



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101087816 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200580044511. 2

(22) 申请日 2005. 12. 19

(30) 优先权数据

60/638, 329 2004. 12. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/046263 2005. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/069104 EN 2006. 06. 29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·R·库姆斯 D·W·约翰逊

S·T·布雷斯克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08F 6/16(2006. 01)

C08J 3/02(2006. 01)

C08J 11/00(2006. 01)

C08L 27/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1329622 A, 2002. 01. 02, CN1329622A, 参  
见权利要求2、10, 第3页第20-22行, 第5页第3-4  
行, 第7页第8-17行, 实施例.

审查员 金华

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用具有抗降解成三烷基胺的官能团的阴离子  
交换聚合物从含氟聚合物水分散体中去除含氟表  
面活性剂

(57) 摘要

一种减少稳定的包含含氟表面活性剂的含氟  
聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量的方法,  
包括使稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物  
水分散体与包含聚合物和季铵官能团的阴离子交  
换树脂接触以减少含氟表面活性剂的含量, 所述  
官能团抵抗释放三烷基胺的降解。在含氟表面  
活性剂含量减少后从分散体中分离阴离子交换树  
脂。

1. 一种减少稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量的方法,包括:

使所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与包含聚合物和官能团的阴离子交换树脂接触以减少含氟表面活性剂的含量,所述官能团包含含有二甲基羟烷基胺部分的季铵基团;和

在含氟表面活性剂含量减少后从所述分散体分离所述树脂。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述二甲基羟烷基胺部分的烷基具有 1-4 个碳原子。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述二甲基羟烷基胺部分包括二甲基乙醇胺。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子交换树脂的所述聚合物包括苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 300ppm 的预定水平。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 100ppm 的预定水平。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 50ppm 的预定水平。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体与所述阴离子交换树脂的所述接触在 45°C 到 65°C 进行。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体与所述离子交换树脂的所述接触在固定床中或在包含分散体和阴离子交换树脂浆液的搅拌槽中进行。

10. 一种减少稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量的方法,包括:

使所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与包含聚合物和官能团的阴离子交换树脂接触以减少含氟表面活性剂的含量,所述官能团包含通过 C2 到 C6 烷基连接到所述基体上的季铵基团;和

在含氟表面活性剂含量减少后从所述分散体分离所述树脂。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述阴离子交换树脂的所述聚合物包括苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,而且 C2 到 C6 烷基连接到该聚合物的苯环上。

12. 权利要求 10 的方法,其中所述季铵基团通过正丁基连接到所述聚合物上。

13. 权利要求 10 的方法,其中所述官能团包含三甲基胺部分。

14. 权利要求 10 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 300ppm 的预定水平。

15. 权利要求 10 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 100ppm 的预定水平。

16. 权利要求 10 的方法,其中所述稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂的所述接触将含氟表面活性剂的含量减少至不超过 50ppm 的预定水平。

17. 权利要求 10 的方法,其中进行所述分散体与所述阴离子交换树脂的所述接触在

45°C到 65°C进行。

18. 权利要求 10 的方法,其中所述分散体与所述离子交换树脂的所述接触在固定床中或在包含分散体和阴离子交换树脂浆液的搅拌槽中进行。

## 用具有抗降解成三烷基胺的官能团的阴离子交换聚合物 从含氟聚合物水分散体中去除含氟表面活性剂

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种从含氟聚合物水分散体中去除含氟表面活性剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 含氟表面活性剂一般在含氟聚合物的分散聚合中用作聚合助剂,该含氟表面活性剂起非调聚分散剂的作用。例如,含氟表面活性剂的这一用途早先描述在美国专利 2,559,752(Berry)中。由于环境关系并因为含氟表面活性剂是昂贵的,因此已研发出从废水和含氟聚合物水分散体中回收它们的方法。

[0004] 从含氟聚合物分散体中去除含氟表面活性剂的一个方法公开在美国专利 4,369,266 中,包括添加稳定表面活性剂,接着超滤浓缩。该专利教导通过水渗透可去除高比例的含氟表面活性剂。还已知通过吸附到离子交换树脂上去除含氟表面活性剂,如美国专利 3,882,153(Seki 等)和美国专利 4,282,162(Kuhls)所教导的。Kuhls 教导了聚合物从分散体或在待浓缩的聚合物水分散体中凝结后溶解在水相中的氟化乳化剂的回收。US 2003/0125421(Bladel 等)还教导了通过与阴离子交换剂接触从含氟聚合物分散体中去除含氟乳化剂。

[0005] 使用阴离子交换树脂用于从含氟聚合物分散体中去除含氟表面活性剂的已知方法使用强碱性阴离子交换树脂或弱碱性阴离子交换树脂。尽管弱碱性树脂由于它们能更容易地再生而有用,但在需要将含氟表面活性剂减少到非常低的水平时以及为了高度利用树脂时,强碱性树脂是优选的。强碱性离子交换树脂还具有对介质的 pH 较不敏感的优点。

[0006] 为从分散体中去除含氟表面活性剂的用途所公开的强碱性树脂使用在基体聚合物的苄基上带有三甲基胺的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物基体,即,提供季铵官能团。例如,Bladel 等人教导由 Rohm and Haas 以商标 AMBERLITE<sup>®</sup> 402 出售的树脂的使用,其在阴离子交换基团中包含三甲基胺部分。这种阴离子交换树脂的使用易于将极少量的三甲基胺释放到分散体中。这归因于树脂中残留的三甲基胺和离子交换基团的逐步降解,较高的分散体处理温度促进了该降解。甚至极少量(5ppb 的气味阈值)的三烷基胺如三甲基胺也具有强烈气味,在加工分散体时,这是不可取的。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供一种减少稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量的方法,包括使稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与包含聚合物和季铵官能团的阴离子交换树脂接触,该官能团抵抗释放三烷基胺的降解。

[0009] 根据本发明优选的实施方案,提供一种方法用于减少稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量,其包括使稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与包含聚合物和官能团的阴离子交换树脂接触,该官能团包含含有二甲基羟烷基胺部分的季铵基团。在含氟表面活性剂含量减少后,从分散体分离该阴离子交换树脂。

[0010] 根据本发明的另一个优选实施方案,提供一种方法用于减少稳定的包含含氟表面

活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量,其包括使稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与包含聚合物和官能团的阴离子交换树脂接触。该季铵官能团通过 C2 到 C6 烷基连接到聚合物上。在含氟表面活性剂含量减少后,从分散体分离该阴离子交换树脂。

[0011] 发明详述

[0012] 含氟聚合物分散体

[0013] 根据本发明处理的稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体由分散聚合制备(也称为乳液聚合)。含氟聚合物水分散体是稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体,其是指它包含充足的非离子表面活性剂以便在含氟表面活性剂含量减少时防止分散体凝结。如下文更详细的解释,根据何时使用本发明的方法,非离子表面活性剂可以已经存在或在根据本发明处理之前添加用于稳定。浓缩后,含氟聚合物水分散体用作涂覆或浸渍组合物和用于制备流延薄膜。

[0014] 含氟聚合物分散体由单体制成的聚合物粒子组成,其中至少一种单体包含氟。用于本发明的水分散体的粒子的含氟聚合物独立地选自三氟乙烯、六氟丙烯、一氯三氟乙烯、二氯二氟乙烯、四氟乙烯、全氟烷基乙烯单体、全氟(烷基乙烯醚)单体、偏二氟乙烯和氟乙烯的聚合物和共聚物。

[0015] 当分散体的含氟聚合物组分是聚四氟乙烯(PTFE)时,本发明是特别有用的,所述的聚四氟乙烯包括不可熔融加工的改性的PTFE。聚四氟乙烯(PTFE)是指没有任何有效的共聚单体存在自身聚合的四氟乙烯。改性的PTFE是指TFE与如此小浓度的共聚单体的共聚物以致获得的聚合物的熔点基本不会降低到PTFE的熔点以下。这种共聚单体的浓度优选小于1重量%,更优选小于0.5重量%。改性的PTFE包含少量的改进了烘焙(熔化)期间成膜能力的共聚单体改性剂,如全氟烯烃,特别是六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE),其中烷基包含1到5个碳原子,优选全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)。还包括氯三氟乙烯(CTFE)、全氟丁基乙烯(PFBE)或将庞大的侧基引入到分子中的其它单体。PTFE一般具有至少 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融蠕变粘度。这种高熔融粘度表明PTFE在熔融态不流动并因此不可熔融加工。PTFE和改性的PTFE常常以分散体的形式出售并在集装箱中运输,而且可以容易地使用本发明的方法用于减少这种分散体的含氟表面活性剂含量。

[0016] 分散体的含氟聚合物组分可以是可熔融加工的。可熔融加工意味着聚合物能够在熔融态被加工(即由熔体制成成形制品如薄膜、纤维和管等,其呈现足够的强度和韧性用于它们预期的目的)。这种可熔融加工的含氟聚合物的例子包括四氟乙烯(TFE)和至少一种氟化的可共聚单体(共聚单体)的共聚物,该可共聚单体以充足的量存在于聚合物中以将共聚物的熔点显著降低至TFE均聚物、聚四氟乙烯的熔点以下,例如降低至不超过 $315^\circ\text{C}$ 的熔融温度。这种含氟聚合物包括聚氯三氟乙烯、四氟乙烯(TFE)或氯三氟乙烯(CTFE)的共聚物。优选的TFE的共聚单体是具有3到8个碳原子的全氟烯烃如六氟丙烯(HFP),和/或全氟(烷基乙烯醚)(PAVE),其中线性或支化的烷基包含1到5个碳原子。优选的PAVE单体是其中烷基包含1、2、3或4个碳原子的那些,而且共聚物可以用若干个PAVE单体制备。优选的TFE共聚物包括FEP(TFE/HFP共聚物)、PFA(TFE/PAVE共聚物)、其中PAVE是PEVE和/或PPVE的TFE/HFP/PAVE和MFA(TFE/PMVE/PAVE,其中PAVE的烷基具有至少两个

碳原子)。可熔融加工的共聚物通过将一定量的共聚单体并入到共聚物中以提供一般具有约 1-100g/10min 的熔体流动速率的共聚物来制备,上述熔体流动速率根据 ASTM D-1238 在特定共聚物的标准温度下进行测量。一般,熔体粘度的范围为  $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$  到约  $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,优选  $10^3$  到约  $10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,在  $372^\circ\text{C}$  根据修改的 ASTM D-1238 方法测量,如美国专利 4,380,618 所述。另外的可熔融加工含氟聚合物是乙烯或丙烯和 TFE 或 CFEFE,特别是 ETFE、ECTFE 和 PCTFE 的共聚物。其它有用的聚合物是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的成膜聚合物和偏二氟乙烯的共聚物以及聚氟乙烯 (PVF) 和氟乙烯的共聚物。

[0017] 优选的聚合物 PTFE 的水分散体聚合的典型方法是将 TFE 蒸汽喂入到含有含氟表面活性剂、石蜡和去离子水的加热的反应器中的方法。如果需要降低 PTFE 树脂的分子量也可以添加链转移剂。添加自由基引发剂溶液,并且随着聚合进行,添加另外的 TFE 以保持压力。通过循环冷却水通过反应器夹套去除反应放出的热。若干小时后,停止进料,给反应器排气并用氮气吹扫,并将容器中的未加工分散体转移至冷却容器。去除石蜡并将聚合物分散体转移至分散体浓缩操作,该操作产生用于本发明实践的稳定的分散体。在分散体浓缩操作中,借助于非离子表面活性剂浓缩该分散体,如 Marks 等人的美国专利 3,037,953 和 Holmes 的美国专利 3,704,272 中所教导,以便将固体从标称的 35wt% 增加到约 60wt%。Miura 等人的美国专利 6,153,688 公开了相似方法。芳族醇乙氧基化合物可用作非离子表面活性剂,但由于对芳族化合物可能的环境危害的担忧,优选的非离子表面活性剂是脂族醇乙氧基化合物。适宜的非离子表面活性剂包括任何的各种脂族醇乙氧基化合物或其混合物,其在浓缩中提供所需的浊点并在分散体中提供所需的性质,例如低烧尽温度、分散稳定性等。特别优选的非离子表面活性剂是式  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  的化合物或其混合物,其中 R 是支化的烷基、支化的烯基、环烷基或具有 8-18 个碳原子的环烯基烃基,n 是 5 到 18 的平均值。

[0018] 因此,如上所述制造的含非离子表面活性剂的浓缩的分散体是适用于本发明实践的稳定的包含含氟表面活性剂的分散体。

[0019] 除了向初始批料中添加和 / 或在聚合过程中引入一种或多种共聚单体外,可熔融加工的 TFE 共聚物的分散聚合是相似的。另外,使用调聚剂如碳氢化合物控制分子量以获得用于预定目的聚合物所需的熔体流动。与 PTFE 分散体所用的相同的借助于非离子表面活性剂进行的分散体浓缩操作可以用于 TFE 共聚物分散体。

[0020] 在通过将非离子表面活性剂添加到未加工分散体(参见上文去除蜡之后)浓缩之前可以制造适用于本发明实践的稳定的包含含氟表面活性剂的分散体。使用相同的将用于浓缩的非离子表面活性剂是合乎需要的,并且上文描述了用于该目的的非离子表面活性剂。非离子表面活性剂一般在温和搅拌条件下添加到未加工分散体中,添加的浓度与浓缩所用的浓度大致相同,基于分散体的重量为约 1 到约 6wt%。

[0021] 根据本发明有利地处理具有约 15 到约 70wt%,优选约 25 到约 65wt% 固含量的稳定的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物分散体。

#### [0022] 含氟表面活性剂

[0023] 在所述方法中减少的包含含氟表面活性剂的分散体中的含氟表面活性剂是非调聚的阴离子分散剂,可溶于水而且包含阴离子亲水基团和疏水部分。优选,疏水部分是包含至少四个碳原子的脂肪族氟烷基,除了其中至多一个之外的全部,和最靠近溶解基团的一个碳原子,含有至少两个氟原子,末端碳原子另外带有由氢或氟组成的原子。这些含氟

表面活性剂用作用于分散的聚合助剂并且因为它们不会链转移,因此它们不会引起形成具有不合乎需要的短链长的聚合物。适宜的含氟表面活性剂的广泛名单公开在 Berry 的专利 2,559,752 中。优选,含氟表面活性剂是具有 6-10 个碳原子的全氟化的羧酸而且一般以盐的形式使用。适宜的含氟表面活性剂是全氟代羧酸铵,例如,全氟代辛酸铵 (ammonium perfluorocaprylate) 或全氟代辛酸铵 (ammoniumperfluorooctanoate)。含氟表面活性剂通常以相对于形成的聚合物的量 0.02-1wt% 的量存在。

#### [0024] 阴离子交换树脂

[0025] 根据本发明使用的阴离子交换树脂具有聚合物和抵抗释放三烷基胺的降解的季铵基团。在使用具有带有三甲基胺部分的季铵基团的树脂的已知方法中,残留的三甲基胺可从树脂中洗去,但由于降解会产生另外的三甲基胺,尤其是在较高的温度下,较高的温度对于促进快速的离子交换和降低粘度是合乎需要的,同样对于含氟聚合物水分散体的处理也是合乎需要的。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,季铵基团包含二甲基羟烷基胺部分。优选,二甲基羟烷基胺部分的烷基具有 1-4 个碳原子。特别适合的树脂具有包含二甲基乙醇胺部分的官能团。

[0027] 阴离子交换树脂的聚合物优选包括苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。优选,在其中官能团包含二甲基羟烷基胺基团的本发明的这一实施方案中,二甲基羟烷基胺基团在苯乙烯二乙烯基苯共聚物的苄基上以提供季铵官能团。

[0028] 可以采用大孔和凝胶形式的阴离子交换树脂。

[0029] 上述类型的阴离子交换树脂可从 Rohm and Haas 以商标 AMBERLITE<sup>®</sup> 410 和从 Dow Chemical 以商标 DOWEX<sup>®</sup> MARATHON A2 和 DOWEX<sup>®</sup> UPCORE Mono A2 商业获得。这种商业可得的树脂通常以氯离子的形式获得,但可以使用其它的离子形式,例如氢氧根、硫酸根和硝酸根。优选,根据本发明在所述方法中使用的树脂是氢氧根平衡离子形式的以防止在阴离子交换过程中引入额外的阴离子和增加 pH,这是因为在运输前产品中的高 pH,即高于 9 是抑制细菌生长所需要的。

[0030] 根据本发明的另一个实施方案,季铵基团通过 C2 到 C6 烷基,更优选正丁基连接到聚合物上。在本发明的这一实施方案中,季铵基团可包含三甲基胺部分。该聚合物优选是苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。更优选,C2 到 C6 烷基连接到聚合物的苯环上。聚合物和季铵之间的 C2 到 C6 基团产生对树脂降解的抵抗。

[0031] 具有季铵基团的上述类型的阴离子交换聚合物是商业可得的,如 Itochu TSA 1200 树脂,该季铵基团具有通过正丁基连接到苯乙烯-二乙烯基苯聚合物的苯环上的三甲基胺部分。

[0032] 用于本发明方法的阴离子交换树脂优选是单分散的。更优选,阴离子交换树脂珠子具有其中 95% 的珠子直径在数均珠子直径  $\pm 100 \mu\text{m}$  内的数均尺寸分布。

[0033] 单分散阴离子交换树脂具有提供通过床的适宜压降的粒度。非常大的珠子是脆的并易于破裂。非常小的离子交换珠子容易引起紧密的颗粒压实在床中产生弯曲通道。这能够导致床中的高剪切状况。优选的离子交换树脂具有约 450 到约 800  $\mu\text{m}$  的数均珠子尺寸,更优选,离子交换树脂珠子具有约 550 到约 700  $\mu\text{m}$  的数均珠子直径。

#### [0034] 方法

[0035] 本发明允许将包含含氟表面活性剂的分散体的含氟表面活性剂含量减少到预定的水平,优选不超过约 300ppm 的水平,更优选不超过约 100ppm 的预定水平,特别是不超过约 50ppm 的预定水平。

[0036] 阴离子交换树脂与分散体的接触可发生在浓缩之前或之后,但一般在浓缩之前较低固体材料更容易加工,尤其是当采用固定床实施接触步骤时。如果在浓缩之前实施该方法,则如上所述在与阴离子交换树脂接触之前添加非离子表面活性剂。

[0037] 使分散体与阴离子交换树脂接触的任何各种技术都可用于实施本发明方法的离子交换。例如,通过将离子交换树脂珠子添加到搅拌槽中的分散体中,其中形成分散体和树脂的浆液,接着通过过滤分离分散体和阴离子交换树脂珠子来实施该方法。另一个适宜的方法是使分散体通过阴离子交换树脂的固定床代替使用搅拌槽。可以向上或向下流动通过床而且由于树脂保留在固定床中因而不需要单独的分离步骤。

[0038] 在一定温度下进行分散体的接触,该温度足够高以促进离子交换速率并减少分散体的粘度,但该温度低于树脂以不利的高速率降解的温度。处理温度的上限随使用的聚合物的种类变化。一般,该温度在 20℃到 80℃。优选,该温度在约 45℃到 65℃,更优选约 50℃到 60℃。

[0039] 如果需要可以从阴离子交换树脂中回收含氟表面活性剂或者具有含氟表面活性剂的树脂可以用环境可接受的方法除掉,例如通过焚化。如果需要回收含氟表面活性剂,则含氟表面活性剂可以通过洗脱从树脂去除。通过使用氨溶液,如 Seki 在美国专利 3,882,153 中所证明的,通过稀释的无机酸和有机溶剂的混合物(例如 HCl/乙醇),如 Kuhls 在美国专利 4,282,162 中所证明的,或通过强无机酸如硫酸和硝酸,将吸附的氟化羧酸转移至洗脱液中可容易地洗脱吸附在阴离子交换树脂上的含氟表面活性剂。用常见方法如酸沉积、盐析或其它浓缩方法等可容易地以纯酸或盐的形式回收高浓度的洗脱液中的含氟表面活性剂。