vOCF(CF_3)CN$

[0066] $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_kO(CF_2)_uCN$

[0067] 其中L表示2至12的整数; g 表示0至4的整数; k 表示1或2; v 表示0至6的整数; u 表示1至6的整数, R_f 为氟亚烷基或二价氟代醚基团。含腈液态氟化单体的具体例子包括全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ 和 $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$ 。

[0068] 在一个实施例中,氟化单体选自:四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基烷基乙烯基醚、全氟烯基乙烯基醚或全氟烷氧基烯基乙烯基醚、 $CF_2=CFOCF_2(CF_2)_3CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2Br$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2Br$ 。

[0069] 在一个实施例中,聚合反应基本上不含传统的氟化乳化剂。换句话说,聚合反应包含小于500、250、100、10或甚至0.1ppm的传统氟化乳化剂,例如完全或部分氟化的羧酸。换句话说,水性乳液聚合反应在不加入氟化乳化剂的情况下进行。也就是说,聚合反应在不存在氟化乳化剂的情况下引发或触发,并且在聚合反应期间不加入氟化乳化剂。此类聚合反应在美国专利No.5,453,477(Oxenrider等人)和6,255,384(McCarthy等人)中有所公开。根据美国专利No.6,255,384中所公开的不含乳化剂的水性乳液聚合反应,使用由还原剂和氧化剂组成的自由基引发剂体系来引发聚合反应,并且在聚合反应期间以一次或多次加料的方式加入引发剂体系。适用的氧化剂包括过硫酸盐,例如硫酸钾和硫酸铵;过氧化物,例如过氧化氢、过氧化钾、过氧化铵、叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯和叔戊基过氧化氢;三乙酸

锰、高锰酸钾、抗坏血酸；以及它们的混合物。合适的还原剂包括亚硫酸钠，例如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、重亚硫酸钠、亚硫酸铵一水合物和硫代硫酸钠、羟胺、肼、亚铁、有机酸（如草酸和柠檬酸）、以及它们的混合物。

[0070] 作为另外一种选择，不含乳化剂的水性聚合反应可涉及氧化剂和/或还原剂的初始进料，以及聚合反应期间还原剂或氧化剂的一批或多批追加进料，但不是两者都追加。在该过程中发生的聚合反应可具有的优点在于，可采用简单并且便捷的方式实施水性聚合过程，同时仍以高速率和良好收率获得稳定的聚合物分散体。

[0071] 在本发明的另一个实施例中，使用乳化剂来帮助分散。本发明的乳化剂可为部分氟化的或完全氟化的。

[0072] 在一个实施例中，氟化乳化剂选自磺酸和/或羧酸，例如： $C_8F_{17}SO_3X$ 、 $C_7F_{15}CO_2X$ 或 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOX$ ，其中X为阳离子，例如 Ca^{+2} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{+2} 。

[0073] 在另一个实施例中，氟化乳化剂选自：

[0074] $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$ (III)

[0075] 其中L表示非氟化、部分氟化或完全氟化的直链或支链亚烷基基团， R_f 表示部分或完全氟化的直链或支链脂族基团或者被至少一个氧原子中断的部分或完全氟化的直链或支链脂族基团， X^{i+} 表示化合价为i的阳离子，并且i为1、2或3。示例性氟化乳化剂包括： $CF_3O(CF_2)_{1-4}OCHFCH_2COOX$ ； $HCF_2O(CF_2)_{1-4}OCHFCH_2COOX$ 、 $CF_3CFHO(CF_2)_{1-4}OCHFCH_2COOX$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COOX$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOX$ ； $F(CF_2)_nO(CF_2CF_2O)_mCF_2COOX$ ，其中n为1至5，m为0至5；并且其中X为阳离子。示例性阳离子包括： Ca^{+2} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{+2} 。其他具体例子包括根据式(III)的乳化剂，其中L为氟化的支链亚烷基基团，优选地包含一个或多个 $-CF_3$ 支链。

[0076] 水性聚合反应使用本领域普通技术人员已知的技术而进行。在一个实施例中，所得含氟聚合物胶乳包含的固体含量为至少0.0001、0.001、0.01、0.1、0.5、1、2、5或甚至10重量%。在一个实施例中，所得含氟聚合物胶乳包含的固体含量不超过25、30、40、50、60、70或甚至75重量%。

[0077] 示例性含氟聚合物胶乳可包括：半结晶含氟均聚物，例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚三氟氯乙烯；熔点为60℃至330℃或甚至100℃至320℃的半结晶含氟热塑性塑料，例如四氟乙烯和全氟烷氧基乙烯基醚(PFA)的共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯(FEP)的共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物以及具有官能团的含氟聚合物（例如用于燃料电池应用的那些）；无定形含氟聚合物，其可固化以制备含氟弹性体，例如四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯的共聚物；以及它们的组合。

[0078] 在另一个实施例中，反应产物可为得自经典有机合成的产物（如，分子量低于5000g/mol的化合物）。此类合成的类型包括（例如）电化学氟化作用或直接氟化作用和六氟丙烯氧化物的低聚反应、乙烯基/烯丙基醚合成以及含Br、I和CN的烯烃以及氟化化合物的制备。通常，得自此类氟化有机合成的反应混合物包含酸（例如HF）、碱和酮作为副产物。

[0079] 低分子量含氟有机化合物

[0080] 使用如本文所公开的自由基生成过程，具有极性或反应性基团的化合物可选择性地转换为组分物质。此类极性基团或反应性基团可选自下列各项中的至少一者：醚、酯、酸和包含卤素的烯烃（例如 $CX_2=CX-R_f$ ，其中X独立地选自H或F并且 R_f 为氟化烷基； $CH_2=CH-(CF_2)_nF$ ，其中n为0至10；或六氟异丁烯）。这些低分子量含氟有机化合物可部分氟化或完全

氟化。

[0081] 由于低分子量含氟有机化合物可存在于含氟聚合物的聚合反应中或氟化化合物的合成中,因此本发明特别有利于这些低分子量含氟有机化合物的去除。这些低分子量含氟有机化合物可包括(例如)原料(例如单体或乳化剂,如有添加)或反应副产物。

[0082] 适用于降解的含氟有机化合物包括:酸,例如 R_F-COO^- 和 $R_F-SO_3^-$,其中 R_F 为具有或不具有杂原子的氟化烷基链,任选地包含另外的官能团,优选地 R_F 为支链的烷基链,更优选地为具有至少一个 $-CF_3$ 支链的支链烷基链;醇,例如 $R_F-(CH_2)_xOH$,其中 R_F 如上定义;酯,例如 R_F-COOR ,其中 R_F 如上定义并且 R 为烃、氟化烷基或芳族取代基;氟化乙烯基醚,例如 $R_F-O-CX=CH_2$,其中 R_F 如上定义并且 X 独立地选自H、Cl和F;氟化单体,例如 $R_F-O-(CH_2)_z-CX=CH_2$ 、 $R_F-OOC-CH=CH_2$ 和 $R_F-CX=CH_2$,其中 R_F 和 X 如上定义;氟化低聚物,例如 $Y(TFE)_o(HFP)_p(CF_2)_q$ (乙烯基醚) $_r(CF_2)-(C_2)-W$,其中 Y 为羧基、磺酸、硫酸盐或H,并且 W 选自 COO^- 、 OSO_3^- 、 SO_3^- 和 OH^- ,并且 o 、 p 和 q 独立地选自1至10;和惰性氟化液体,例如 $(R_F)_3N$ 和 $R_F-O-R'_F$,其中 R_F 如上定义并且 R'_F 为具有或不具有杂原子的氟化烷基链,任选地包含另外的官能团。适用于降解的含氟化合物也可包含额外的Cl、Br或I原子。

[0083] 适用于降解的额外含氟有机化合物包括链转移剂,其为包含Br和/或I的氟化化合物,例如 $X-R_f-X$,其中 X 独立地选自Br和I并且 R_f 为氟化烷基)。示例性化合物包括: CF_2Br_2 、 CF_2BrI 、 CF_2I_2 、 ICF_2-CF_2I 、 $BrCF_2-CF_2I$ 、 $I(CF_2)_nI$ 和 $CF_3-(CF_2)_nI$,其中 n 为3至10。适用于降解的额外含氟有机化合物包括酮,例如由六氟丙烯氧化物合成产生的 $CF_3-C(O)-CF_3$ 。

[0084] 适用于降解的额外含氟有机化合物包括得自含氟聚合物聚合反应的具有阴离子端基的低分子量含氟有机化合物,例如上述的那些。此类阴离子端基的例子包括羧酸基团、磺酸基团和硫酸基团,这些酸的盐也包括在内。这些低分子量含氟有机化合物的分子量和含量通常将随聚合反应条件而变化。

[0085] 低分子量含氟有机化合物的结构将取决于例如被聚合的单体、聚合反应条件以及具体的引发剂体系和/或所用的链转移剂。一般来讲,可形成的低分子量含氟有机化合物将为具有一个或两个离子基团的化合物。通常,此类离子基团包括羧酸基团、磺酸基团、硫酸基团、以及上述酸的盐。低分子量含氟有机化合物通常还包含衍生自参与聚合反应的单体的单元。此类单元的多种组合可存在于低分子量含氟有机化合物中。

[0086] 在另一个实施例中,可降解的低分子量含氟有机化合物包括:聚合反应过程中所用的液体和氟化烃化合物,例如惰性氟化液体,如氟化烷基胺、氟化聚醚和氟化烷基。

[0087] 这些氟化烃化合物可存在于水性凝结相中或通过富集产生的滤出液中,通常包含3至25个碳原子,优选地介于5和20个碳原子之间并且可包含最多2个选自氧、硫或氮的杂原子。合适的氟化烃包括氟化饱和直链、支链和/或环状脂族化合物,例如氟化直链、支链或环状烷烃;氟化芳族化合物,例如全氟苯或全氟十四氢菲。它也可以是氟化烷基胺,例如氟化三烷基胺。它还可以是氟化环状脂族,例如萘烷;并且优选环中包含氧或硫的杂环脂族化合物,例如全氟-2-丁基四氢呋喃。

[0088] 氟化烃的具体例子包括全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟萘烷、全氟甲基萘烷、全氟甲基环己烷、全氟(1,3-二甲基环己烷)、全氟二甲基十氢化萘、全氟苄、全氟(十四氢菲)、全氟二十四烷、全氟煤油、八氟萘、聚(三氟氯乙烯)的低聚物、全氟(三烷基胺)(例如全氟(三丙胺)、全氟(三丁胺)或全氟(三戊胺))和八氟甲苯、六氟苯以及商用的氟化溶剂,例如均由3M

公司(3M Company)制备的Fluorinert FC-75、FC-72、FC-84、FC-77、FC-40、FC-43、FC-70、FC5312或FZ348。合适的惰性液体和高度氟化烃化合物为 $C_3F_7-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CHF-CF_3$ 和 $C_3F_7-[O-CF(CF_3)-CF_2]_n-O-CHF-CF_3$,其中n为2至10。

[0089] 由于自由基形成过程在水性环境中进行,因此适用于在25℃下于水中降解的含氟有机化合物的溶解度为至少0.1ppm、1ppm、2ppm、5ppm、10ppm、25ppm或甚至50ppm。

[0090] 可从反应产物或水相中去除的这些低分子量含氟有机化合物的分子量通常小于5000、2500、2000、1500、1000、500或甚至350g/mol。

[0091] 提取

[0092] 在一个实施例中,可使用水提取凝结的或未凝结的反应产物或反应产物的水相,从而形成水相,以去除不期望的低分子量含氟有机化合物。在另一个实施例中,可通过蒸汽蒸馏来纯化反应产物,其随后会浓缩成水相。在一些实施例中,可通过离子交换处理水相以浓缩不期望的低分子量含氟有机化合物。离子交换过程包括使用通过单独的阴离子交换剂和单独的阳离子交换剂进行的单独水处理;作为另外一种选择,可使用混合的离子交换剂方法。然而,使用阴离子离子交换的水相处理将二烷基胺和三烷基胺引入所得产物中。

[0093] 如果将含氟聚合物分散体或凝结的含氟聚合物分散体与阴离子交换树脂接触,则二烷基胺和三烷基胺可存在于含氟聚合物中并且可改变所得含氟聚合物或反应产物的物理特性。然而,另外据信在一个实施例中,这些二烷基胺和三烷基胺可在自由基形成过程中降解。示例性二烷基胺和三烷基胺,例如 R_2NH 或 R_3N ,其中R独立地选自烷基,任选地包含官能团,例如羟基。R基团的例子包括: $CH_3(-CH_2)_n-$ 或 $CH_2OH(-CH_2)_n-$,其中n为0至3。示例性二烷基胺和三烷基胺包括 $[CH_3(-CH_2)_2][CH_3(-CH_2)_3]NH$ 、 $(CH_3)_2NH$ 和 $(CH_3)_3N$ 。

[0094] 去除氟离子和阳离子

[0095] 由于自由基形成过程可使含氟有机化合物降解为 F^- 和阳离子等等,因此可通过沉淀过程去除这些离子以对样品进行预清洗。用以去除氟离子的示例性沉积过程包括与钙盐或羟基磷灰石(apatite)接触,其将形成含有氟离子的不溶解沉淀物。相似地,可选择性地加入其他盐以形成含有可存在的阳离子的不溶解沉淀物。

[0096] 纯化水

[0097] 通过使用本文所述的方法,也就是使用自由基形成过程和离子交换并随后进行沉淀步骤的反应产物处理过程,通常会导致提供具有低离子含量并且总有机氟含量低于1000或甚至500ppm的水。所回收的水的纯度通常将足以允许在后续的合成或过程中使用水。例如,这种水可重新循环到过程中,或者作为原料用于后续反应或用于将所需化合物提取到水相中。

[0098] 纯化产物

[0099] 通过使用本文所述的方法,可获得纯化产物。在一个实施例中,反应产物基本上不含金属离子(即,小于500、100或甚至50ppm)。作为另外一种选择或除此之外,反应产物基本上不含二烷基胺和三烷基胺(即,小于500、250、100或甚至50ppm)。另外,获得一种分散体,其基本上不含含氟有机化合物,该化合物具有一个或多个极性和/或反应性基团并且具有低分子量,换言之,其分子量为3000、2000、1500、1000、500、300或甚至150g/mol或更小。基本上不含是指这些低分子量含氟有机化合物的总量为零,或者如果存在,基于固体量计,含量不超过500ppm,通常含量小于100ppm。

[0100] 通过去除具有一个或多个极性或反应性基团的低分子量含氟有机化合物,可获得含氟聚合物,其可提供改善的特性或符合其他纯度规格。例如,当每单位质量的含氟聚合物产物中离子基团的量较大时,含氟聚合物的熔融处理可受到不利影响和/或含氟聚合物可能不具有特定应用所需的纯度。这在使用含氟聚合物来制备用于半导体应用或燃料管理体系中的含氟弹性体时尤其可用。

[0101] 在一个实施例中,本发明有利地提供了一种完全处理体系,其中低分子量含氟有机化合物不仅从所需氟化组合物中去除,而且还分解为其组分物质,例如二氧化碳、氟离子和简单硫酸盐。

[0102] 可使用获得的反应产物涂覆基底,例如织物、金属表面、玻璃和塑性表面。

[0103] 本发明的一些实施例包括:

[0104] 实施例1:一种组合物,包含:氟化单体的水性聚合反应产物,并且其中聚合反应在以下条件下引发:(i)在不存在氟化乳化剂并且在聚合反应过程中不加入氟化乳化剂的情况下或(ii)在存在氟化乳化剂的情况下,该氟化乳化剂选自:

[0105] $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$

[0106] 其中L表示非氟化、部分氟化或完全氟化的直链或支链亚烷基基团, R_f 表示部分或完全氟化的直链或支链脂族基团或者被至少一个氧原子中断的部分或完全氟化的直链或支链脂族基团, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3;其中反应产物和/或所得水相基本上不含二烷基胺和三烷基胺,并且基本上不含低分子量含氟有机化合物。

[0107] 实施例2:实施例1的组合物,其中水相聚合反应产物为固体含量为至少0.0001重量%的含氟聚合物胶乳。

[0108] 实施例3:实施例1的组合物,其中水相聚合反应产物为凝结的聚合物。

[0109] 实施例4:前述实施例中任一项的组合物,其中氟化乳化剂为部分氟化的。

[0110] 实施例5:实施例1至4中任一项的组合物,其中氟化乳化剂选自下列各项中的至少一者: $CF_3O(CF_2)_{1-4}OCHF_2CF_2COOX$; $HCF_2O(CF_2)_{1-4}OCHF_2CF_2COOX$; $C_3F_7OCF(CF_3)COOX$; $CF_3CFHO(CF_2)_{1-4}OCHF_2CF_2COOX$ 和 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOX$; $F(CF_2)_nO(CF_2CF_2O)_mCF_2COOX$,其中n为1至5,m为0至5并且其中X为阳离子。

[0111] 实施例6:前述实施例中任一项的组合物,其中氟化单体选自:四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基烷基乙烯基醚、全氟烯基乙烯基醚或全氟烷氧基烯基乙烯基醚、 $CF_2=CF_2OCF_2(CF_2)_3CF_2CN$ 、 $CF_2=CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CF_2OCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CF_2OCF_2CF_2CF_2Br$ 和 $CF_2=CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2Br$ 。

[0112] 实施例7:前述实施例中任一项的组合物,其中反应产物基本上不含金属离子。

[0113] 实施例8:一种纯化产物的方法,包括下列步骤:

[0114] (i)提供一种粗产物,其包含至少一种低分子量含氟有机化合物,其中低分子量含氟有机化合物经过氟化并且包含极性基团和/或反应性基团;(ii)使用水从产物中提取低分子量含氟有机化合物以形成提取物;(iii)使提取物接触自由基形成过程以使低分子量含氟有机化合物降解为二氧化碳、水、氟离子和任选的阳离子;(iv)任选地,去除氟离子和阳离子;和(v)任选地将来自步骤(iii)的水用于步骤(ii)中。

[0115] 实施例9:实施例8的方法,其中通过沉淀过程或离子交换过程去除氟离子。

[0116] 实施例10:实施例8至9中任一项的方法,其中极性基团选自下列各项中的至少一

者：醚、酯和酸。

[0117] 实施例11：实施例8至9中任一项的方法，其中反应性基团选自下列各项中的至少一者：烯烃、卤化物和包含溴或碘原子中至少一者的烷基基团。

[0118] 实施例12：实施例8至9中任一项的方法，其中低分子量含氟有机化合物为惰性氟化液体。

[0119] 实施例13：实施例8至12中任一项的方法，其中粗产物为含氟聚合物胶乳或凝结的含氟聚合物。

[0120] 实施例14：实施例13的方法，其中含氟聚合物选自下列各项中的至少一者：半结晶含氟聚合物、半结晶含氟热塑性塑料、无定形含氟聚合物以及它们的组合。

[0121] 实施例15：实施例8至14中任一项的方法，其中粗产物衍生自氟化化合物合成。

[0122] 实施例16：实施例8至15中任一项的方法，还包括在从产物中提取低分子量含氟有机化合物之前加入碱。

[0123] 实施例17：实施例8至16中任一项的方法，其中自由基形成过程为电化学过程。

[0124] 实施例18：实施例17的方法，其中电化学过程涉及羟基自由基生成电极。

[0125] 实施例19：实施例18的方法，其中羟基自由基生成电极选自硼掺杂金刚石涂覆电极、氧化铅电极或掺杂硼的金刚石粒子电极。

[0126] 实施例20：实施例19的方法，其中硼掺杂金刚石涂覆电极的硼按0.05ppm至10000ppm进行掺杂。

[0127] 实施例21：实施例8至20中任一项的方法，其中电化学过程中所用的电势为3至15伏特。

[0128] 实例

[0129] 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他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明，否则在这些实例中，所有百分比、比例和比值均按重量计。

[0130] 除非另外指明或显而易见，否则所有材料均可从(例如)密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company; St. Louis, MO)商购获得，或者是本领域技术人员已知的。

[0131] 以下实例中使用这些缩写：g=克、kg=千克、mg=毫克、min=分钟、mol=摩尔；cm=厘米、mm=毫米、ml=毫升、L=升、mS=毫西门子、μS=微西门子、MPa=兆帕和wt=重量。

[0132] 方法

[0133] 氟化物含量

[0134] 使用方法DIN38405-D4“German Standard Methods for the Analysis of Water, Waste Water and Sludge; Anions(Group D); Measurement of Fluoride”(用于分析水、废水和油泥的德国标准方法；阴离子(D组)；氟化物的测量)确定可溶无机氟化物的量并且使用“Wickbold pulping and Ion Chromatography”(威克波耳德制浆和离子色谱法)对氟化物总量进行分析。样本中的有机氟化物总量(TOF)计算为氟化物总量与无机氟化物之间的差值： $c(F_{\text{有机}}^-) = c(F_{\text{总}}^-) - c(F_{\text{无机}}^-)$ 。

[0135] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-$ 和全氟戊酸($\text{C}_4\text{F}_9\text{COO}^-$)含量

[0136] 用内标掺杂1mL样品并且用三氟化硼(BF_3)/甲醇试剂使样品酯化。在高温下搅拌

混合物30分钟,并且随后通过顶空气相色谱法(GC)结合质谱仪(MS)来确定所制备的 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-COOH}$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COOH}$ 的酯的量。检测限值为1ppm。

[0137] 残余乙烯基醚单体含量:

[0138] 残余单体PPVE和MV31按照以下方式进行分析:

[0139] 将2mL样品在20mL顶空小瓶中称重、密封并且加热至70℃保持2小时。将1000μL气相注入配有火焰离子化检测器的顶空GC中,并对其进行单体全氟丙基乙烯基醚(PPVE)和全氟-3-甲氧基-1-丙烯乙烯基醚(MV31)分析。检测限值≤0.01ppm。

[0140] 电导率

[0141] 根据DIN-EN27888“Water Quality:Determination of Electroconductivity”(水质:电导率的测定)使用得自瑞士祖芬根的瑞士万通公司(Metrohm Schweiz AG, Zofingen, Switzerland)的712型热导计在20℃下测量电导率。

[0142] 固体含量:固体含量可采用热重分析法测定。假定本文所表示的固体含量为聚合物含量并且未针对其他不易挥发物进行校正。

[0143] 实例1:通过用匀化器凝结含氟聚合物胶乳而获得3100mg/L $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COO}^-\text{NH}_4^+$ 水溶液(按照美国公布No.2007-0025902:Compound11(化合物11)中所述进行制备)。在20至27℃下,将1L的此 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COO}^-\text{NH}_4^+$ (pH=2,7,电导率为约5mS/cm)水溶液在烧杯中进行电解。阳极为200cm²铌电极,其涂覆有得自德国Condias公司(Condias GmbH-German)的硼掺杂金刚石层。阴极为硼掺杂金刚石电极。表1中所示为电解中所用的条件。

[0144] $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COO}^-$ 通过

[0145] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COO}^-$ (OPA)降解为F⁻的过程由GC-MS进行监测,结果示于表1中。

[0146] 表1

[0147]

时间 (小时)	电流 (安培)	电压 (伏特)	浓度(mg/g)	
			$\text{CF}_3\text{O(CF}_2\text{)}_3\text{OCHF CF}_2\text{COO}^-$	OPA
0	0.2	2.8	3100	0
2.7	0.2	4.7	1700	190
8.3	0.2	4.7	120	410
16.7	0.2	4.5	14	140
21.2	0.2	4.6	7	70

[0148] 实例2:如实例1中所述将1L水溶液电解,该水溶液包含:500mg/L $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COO}^-\text{NH}_4^+$;100ppm非离子烷基酚乙氧基化物,其可以商品名“TRITON X100”得自密歇根州米德兰陶氏化学公司(Dow Chemical Co.,Midland,MI);和100ppm乙氧基化异十三烷醇,其可以商品名“GENAPOL”得自德国科莱恩公司(Clariant SE,Germany)。通过超滤作用使含氟聚合物胶乳富集,从而获得水性溶液。表2中所示为电解中所用的条件。

[0149] $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-COO}^-$ 通过

[0150] OPA降解为F⁻的过程由GC-MS进行监测,结果示于表2中。

[0151] 表2

[0152]

时间 (小时)	电流 (安培)	电势 (伏特)	浓度(mg/g)	
			CF ₃ O(CF ₂) ₃ OCHF ₂ CF ₂ COO ⁻	OPA
0	0.2	3.8	500	0
3	0.2	4.8	130	90
5.3	0.2	4.5	20	45
14.3	0.2	4.3	<1	<1

[0153] 实例3:用水提取PPVE(C₃F₇-O-CF=CF₂)的粗合成物。所提取的水相的pH=2.5、电导率为3mS/cm,并且包含约200mg PPVE/L水、全氟戊酸以及一些其他氟化离子物质。在25至40℃下,用包含两个金刚石阳极和三个金刚石阴极的层叠体(电极面积为200cm²)在封闭滚筒内对提取的水相进行电解。PPVE通过TOF和全氟戊酸的降解由GC-MS进行监测。电解34小时后,检测不到任何PPVE。表3中所示为条件和结果。

[0154] 表3

[0155]

时间 (小时)	电流 (安培)	电势 (伏特)	浓度		
			全氟戊酸 (μg/g)	TOF (mg/L)	F- (mg/L)
0	15	8.7	1200	2000	200
2	7.5	7.2	16	nm	nm
16	7.5	7.2	<1	200	1500
34	7.0	8.7	<1	100	1400

[0156] nm表示未测量。

[0157] 实例4:用水提取CF₃-O-(CF₂)₃-O-CF=CF₂的粗反应产物。提取的水相具有pH=2.5,并且包含约600mg乙烯基醚/L水和CF₃-O-CF₂-CF₂-COOH。提取的水相根据实例3进行电解。CF₃-O-(CF₂)₃-O-CF=CF₂和OPA的降解由GC-MS进行监测。电解30小时后,检测不到任何乙烯基醚。表4中所示为电解中所用的条件和包括TOF和F⁻测量的结果。

[0158] 表4

[0159]

时间 (小时)	电流 (安培)	电势 (伏特)	浓度		
			OPA ($\mu\text{g/g}$)	TOF (mg/L)	F- (mg/L)
0	9.5	7.8	23000	14000	1000
2	1.0	4.0	3000	NM	NM
16	1.0	4.1	<1	1700	9000
30	1.0	4.2	<1	500	9800

[0160] nm表示未测量。

[0161] 注意:表4中过程开始和过程结束之间的TOF/F⁻差值可能是由于氟化盐沉淀而造成。

[0162] 实例5:取实例3中电解34小时后的500g样品进行处理,并在室温下与200mL阴离子交换树脂(Amberlite IRA-4020H,得自罗门哈斯公司(Rohm and Haas))一起搅拌6小时。随后去除树脂,并将200g处理过的样品与50g阳离子交换树脂(Dowex MN0 sphere650C(H),得自陶式化学公司(Dow Chemical))一起搅拌3小时。去除树脂,并对经过离子交换的样品进行pH、F⁻浓度和电导率分析。结果列于表5中。

[0163] 实例6:在室温下,用200mL阴离子交换树脂(Amberlite IRA-4020H,得自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))将500g的实例4中电解30小时后的样品处理6小时。随后去除树脂,并将200g处理过的样品与50g阳离子交换树脂(Dowex MN0 sphere650C(H),得自陶式化学公司(Dow Chemical))一起搅拌3小时。去除树脂,并对经过离子交换的样品进行pH、F⁻浓度和电导率分析。结果列于表5中。

[0164] 表5

[0165]

		pH	F- (mg/L)	电导率
实例 5	初始值	1.8	1400	6.6mS/cm
	阴离子交换后	10.3	10	130 $\mu\text{S/cm}$
	阳离子交换后	4.0	10	200 $\mu\text{S/cm}$
实例 6	初始值	1.3	9000	30mS/cm
	阴离子交换后	10.2	80	600 $\mu\text{S/cm}$
	阳离子交换后	3.5	80	1.0mS/cm

[0166] 实例7:将1L固体含量为0.1重量%的经稀释的含氟聚合物水性胶乳(TFE20mol%, VDF59mol%和CF₂=CF-O-(CF₂)₃-O-CF₃21mol%)在30℃下进行电解。在电解之前向胶乳中加入3g Na₂SO₄,并且胶乳包含90 $\mu\text{g/g}$ CF₃-O-(CF₂)₃-O-CHF-CF₂COO⁻作为乳化剂。使用100cm²铌电极的阳极进行电解,该电极涂覆有得自Condias有限公司(Condias GmbH)的硼掺杂金刚

石层。所用电压/电势为16.4V,并且电流介于3.5至4.5安培之间。电解100分钟后,CF₃-O-(CF₂)₃-O-CHF-CF₂COO⁻的含量减少至50μg/g。

[0167] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的可预知的修改和更改对于本领域的技术人员将显而易见。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。

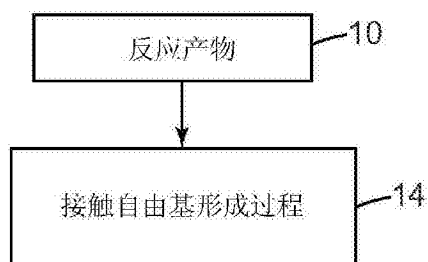


图1

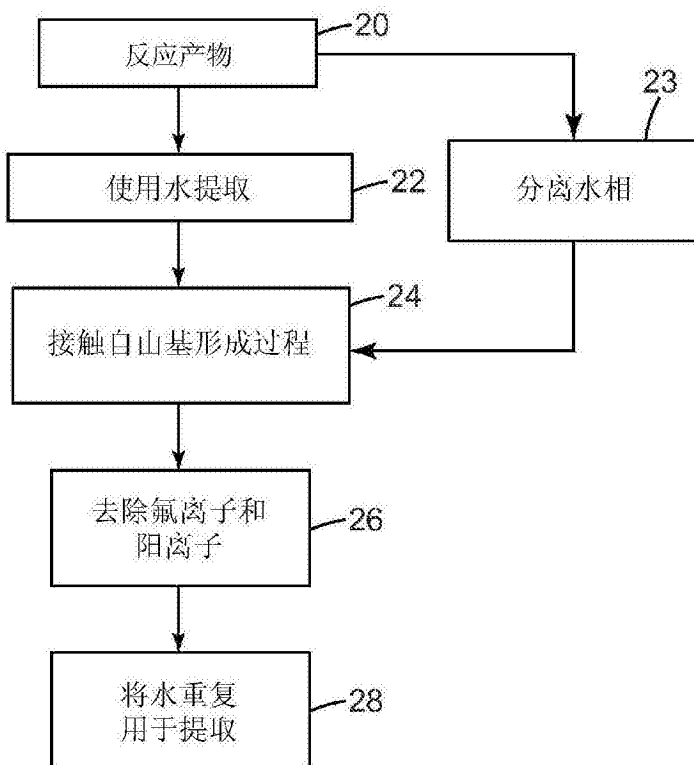


图2