



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102459361 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201080025899.2

(22)申请日 2010.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102459361 A

(43)申请公布日 2012.05.16

(30)优先权数据

09162625.9 2009.06.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2011.12.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/058182 2010.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02010/142772 EN 2010.12.16

(73)专利权人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

(72)发明人 L·梅洛 A·吉尔米

V·阿尔切拉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 徐厚才 林森

(51)Int.Cl.

C08F 8/22(2006.01)

C08J 5/22(2006.01)

H01M 8/1027(2016.01)

(56)对比文件

CN 101002356 A, 2007.07.18,

CN 101020758 A, 2007.08.22,

CN 1527845 A, 2004.09.08,

CN 1878826 A, 2006.12.13,

CN 1902235 A, 2007.01.24,

CN 1756800 A, 2006.04.05,

CN 101379095 A, 2009.03.04,

CN 1290273 A, 2001.04.04,

CN 1297457 A, 2001.05.30,

CN 1803892 A, 2006.07.19,

审查员 谭磊

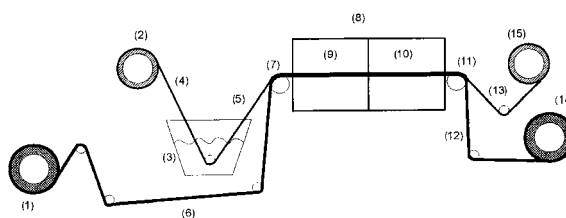
权利要求书5页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

具有低表面张力、低液体粘度以及高固体含量的氟代离聚物分散体

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造特定的(全)氟代离聚物液体组合物的方法,该方法除其他之外包括氟化作用以及使用一种极性溶剂的处理中的至少一项,涉及由此得到的具有改进的固体含量/表面张力/液体粘度折衷的液体组合物,涉及其用于制造复合材料薄膜的用途并且涉及由此可获得的复合材料薄膜。



1. 用于制造 (全) 氟代离聚物液体组合物的方法, 该组合物具有相对于该组合物的总重量至少9% wt的 (全) 氟代离聚物含量, 所述方法包括:

- 1) 提供 (全) 氟代离聚物 (I);
- 2) 使所述 (全) 氟代离聚物 (I) 至少经受以下处理:
(B) 使用极性有机溶剂 [溶剂 (S)] 进行的处理;

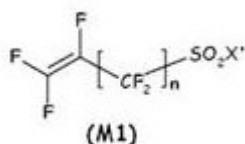
并且

3) 将所述 (全) 氟代离聚物 (I) 分离以回收纯化的 (全) 氟代离聚物 (I);
4) 将所述 (全) 氟代离聚物 (I) 在至少150°C的温度下分散在基本上不含有机溶剂的水性介质中, 以获得水性组合物;

5) 向所述组合物中加入至少一种极性有机溶剂 [溶剂 (S')].

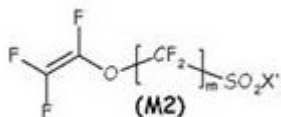
2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述氟代离聚物 (I) 包括衍生于至少一种氟化的官能单体的重复单元, 该官能单体选自下组, 该组由以下各项组成:

(M1) 具有以下化学式 (M1) 的磺化的全氟烯烃:



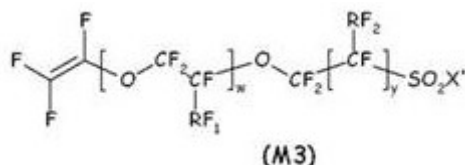
其中n是0与6之间的整数并且X' 是选自卤素Cl、F、Br、I, $-\text{O}^-\text{M}^+$, 其中M⁺是选自下组之中的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物;

(M2) 具有以下化学式 (M2) 的磺化的全氟乙烯基醚:



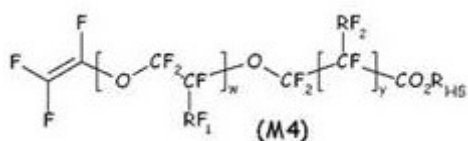
其中m是1与10之间的整数并且X' 是选自卤素Cl、F、Br、I, $-\text{O}^-\text{M}^+$, 其中M⁺是选自下组的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物;

(M3) 具有以下化学式 (M3) 的磺化的全氟烷氧基乙烯基醚:

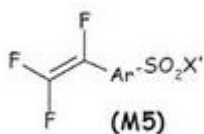


其中w是0与2之间的整数; RF₁和RF₂彼此相同或不同, 在每次出现时独立地是-F、-Cl或任选地被一个或多个醚氧取代的C₁₋₁₀全氟烷基基团; y是0与6之间的整数并且X' 是选自卤素Cl、F、Br、I, $-\text{O}^-\text{M}^+$, 其中M⁺是选自下组的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物;

(M4) 具有以下化学式 (M4) 的全氟烷氧基乙烯基醚羧酸酯:



其中w、y、RF₁和RF₂具有如以上定义的不同含义,并且R_{H8}是C₁₋₁₀烷基或氟烷基基团;
(M5) 具有以下化学式 (M5) 的磺化的芳香族(全)氟烯烃:



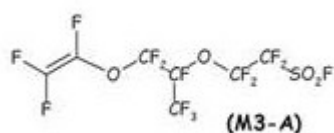
其中Ar是C₃₋₁₅芳香族或杂芳香族的部分并且X' 是选自卤素Cl、F、Br、I, -O⁻M⁺, 其中M⁺是选自下组的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物;

以及

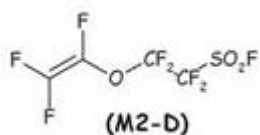
(M6) 它们的混合物。

3. 如权利要求2所述的方法, 其中所述 (全) 氟代离聚物 (I) 是选自由四氟乙烯共聚物组成的组, 所述四氟乙烯共聚物包括:

-按摩尔计从5%至30%的重复单元, 所述重复单元衍生于具有化学式 (M3-A) 的全氟-2-(2-氟磺酰基乙氧基) 丙基乙烯基醚:



和/或衍生于具有化学式 (M2-D) 的全氟-5-磺酰氟-3-氧杂-1-戊烯:



处于其-SO₂F或-SO₂X''的形式, 其中X''是选自卤素Cl、Br、I, -O⁻M⁺, 其中M⁺是选自下组的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物; 以及

-按摩尔计从95%到70%的衍生自四氟乙烯的重复单元。

4. 如权利要求1所述的方法, 所述方法包括该 (全) 氟代离聚物 (I) 的以元素氟进行的氟化作用 (A), 结合使用溶剂 (S) 的处理 (B), 并且其中该 (全) 氟代聚合物 (I) 首先经受溶剂 (S) 的处理 (B) 并且然后经受氟化作用 (A);

其中, 氟化处理 (A) 通过使 (全) 氟代离聚物 (I) 与氟在至少50°C的温度下接触来进行。

5. 一种根据权利要求1-4中任一项制备的水性液体组合物, 该组合物在25°C测定时具有15至30 mN/m的表面张力, 所述组合物包括:

-至少一种 (全) 氟代离聚物 (I), 其量为相对于该液体组合物的总重量至少9% wt;

-至少一种极性有机溶剂 [溶剂 (S')]; 以及

-水,

其中所述分散体当在25°C在100 sec⁻¹的剪切速率下测定时具有的液体粘度是:

-小于100厘泊, 当该 (全) 氟代离聚物 (I) 浓度相对于该液体组合物的总重量为最多15% wt时;

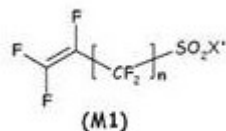
-小于150厘泊, 当该 (全) 氟代离聚物 (I) 浓度相对于该液体组合物的总重量为大于15%

wt并且最多30% wt时；

-小于200厘泊,当该(全)氟代离聚物(I)浓度相对于该液体组合物的总重量为大于30% wt时。

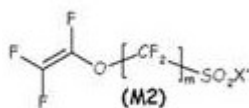
6.如权利要求5所述的水性液体组合物,其中所述(全)氟代离聚物(I)包括衍生于至少一种氟化的官能单体的重复单元,该官能单体选自下组,该组由以下各项组成:

(M1)具有以下化学式 (M1) 的磺化的全氟烯烃:



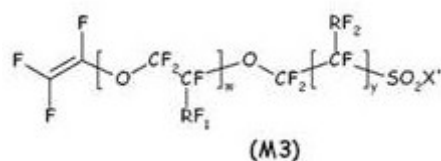
其中n是0与6之间的整数并且X'是选自卤素Cl、F、Br、I, $-O^-M^+$, 其中M⁺是选自下组的阳离子,该组由以下各项组成: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ , 或它们的混合物;

(M2)具有以下化学式 (M2) 的磺化的全氟乙烯基醚:



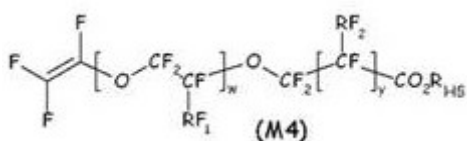
其中m是1与10之间的整数并且X'是选自卤素Cl、F、Br、I, $-O^-M^+$, 其中M⁺是选自下组的阳离子,该组由以下各项组成: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ , 或它们的混合物;

(M3)具有以下化学式 (M3) 的磺化的全氟烷氧基乙烯基醚:



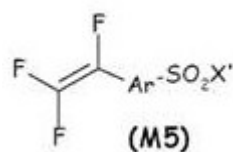
其中w是0与2之间的整数;RF₁和RF₂彼此相同或不同,在每次出现时独立地是-F、-Cl或任选地被一个或多个醚氧取代的C₁₋₁₀全氟烷基基团;y是0与6之间的整数并且X'是选自下组,该组由以下各项组成: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ , 或它们的混合物;

(M4)具有以下化学式 (M4) 的全氟烷氧基乙烯基醚羧酸酯:



其中w、y、RF₁和RF₂具有如以上定义的不同含义,并且R₁₄₅是C₁₋₁₀烷基或氟烷基基团;

(M5)具有以下化学式 (M5) 的磺化的芳香族(全)氟烯烃:



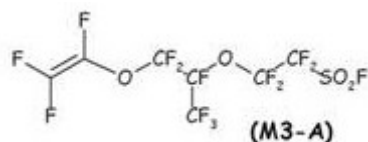
其中Ar是C₃₋₁₅芳香族或杂芳香族的部分并且X'是选自卤素Cl、F、Br、I, $-O^-M^+$, 其中M⁺是选自以下各项的阳离子: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ , 或它们的混合物;

以及

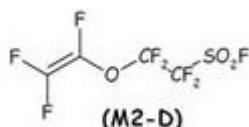
(M6) 它们的混合物。

7. 如权利要求6所述的水性液体组合物, 其中所述 (全) 氟代离聚物 (I) 是选自由四氟乙烯共聚物组成的组, 所述四氟乙烯共聚物包括:

-按摩尔计从5%至30%的重复单元, 所述重复单元衍生于具有化学式 (M3-A) 的全氟-2-(2-氟磺酰基乙氧基) 丙基乙烯基醚:



和/或衍生于具有化学式 (M2-D) 的全氟-5-磺酰氟-3-氧杂-1-戊烯:



处于其-SO₂F或-SO₂X⁺的形式, 其中X⁺是选自卤素Cl、Br、I, -O⁺M⁺, 其中M⁺是选自下组的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物; 以及

-按摩尔计从95%到70%的衍生自四氟乙烯的重复单元。

8. 根据权利要求5所述的水性液体组合物, 其中所述溶剂 (S') 是选自下组, 该组由以下各项组成: 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、异丁醇、乙二醇以及它们的混合物。

9. 使用根据权利要求5至8中任一项所述的液体组合物制造复合材料薄膜的方法。

10. 如权利要求9所述的方法, 其中所述方法包括单一浸渍步骤并且是连续操作的。

11. 如权利要求10所述的方法, 所述方法包括将浸渍过的支持物在其经受蒸发以及退火步骤之前组装到载体膜上。

12. 权利要求9-11之一获得的复合材料薄膜, 包括:

-多孔的支持物; 以及,

-在其中浸渍的 (全) 氟代离聚物 (I), 所述 (全) 氟代离聚物具有化学式为-SO₂X⁺的阳离子交换基团, 其中X⁺是选自卤素Cl、F、Br、I, -O⁺M⁺, 其中M⁺是选自下组之中的阳离子, 该组由以下各项组成: H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺, 或它们的混合物,

其中所述复合材料薄膜包括两个基本上不含多孔支持物的外周区域, 所述外周区域各自具有第一平均厚度 (T_外) 并且当通过能量色散X射线光谱 (EDS) 分析时产生了相对于硫的第一平均信号强度 (I_S^外); 以及实质上包含多孔支持物以及 (全) 氟代离聚物 (I) 两者的内部区域, 所述内部区域具有第二平均厚度 (T_内) 并且当通过EDS分析时产生了相对于硫的第二平均信号强度 (I_S^内),

其中以下比率:

$$R_T = \frac{T_{内}}{T_{内} + 2 \cdot T_{外}} \text{ 是至少 } 0.3, \text{ 并且}$$

其中以下比率:

$$R_S = \frac{I_S^{\text{内}}}{I_S^{\text{外}}} \text{ 是至少 } 0.4。$$

13. 权利要求9-11之一获得的复合材料薄膜, 包括:

- 多孔的支持物; 以及,

- 在其中浸渍的 (全) 氟代离聚物 (I), 所述 (全) 氟代离聚物具有化学式为 $-SO_2X$ 的阳离子交换基团, 其中 X 是选自卤素 Cl、F、Br、I, $-O^-M^+$, 其中 M^+ 是选自下组之中的阳离子, 该组由以下各项组成: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ , 或它们的混合物,

其中所述复合材料薄膜包括两个基本上不含多孔支持物的外周区域, 所述外周区域各自具有第一平均厚度 ($T_{\text{外}}$) 并且当通过能量色散 X 射线光谱 (EDS) 分析时产生了相对于硫的第一平均信号强度 ($I_S^{\text{外}}$); 以及实质上包含多孔支持物以及 (全) 氟代离聚物 (I) 两者的内部区域, 所述内部区域具有第二平均厚度 ($T_{\text{内}}$) 并且当通过 EDS 分析时产生了相对于硫的第二平均信号强度 ($I_S^{\text{内}}$),

其中以下比率:

$$R_T = \frac{T_{\text{内}}}{T_{\text{内}} + 2 \cdot T_{\text{外}}} \text{ 是至少 } 0.3, \text{ 并且}$$

其中所述内部区域包括量为至少 40% wt 的所述 (全) 氟代离聚物 (I)。

具有低表面张力、低液体粘度以及高固体含量的氟代离聚物分散体

技术领域

[0001] 本申请要求于2009年6月12日提交的欧洲申请号09161429.7的优先权,出于所有的目的该申请的全部内容通过引用结合在此。

[0002] 本发明涉及一种用于制造具有低表面张力、低液体粘度以及高固体含量的氟代离聚物分散体的方法,涉及所述氟代离聚物分散体,涉及它们用于制造复合材料薄膜的用途并且涉及由此得到的复合材料薄膜。

背景技术

[0003] 已知(全)氟化的离子交换聚合物的液体组合物用于离子交换膜的制造以及有可能的修复、用于含有传导性和非传导性颗粒的薄膜涂层、并且用于许多其他用途中。虽然此类组合物有时被称为溶液,但这些组合物一般被认为是聚合物颗粒的分散体(换言之,是胶态悬浮体)。

[0004] 液体组合物典型地通过将(全)氟化的离子交换聚合物溶解/悬浮在一种适当的水性或水-醇的介质中而制备。对于获得此类液态分散体有用的方法值得注意地在US 4433082 (DUPONT DE NEMOURS) 21.02.1984、GB 1286859 (DU PONT) 23.08.1972、EP 1004615 A (AUSIMONT S.P.A.) 31.05.2000和US 6150426 (DUPONT DE NEMOURS) 21.11.2000中进行了传授。

[0005] 尽管如此,所述液体组合物总体上经受液体粘度、表面张力与固体含量之间的差的折衷所制。实际上,总体上理解为,为了实现最佳的多孔支持物的浸渍,重要的是:

[0006] -减小液体粘度,以便将液体在该支持物的孔隙率内的渗透能力最大化并且限制其薄膜的厚度;

[0007] -减小表面张力,以增加对于低表面张力支持物(通常是ePTFE)的可湿润性;

[0008] -提高固体含量,以便将(全)氟代离聚物的涂覆/浸渍量值最大化,从而在溶剂蒸发之后留在这种多孔支持物结构中。

[0009] 在该分散体中同时满足所有以上提及的要求的失败典型地在最终的浸渍步骤中提供了一种具有不均匀的氟代离聚物分布的多孔支持物。

[0010] 典型地,在现有技术的液体组合物中,通过加入极性有机溶剂(例如醇类)或表面活性剂获得了表面张力的减小;尽管如此,这种添加典型地同时产生了液体粘度的增加,该液体粘度的增加对于该浸渍过程是有害的并且阻止了同时固体量的增加,这个后者的参数对于液体粘度的进一步增加负责。

[0011] 而且,已知多项技术,根据这些技术(全)氟代离聚物经受了用于改进某些性能的特殊处理,特别是在其燃料电池的运行中。

[0012] 因此,文件US 2008292935 (DU PONT DE NEMOURS) 27.11.2008以及WO 2008/054420 (DU PONT DE NEMOURS) 08.05.2008披露了用于制造特定的氟代离聚物分散体的方法,该方法除其他之外包括将一种氟代离聚物氟化并且将所述氟化的氟代离聚物分散到一

种水/醇的混合物中,如在US 4433082 (DUPONT DE NEMOURS) 21.02.1984中描述的。

[0013] 尽管如此,如此获得的分散体未能提供一种改进的表面张力/液体粘度/固体含量的折衷并且因此对于制造以下复合材料薄膜是不合适的,这些薄膜具有遍及该多孔支持物的厚度均匀的氟代离聚物含量。

[0014] 发明的披露内容

[0015] 本申请人现在已经发现了通过在液体组合物的制造中采取一种特殊的技术,有可能获得满足以上提及的要求的(全)氟代离聚物,并且它们因此适合于制造以下复合材料薄膜,这些薄膜具有遍及该多孔支持物的整个厚度均匀的(全)氟代离聚物分布以及在该支持物孔隙率中包含的高含量的氟代离聚物。

[0016] 而且,已经发现了本发明的(全)氟代离聚物分散体适合于通过一个单步浸渍法来制造复合材料薄膜,由此使之有可能通过适当的高通过量的连续过程来生产这些薄膜。

[0017] 因此本发明的一个第一目的是一种用于制造(全)氟代离聚物液体组合物的方法,该组合物具有相对于该组合物的总重量至少9%wt的(全)氟代离聚物含量,所述方法包括:

[0018] -提供一种(全)氟代离聚物(I);

[0019] -使所述(全)氟代离聚物(I)经受以下各项中至少一项:

[0020] (A) 用元素氟进行的氟化作用;

[0021] (B) 使用一种极性有机溶剂[溶剂(S)]进行的处理;

[0022] 并且将所述(全)氟代离聚物(I)分离以回收一种纯化的(全)氟代离聚物(I);

[0023] -将所述(全)氟代离聚物(I)在至少150℃的温度下分散在一种基本上不含有机溶剂的水性介质中,以获得一种水性组合物;

[0024] -向所述组合物中加入至少一种极性有机溶剂[溶剂(S)]。

[0025] 为了本发明的目的,术语“(全)氟代离聚物(I)”旨在表示任何包含以下各项的聚合物:

[0026] -衍生于至少一种包括至少一个氟原子的烯键式不饱和单体(下文中为氟化的单体)的重复单元;以及

[0027] -衍生于至少一种包括至少一个阳离子交换基团或其前体的烯键式不饱和单体(下文中为官能单体)的实质性量值的重复单元。

[0028] 术语“至少一种包括至少一个氟原子的烯键式不饱和单体[氟化的单体]”应理解是指该氟代离聚物可以包括衍生于一种或多于一种的氟化单体的重复单元。

[0029] 为本发明的目的,在本文的其余部分,表述“氟化的单体”应理解为既是复数的也是单数的。

[0030] 该氟化单体可以进一步包含一个或多个其他卤素原子(Cl, Br, I)。如果该氟化单体不含氢原子,则将其指定为全(卤)氟单体。如果该氟化单体包含至少一个氢原子,则将其指定为含氢的氟化单体。

[0031] 氟化单体的非限制性例子值得注意地是四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VdF)、氯三氟乙烯(CTFE),及其混合物。

[0032] 可任选地,该(全)氟代离聚物(I)可以包括衍生于一个第一单体(所述单体是如上所述的一种氟化单体)以及至少一个其他单体[下文的共聚单体(CM)]的重复单元。

[0033] 在下文中,术语共聚单体(CM)应旨在既包含一种共聚单体也包含两种或更多种共

聚单体。

[0034] 该共聚单体 (CM) 值得注意地可以是氢化的 (即不含氟原子) [在下文中, 称共聚单体 (HCM)]、或者是氟化的 (即包含至少一个氟原子) [在下文中, 称共聚单体 (FCM)]。

[0035] 适合的氢化共聚单体 (HCM) 的非限制性的例子值得注意地是乙烯, 丙烯, 乙烯基单体类例如乙酸乙烯酯, 丙烯酸的单体类如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及丙烯酸羟基乙酯, 还有苯乙烯单体类, 如苯乙烯以及对甲基苯乙烯。

[0036] 适合的氟化共聚单体 (FCM) 的非限制的例子值得注意地是:

[0037] $-C_3-C_8$ 氟-和/或全氟烯烃类, 例如六氟丙烯、五氟丙烷、以及六氟异丁烯;

[0038] $-C_2-C_8$ 氢化的单氟烯烃类, 例如氟乙烯;

[0039] $-1,2$ -二氟乙烯、偏二氟乙烯以及三氟乙烯;

[0040] 符合化学式 $CH_2=CH-R_{f0}$ 的全氟烷基乙烯类, 其中 R_{f0} 是一个 C_1-C_6 全氟烷基;

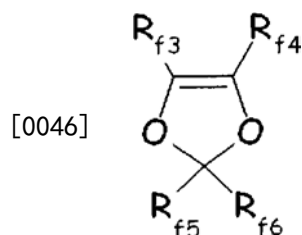
[0041] 氯-和/或溴-和/或碘- C_2-C_6 氟烯烃类, 像氯三氟乙烯;

[0042] 符合化学式 $CF_2=CFOR_{f1}$ 的氟烷基乙烯基醚类, 其中 R_{f1} 是一个 C_1-C_6 氟-或全氟烷基, 例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$;

[0043] 符合化学式 $CF_2=CFOX_0$ 的氟烷氧基乙烯基醚类, 其中 X_0 是一个 C_1-C_{12} 烷氧基, 或具有一个或多个醚基团的一个 C_1-C_{12} (全) 氟烷氧基, 像全氟-2-丙氧基-丙基;

[0044] 符合化学式 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ 的氟烷基-甲氧基-乙烯基醚类, 其中 R_{f2} 是一个 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团的一个 C_1-C_6 (全) 氟烷氧基, 像 $-C_2F_5-O-CF_3$;

[0045] 具有以下化学式的氟间二氧杂环戊烯类:



[0047] 其中 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} 各自是彼此相同或不同的, 独立地是一个氟原子、一个任选地包含一个或多个氧原子的 C_1-C_6 氟或全 (卤) 氟烷基, 例如: $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ 。

[0048] 在此以上定义的术语“实质量”旨在表示衍生自官能单体的重复单元的一个量, 该量对于在聚合物特性上将其改性是有效的。总体上, 一个实质性的量值是基于重复单元的总摩尔数按摩尔计至少 1%。

[0049] 如在此所使用的, 术语“阳离子交换基团”在此以其在有机化学中预期的普遍含义来使用并且它涵盖了结合至该烯键式不饱和单体的碳骨架上的原子或原子组合, 它赋予了所述烯键式不饱和单体在一个称为离子交换的过程中捕集并且释放 (即交换) 阳离子的能力。总体上阳离子交换基团是带负电荷的部分 (moiety)。所述阳离子基团的前体也在本发明的框架内, 这些基团在水解时提供了所述阳离子交换基团。

[0050] 阳离子交换基团的非限制性例子值得注意地是符合以下化学式的那些以及其前体:

[0051] $-SO_2X$, 其中 X 是选自卤素 (Cl 、 F 、 Br 、 I)、 $-O^-M^+$ 之中, 其中 M^+ 是选自以下各项的一个

阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物；

[0052] $-\text{COY}$ ，其中Y是选自卤素 (Cl、F、Br、I)、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ； $-\text{OR}_{\text{Hy}}$ 其中 R_{Hy} 是一个 C_1 - C_6 烷基； $-\text{OR}_{\text{Hf}}$ 其中 R_{Hf} 是一个 C_1 - C_6 氟烷基团或全(卤)氟烷基团； $-\text{N}(\text{R}_{\text{Hy}*})_2$ 其中 $\text{R}_{\text{Hy}*}$ 在每次出现时相同或不同、是氢或一个 C_1 - C_6 烷基，或是它们的混合物；

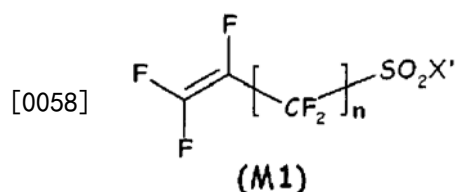
[0053] $-\text{PO}_2\text{Z}$ ，其中Z是选自卤素 (Cl、F、Br、I)、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ； $-\text{OR}_{\text{Hy}}$ 其中 R_{Hy} 是一个 C_1 - C_6 烷基，以及 $-\text{OR}_{\text{Hf}}$ 其中 R_{Hf} 是一个 C_1 - C_6 氟烷基团或全(卤)氟烷基团；或是它们的混合物。

[0054] 如果该官能单体(除了任选地包含在该官能团中的氟原子之外)还包括至少一个不包含于官能团中的氟原子，则将其指定为氟化的官能单体。如果该官能单体除了任选地包含于该官能团中的那些之外不含有氟原子，则将其指定为氢化的官能单体。

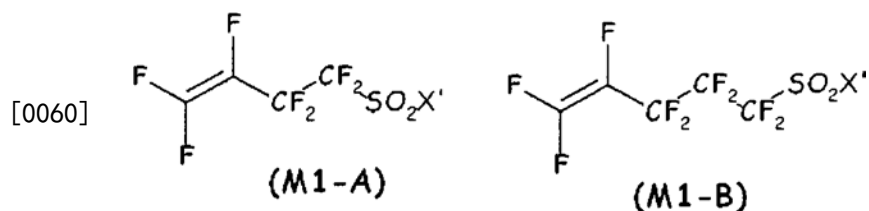
[0055] 该官能单体以及该氟化的官能单体可以是相同的单体或者可以是不同的单体，也就是说(全)氟代离聚物(I)可以是一种氟化的官能单体的均聚物、或者可以是一种或多于一种的氟化单体以及一种或多于一种的氟化或氢化的官能单体的一种共聚物。

[0056] 优选地，该(全)氟代离聚物(I)包括衍生于至少一种氟化的官能单体的重复单元，该官能单体选自：

[0057] (M1)具有以下化学式(M1)的磺化的全氟烯烃：

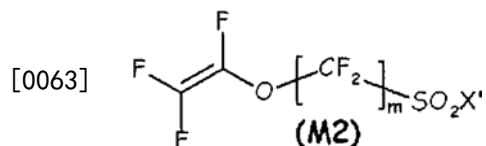


[0059] 其中n是0与6之间的一个整数并且 X' 是选自卤素 (Cl、F、Br、I)、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物，优选地 $\text{X}' = -\text{O}^-\text{H}^+$ ；优选的磺化的全氟烯烃是符合以下化学式(M1-A)和(M1-B)的那些：

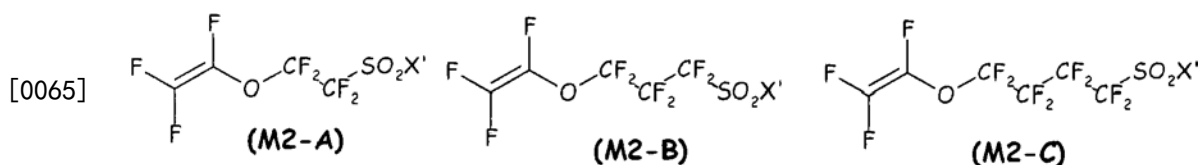


[0061] 其中 X' 具有如以上所定义的含义；

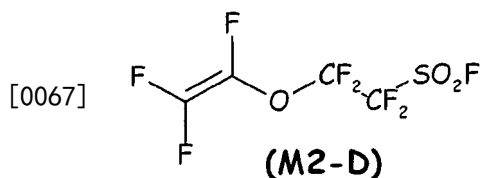
[0062] (M2)具有以下化学式(M2)的磺化的全氟乙烯醚：



[0064] 其中m是1与10之间的一个整数并且 X' 是选自卤素 (Cl、F、Br、I)、 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物，优选地 $\text{X}' = -\text{O}^-\text{H}^+$ ；优选的是具有以下化学式(M2-A)、(M2-B)和(M2-C)的那些磺化的全氟乙烯醚：

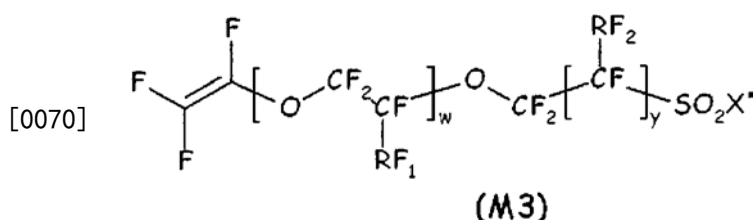


[0066] 其中X' 具有如以上定义的不同含义;最优选地,该磺化的全氟乙烯醚是具有以下化学式 (M2-D) 的全氟-5-磺酰氟-3-氧杂-1-戊烯 (也叫做“SFVE”):

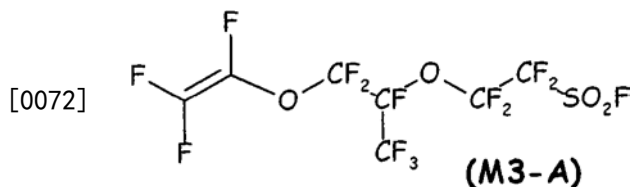


[0068] 它可以处于其-SO₂F形式或者优选地处于-SO₂X' 形式之一,如以上所详述的,更优选地是处于其-SO₃H形式。

[0069] (M3) 具有以下化学式 (M3) 的磺化的全氟烷氧基乙烯基醚:

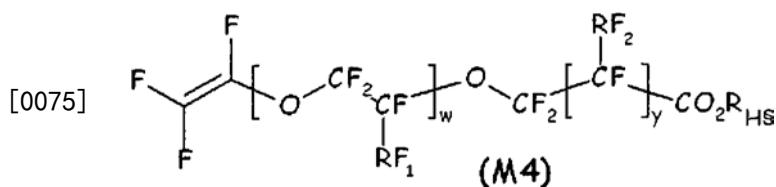


[0071] 其中w是0与2之间的一个整数,RF₁和RF₂彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是-F、-Cl或任选地被一个或多个醚氧取代的C₁₋₁₀全氟烷基基团,y是0与6之间的一个整数并且X' 是选自卤素 (Cl、F、Br、I)、-O⁺M⁻之中,其中M⁺是选自以下各项的一个阳离子:H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺,或它们的混合物;优选地X' 是-O⁺H⁻;优选的磺化的全氟烷氧基乙烯基醚符合以上化学式 (M3),其中w是1,RF₁是-CF₃,y是1,并且RF₂是-F,并且X' 是F[化学式 (M3-A)],也称为“PSEPVE”,(全氟-2-(2-氟磺酰乙氧基)丙基乙烯基醚):

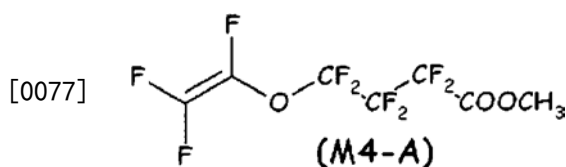


[0073] 它可以处于其-SO₂F形式或者优选地处于-SO₂X' 形式之一,如以上所详述的,更优选地是处于其-SO₃H形式。

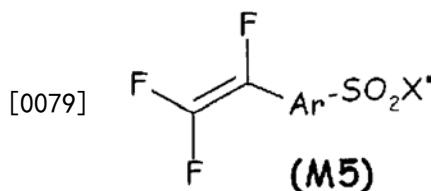
[0074] (M4) 具有以下化学式 (M4) 的全氟烷氧基乙烯基醚羧酸酯:



[0076] 其中w、y、RF₁和RF₂具有如以上定义的不同含义,并且R_{HS}是一个C₁₋₁₀烷基或氟烷基的基团;优选的全氟烷氧基乙烯基醚羧酸酯符合以上化学式 (M4),其中w是0,y是2,R_{HS}是甲基并且RF₂是-F[化学式 (M4-A)]:



[0078] (M5) 具有以下化学式 (M5) 的磺化的芳香族 (全) 氟烯烃:

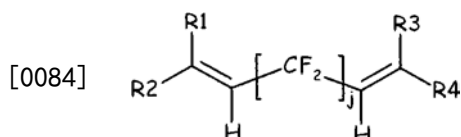


[0080] 其中Ar是一个C₃₋₁₅芳香族或杂芳香族的部分并且X'是选自卤素(Cl、F、Br、I)、-OM⁺之中,其中M⁺是选自以下项中的一个阳离子:H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺,或它们的混合物;优选地X' = -OH⁺;以及

[0081] (M6) 它们的混合物。

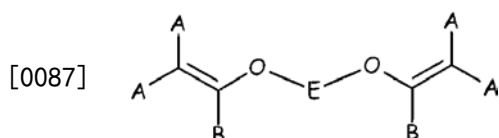
[0082] 可任选地,除衍生于一种或多种氟化单体和一种或多种官能单体的重复单元之外,(全)氟代离聚物(I)可以进一步包括衍生于至少一种双-烯烃的重复单元,该双烯烃是选自具有以下化学式的那些之中:

[0083] (OF-1)



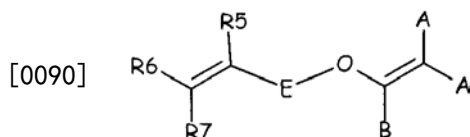
[0085] 其中j是2与10之间、优选在4与8之间的一个整数,并且R1、R2、R3、R4彼此相同或不同,是H、F、或C₁₋₅烷基或(全)氟烷基基团;

[0086] (OF-2)



[0088] 其中每个A,彼此相同或不同,并且在每种情况下,独立地是选自F、Cl、以及H;每个B,彼此相同或不同,并且在每种情况下,独立地是选自F、Cl、H、以及OR_B,其中R_B是支链或直链的可以被部分地、实质性地或完全氟化的或氯化的一个烷基基团;E是具有2个至10个碳原子的一个二价的基团(可任选地氟化的),它可以用醚键插入;优选E是一个-(CF₂)_m-基团,其中m是一个从3到5的整数;具有(OF-2)型的一个优选的双-烯烃是F₂C=CF-O-(CF₂)₅-O-CF=CF₂。

[0089] (OF-3)



[0091] 其中E、A、以及B具有如以上定义的相同的含义;R5、R6、R7,彼此相同或不同,是H、F、或C₁₋₅烷基或(全)氟烷基基团。

[0092] 如果(全)氟代离聚物(I)包括衍生自如以上定义的双-烯烃的重复单元,则相对于

氟代离聚物的所有重复单元,它有利地以按摩尔计在从0.01%到5%范围内的量包括所述重复单元。

[0093] 优选地,该(全)氟代离聚物(I)不含有衍生自如以上指出的双烯烃的重复单元。

[0094] 该(全)氟代离聚物(I)优选是一种全(卤)氟代离聚物。

[0095] 为了本发明的目的,术语“全(卤)氟代离聚物”旨在表示一种基本上不含氢原子的氟代离聚物。

[0096] 术语“基本上不含氢原子”应理解为是指该全(卤)氟单体主要由以下各项组成:

[0097] -衍生自一种或多于一种包括至少一个氟原子并且不含氢原子的烯键式不饱和单体(下文中为全(卤)氟单体)的重复单元;以及

[0098] -衍生自一种或多于一种包括至少一个氟原子以及至少一个离子交换基团、并且不含氢原子(除了任选地包含于该离子交换基团中的那些之外)的烯键式不饱和单体(下文中为官能的全(卤)氟单体)的重复单元。

[0099] 该全(卤)氟单体以及官能的全(卤)氟单体可以是相同的单体或者可以是不同的单体,也就是说该全(卤)氟离聚物可以是一种官能的全(卤)氟单体的均聚物、或者可以是一种或多于一种的全(卤)氟单体以及一种或多于一种的官能的全(卤)氟单体的一种共聚物。

[0100] 优选地,氟代离聚物(I)是选自包含(或主要由以下各项组成)衍生自至少一种官能的全(卤)离聚物以及至少一种选自以下各项的全(卤)氟单体的重复单元的全(卤)氟单体之中:

[0101] -C₃-C₈的全氟烯烃类,优选四氟乙烯(TFE)和/或六氟丙烯(HFP);

[0102] -氯-和/或溴-和/或碘-C₂-C₆全(卤)氟烯烃类,像氯三氟乙烯(CTFE)和/或溴三氟乙烯;

[0103] -符合化学式CF₂=CFOR_{f1}的全氟烷基乙烯基醚类(PAVE),其中R_{f1}是一个C₁-C₆全氟烷基,例如-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇;

[0104] -符合化学式CF₂=CFOX₀的全氟-烷氧基乙烯基醚类,其中X₀是具有一个或多个醚基团的一个C₁-C₁₂全氟烷氧基,像全氟-2-丙氧基-丙基。

[0105] 更优选的(全)氟代离聚物(I)是选自包含了(或主要由以下各项组成)衍生自至少一种如以上定义的官能的全(卤)含氟单体的重复单元的四氟乙烯(TFE)共聚物之中。

[0106] 优选的官能的全(卤)氟单体值得注意地是具有如以上详述的化学式(M2)的碘化的全氟乙烯醚以及具有如以上详述的化学式(M3)的碘化的全氟烷氧基乙烯基醚、以及它们的混合物。

[0107] 甚至更优选地,(全)氟代离聚物(I)是选自包含(优选地主要由其组成)以下重复单元的TFE共聚物之中,这些重复单元衍生于PSEPVE(以上的化学式M3-A)和/或SFVE(以上的化学式M2-D)、处于其-SO₂F或-SO₂X''形式,其中X''是选自卤素(Cl、Br、I)、-O⁻M⁺之中,其中M⁺是选自以下各项的一个阳离子:H⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Na⁺,或它们的混合物。

[0108] 仍然更优选的(全)氟代离聚物(I)是选自包括(优选基本上由其组成)以下各项的TFE共聚物之中:

[0109] -按摩尔计从5%至30%的衍生自处于其-SO₂F或-SO₂X''形式的PSEPVE和/或SFVE的重复单元,其中X''是选自卤素(Cl、Br、I)、-O⁻M⁺之中,其中M⁺是选自以下各项的一个阳离子:

H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物；以及

[0110] -按摩尔计从95%到70%的衍生自TFE的重复单元。

[0111] 根据本发明的一个优选实施方案，该(全)氟代离聚物(I)是选自如上说明的TFE共聚物之中，其中该官能单体是SFVE，处于其 $-SO_2F$ 或 $-SO_2X''$ 形式，其中 X'' 是选自卤素(Cl、Br、I)、 $-OM^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物。

[0112] 本发明的方法包括使所述(全)氟代离聚物(I)经受以下各项中至少一项：

[0113] (A) 用元素氟进行的氟化作用；

[0114] (B) 使用一种极性有机溶剂[溶剂(S)]进行的处理；

[0115] 并且将所述(全)氟代离聚物(I)分离以回收一种纯化的(全)氟代离聚物(I)，典型地以干的形式。

[0116] 所述(全)氟代离聚物(I)的氟化作用可以按本领域已知的标准技术进行。在适当的技术中，可以提及在以下各项中描述的那些：EP 1635412 A (ASAHI GLASS CO LTD) 15.03.2006、EP 1666508 A (ASAHI CHEMICAL CORP) 07.06.2006、US 7214740 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 09.11.2006、EP 1256591 A (AUSIMONT SPA)。

[0117] 优选地，氟化作用(A)通过使以上详述的(全)氟代离聚物(I)与氟在至少50°C的温度下接触来进行。

[0118] 总体上，该(全)氟代离聚物(I)在所述氟化作用(A)中是以粉末形式使用的，该粉末具有的平均粒度是1至1000 μm 、优选5至800 μm 、更优选10至500 μm 。所述粉末总体上从基于水的聚合反应(例如乳液(包括微乳液)、分散体聚合作用以及类似过程)中从(全)氟代离聚物(I)的如此聚合的胶乳的凝聚作用获得。

[0119] 典型地，将所述(全)氟代离聚物(I)在一个反应容器中暴露于包含氟的气态流中。尽管可以使用一种主要由氟构成的气态流，总体上优选的是使用氟与适当的惰性气体的混合物，例如值得注意地是氮气、氩气、氦气、以及类似物， F_2/N_2 混合物是典型地优选的。

[0120] 典型地，该压力被保持在0.1与5巴之间，优选在0.5与2.5巴之间并且更优选为在1与1.5巴之间。

[0121] 总体上，纯化的(全)氟代离聚物(I)通过放出未反应的氟并且任选地使用一个惰性气体(氮气、氩气、氦气、优选地氮气)的流进行吹扫而从氟化作用(A)中回收。

[0122] 任选地，来自以上详述的氟化作用(A)的纯化的(全)氟代离聚物(I)可以进一步用水漂洗以去除HF或有可能在氟化作用过程中形成的其他水溶性的氟化物。可以应用标准的干燥技术以获得处于干燥形式的(全)氟代离聚物(I)。

[0123] 如果该(全)氟代离聚物(I)具有化学式为 $-SO_2X$ 的阳离子交换基团，其中X是选自卤素(Cl、F、Br、I)、 $-OM^+$ 之中，其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子： H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ，或它们的混合物，则所述(全)氟代离聚物(I)优选地以其 $-SO_2F$ 的形式经受步骤(A)的氟化处理。

[0124] 根据使用以上详述的极性有机溶剂[溶剂(S)](B)的处理，该(全)氟代离聚物(I)优选地以粉末形式与所述溶剂(S)进行接触，这些粉末具有的平均粒度典型地是1至1000 μm 、优选5至800 μm 、更优选10至500 μm 。

[0125] 所述粉末总体上从基于水的聚合反应(例如乳液(包括微乳液)、分散体聚合作用以及类似过程)中从(全)氟代离聚物(I)的如此聚合的胶乳的凝聚作用获得。

[0126] 表述‘极性有机溶剂[溶剂(S)]’旨在表示一种具有至少15的介电常数的有机溶剂。溶剂(S)可以是质子的或疏质子的,也就是说,它可以或可以不包含酸性氢。

[0127] 在适合于本发明的步骤(B)的极性疏质子有机溶剂中,值得注意地可以提及酮类,像丙酮、甲基乙基酮;酯类,像甲基乙酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、乙基乙酸酯;腈类,像乙腈;亚砷、像二甲亚砷;酰胺类,像N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。

[0128] 在适合于本发明的步骤(B)的极性质子有机溶剂中,值得注意地可以提及醇类,像丙醇、乙醇、甲醇;多元醇类,像乙二醇、二甘醇;羧酸类,像甲酸;酰胺类,像甲酰胺。

[0129] 总体上与水完全混合的溶剂(S)是优选的。

[0130] 还应理解,步骤(B)可以通过使该(全)氟代离聚物(I)与多于一种溶剂(S)的混合物或者与水与溶剂(S)的混合物接触而进行。

[0131] 典型地,该(全)氟代离聚物(I)在搅拌下与溶剂(S)接触。

[0132] 温度不受具体限制,其条件是使得溶剂(S)保持处于液态。典型地,处理(B)在0至150℃(包括室温)的温度下进行。

[0133] 如果该(全)氟代离聚物(I)具有化学式为 $-SO_2X$ 的阳离子交换基团,其中X是选自卤素(Cl、F、Br、I)、 $-O^-M^+$ 之中,其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ,或它们的混合物,则所述(全)氟代离聚物(I)优选地以其 $-SO_2F$ 的形式经受步骤(B)的处理。

[0134] 根据此种优选的实施方案,当溶剂(S)与水组合而使用时,典型地加入一种酸来设定一个小于3的pH。在这些条件下,如以上详述的基团 $-SO_2F$ 有利地是对抗水解作用稳定的。

[0135] 将这种纯化的(全)氟代离聚物(I)与溶剂(S)分离使用标准的技术进行,包括过滤、离心作用、沉降、以及类似过程。

[0136] 总体上优选的是在步骤(B)之后使得所述纯化的(全)氟代离聚物(I)与水进一步接触;使用水洗涤典型地有利的是使得能将该(全)氟代离聚物(I)从溶剂(S)的残余物中纯化。可以应用标准的干燥技术以获得处于干燥形式的(全)氟代离聚物(I)。

[0137] 根据本发明的方法,使该(全)氟代离聚物(I)经受如以上详述的处理(A)以及(B)中至少一项。而且,尽管该(全)氟代离聚物(I)可以通过氟化作用(A)或通过与溶剂(S)接触(B)进行处理,还应理解的是该(全)氟代离聚物(I)可以经受根据本发明的这两种处理。

[0138] 尽管如此,总体上应理解的是,就由此可实现的液体组合物粘度而言获得了更好的结果,其中根据本发明的方法包括该(全)氟代离聚物(I)的氟化作用(A),有可能结合使用溶剂(S)的处理(B)。在这个后者的实施方案中,总体上优选的是首先使该(全)氟代离聚物(I)经受溶剂(S)的处理(B)(如以上详述的)并且然后使如此获得(全)氟代离聚物(I)经受氟化作用(A)。

[0139] 根据本发明的方法进一步包括将来自处理(A)和/或(B)的(全)氟代离聚物(I)在至少150℃的温度下分散在一种基本上不含有机溶剂的水性介质中,以获得一种水性组合物。

[0140] 所述分散/溶解是在至少150℃、优选至少200℃、更优选至少230℃的温度下进行。这种分散/溶解总体上在高压釜中在搅拌下进行。

[0141] 如此获得的水性组合物总体上包括处于溶解或分散形式的(全)氟代离聚物(I)。术语‘分散形式’旨在表示该(全)氟代离聚物(I)的一种‘真实’溶液。表达‘分散形式’在此旨在表示(全)氟代离聚物的一种胶态悬浮液,由此具有总体上小于500nm的平均粒度的氟

代离聚物的颗粒当置于无扰动状态下时稳定地悬浮而没有沉降现象。

[0142] 在分散形式的情况下,该(全)氟代离聚物(I)有利地是所具有的平均粒度为1至500nm、优选1至250nm、甚至更优选1至100nm。

[0143] 表达‘基本上不含有机溶剂’旨在表示一种水性介质,其包括不大于1%wt、优选地不大于0.5%wt、更优选不大于0.05%wt、最优选不大于0.01%wt(相对于该水性介质的总重量)的有机溶剂。

[0144] 总体上优选的是在如以上详述的处理(A)和/或(B)之后进行一个初级水解步骤,用于提供处于其盐化形式的(全)氟代离聚物。为避免疑虑,在本发明的背景下‘盐化形式’旨在是指不同于 H^+ 的阳离子结合到该(全)氟代离聚物(I)的阳离子交换基团上。如果该(全)氟代离聚物(I)包括具有化学式为 $-SO_2X$ 的阳离子交换基团,其中X是选自卤素(Cl、F、Br、I)、 $-O^+M^+$ 之中,其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ,或它们的混合物,则在此优选的是处于盐化的形式的这些阳离子交换基团符合化学式 $-SO_3^-M^+$,其中 M^+ 是一个选自以下各项的阳离子: NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ,或它们的混合物。

[0145] 本发明的方法进一步包括向所述水性组合物中加入至少一种极性有机溶剂[溶剂(S')]

[0146] 表述‘极性有机溶剂[溶剂(S')]'旨在表示一种具有至少15的介电常数的有机溶剂。溶剂(S)以及溶剂(S')可以是相同的溶剂或可以是不同的溶剂。

[0147] 在溶剂(S')中,那些质子的溶剂是优选的。含羟基的溶剂(S')是更优选使用的。

[0148] 在更优选的溶剂(S')中,可以提及:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、异丁醇、乙二醇、以及它们的混合物,最优选的溶剂(S')是1-丙醇、2-丙醇、以及它们的混合物。

[0149] 非常有效的溶剂(S')是1-丙醇与2-丙醇的混合物。

[0150] 一种或多种溶剂(S')在该液体介质中的量值不受具体限制。总体上,优选使用的水/溶剂(S')的重量比的范围是从90:10至10:90、更优选80:20至40:60、更优选75:25至50:50。

[0151] 典型地,本发明的方法进一步包括一个将该液体组合物进行浓缩(upconcentrating)以获得相对于该组合物的总重量至少9%wt的最终(全)氟代离聚物(I)含量的步骤。

[0152] 如果该方法包括一个浓缩步骤,则这总体上通过标准的技术完成,包括蒸发、反渗透以及类似过程。这个浓缩步骤总体上在溶剂(S')的加入之前亦或之后进行。

[0153] 尽管如此,总体上优选的是在加入溶剂(S')之前浓缩该液体组合物。根据这个优选的实施方案,浓缩涉及水的蒸发。水可以通过在至少30°C、优选至少40°C、更优选50°C的温度下的蒸发而去除。蒸发有可能在减压下进行。作为替代方案,可以使用干的惰性气体(典型地空气或氮气)流来蒸发水。

[0154] 任选地,本发明的方法可以进一步包括向该液体组合物中加入一种或多种另外的成分。

[0155] 在这些可以引入到本发明的方法制造的液体组合物中的成分中,可以提及非离子表面活性剂,像TRITON®表面活性剂,TERGITOL®表面活性剂;高沸点有机添加剂,像三乙基磷酸酯(TEP)、N-甲基-吡咯烷酮、碳酸亚乙酯(EC)、二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0156] 本发明的又一个目的是一种水性液体组合物,该组合物在25℃测定时具有15至30mN/m的表面张力,所述组合物包括:

[0157] -至少一种(全)氟代离聚物(I),如以上所述的,相对于该液体组合物的总重量其量值为至少9%wt;

[0158] -至少一种极性有机溶剂[溶剂(S')],如以上所述;以及

[0159] -水,

[0160] 其中所述分散体当在25℃在100sec⁻¹的剪切速率下测定时具有的液体粘度是:

[0161] -小于100厘泊,当该(全)氟代离聚物(I)浓度相对于该液体组合物的总重量为最多15%wt时;

[0162] -小于150厘泊,当该(全)氟代离聚物(I)浓度相对于该液体组合物的总重量为大于15%并且最多30%wt时;以及

[0163] -小于200厘泊,当该(全)氟代离聚物(I)浓度相对于该液体组合物的总重量为大于30%wt时。

[0164] 本申请人已经发现,低表面张力、高固体含量以及低液体粘度的特定组合使这些液体组合物特别适合于用于浸渍惰性多孔支持物,从而在单步浸渍中产生均匀的复合材料,这些材料具有遍及该复合材料薄膜的整个厚度极其均匀的浸渍的(全)氟代离聚物(I)的分布以及在该支持物孔隙率中高的(全)氟代离聚物含量。

[0165] 本发明的水性液体组合物有利的是通过以上描述的方法制造。

[0166] 本发明的液体组合物的表面张力根据ASTM D 1331-89标准、方法A进行测量。

[0167] 本发明的水性液体组合物具有的表面张力在25℃下测定时是18至28mN/m,优选22至27.5mN/m,更优选23至26mN/m。

[0168] 本发明的水性液体组合物的粘度典型的是使用一种动态的机械流变仪(例如Rheometric RFS III)以一种‘库埃特’几何形状(即同中心地组装的柱体)在稳定速率的扫描模式下在25℃的温度下进行测定的。对于此处提及的液体粘度的值是在100sec⁻¹的剪切速率下测定的值。

[0169] 本发明再一个目的是使用所述水性液体组合物制造复合材料薄膜的一种方法。

[0170] 具体地,本发明的方法涉及使用以上详述的水性液体组合物用于浸渍一种多孔支持物。

[0171] 在本发明的方法中有用的本发明的水性液体组合物可以进一步包括另外的热塑性氟聚合物,这些聚合物典型地具有可成膜性特性。在这些可以与(全)氟代离聚物(I)结合在该水性液体组合物中使用的热塑性氟聚合物中,可以提及PFA、ETFE、PCTFE、PDVF、ECTFE、以及类似物。

[0172] 该多孔支持物的选择是不受特别限制的。可以选择在最终的复合材料薄膜运行的条件下总体上是惰性的多孔支持物。

[0173] 在能够给予复合材料薄膜适当的机械特性的多孔的惰性材料中,可以提及纺织的或非纺织的聚烯烃薄膜,特别是聚乙烯薄膜、以及(全)氟聚合物多孔支持物。(全)氟聚合物的多孔支持物由于它们高的化学惰性总体上是优选的。

[0174] 双轴膨胀的PTFE支持物(另外还称为ePTFE薄膜)是优选的支持物。这些支持物值得注意地是在商品名称GORE-TEX®、TETRATEX®下可商购的。

[0175] 本发明的方法可以包括一个或多个浸渍步骤,在这些步骤中使该多孔支持物与以上详述的液体组合物接触。

[0176] 本发明的方法典型地包括至少一个干燥步骤和/或至少一个退火步骤。

[0177] 干燥步骤典型地是旨在从该浸渍过的支持物中除去过量的水性液体介质。这个步骤总体上在典型地20℃至100℃,优选地从25℃至90℃,更优选地从30℃至80℃的温度下进行。总体上使一个空气或惰性气体(例如氮气)的流在这个步骤的过程中与该浸渍过的支持物进行接触。

[0178] 如果该方法包括多个浸渍步骤,则总体上应理解的是在该多孔支持物再次与该水性液体组合物接触之前(如以上对于一个另外的浸渍步骤详述的)它们各自在之后跟随有一个干燥步骤。

[0179] 该退火步骤,典型地被设想为用于固结该浸渍过的多孔支持物并且因此产生最终的复合材料薄膜,总体上是在至少120℃、优选至少150℃、更优选至少180℃的温度下进行的。最大温度不特别受限制,前提是该多孔支持物以及该(全)氟代离聚物(I)在这些温度下有利地保持稳定。因此总体上应理解退火是在不超过270℃的温度下进行,优选不超过250℃,更优选不超过220℃。本发明的方法典型地包括仅一个退火步骤,该步骤总体上在一旦完成(所有)的一个或多个浸渍/干燥序列时进行。

[0180] 本申请人已经出人意料地发现了通过使用本发明的液体组合物,有利的是有可能使用一个简单的单步浸渍过程获得遍及所产生的薄膜的整个厚度具有均匀的(全)氟代离聚物(I)分布的复合材料薄膜。

[0181] 因此,根据本发明的一个优选实施方案,用于制造所述复合材料薄膜的方法有利地包括一个单一的浸渍步骤。

[0182] 所述浸渍步骤可以通过将该多孔支持物浸入一个含该水性液体组合物的浸渍容器中(如以上所详述的)而进行,或者可以通过同时地在该多孔支持物的每一侧上亦或以顺序的涂覆步骤将适当量值的该液体组合物通过熟知的涂覆技术来施加而进行,这些技术是例如流延、涂覆、喷雾、刷涂以及类似操作。尽管如此,总体上应理解的是通过浸入含有该水性液体组合物的容器内而进行的浸渍是提供了最好结果的技术。

[0183] 有利地,根据本发明的这个优选实施方案的方法是一种连续的方法。这种连续方法有利地使得能制造一种复合材料薄膜卷。

[0184] 而且,优选地,该方法有利地包括将该浸渍过的支持物在其经受蒸发以及退火步骤之前组装到一个载体膜上,如以上所定义。

[0185] 该载体膜旨在用来在蒸发/退火阶段的过程中保持该浸渍过的多孔膜处于尺寸稳定的条件下,这样在最终的复合材料薄膜中实现了更好的尺寸稳定性。

[0186] 而且,这项技术被发现将该多孔支持物中由针孔或其他缺陷引起的复合材料薄膜的缺陷或缺点最小化;实际上,已经发现了这种载体膜的存在使干燥以及退火阶段的破裂的发展最小化,这种破裂是在当该多孔支持物不是粘附到一个载体膜上而是例如外围地固定到一个框架上时所典型地观察到的。

[0187] 载体膜的例子值得注意地是PTFE、ETFE、KAPTON®膜、玻璃纤维PTFE浸渍的膜以及类似物。

[0188] 这种方法的一个具体实施方案在图1中绘出,其中(1)和(2)分别是一个载体膜的

卷以及一个多孔支持物的卷。驱动多孔支持物(4)浸入一个包含以上详述的液体组合物的浸渍容器(3)中。使该浸渍过的多孔支持物(5)粘附到一个载体膜(7)上并且驱动如此组装的实体(7)至一个连续烘箱(8)中,该烘箱由两个单独的区段(9)以及(10)组成,前者保持在一个第一温度T1下用于实现该浸渍过的支持物的干燥并且后者保持在一个第二温度T2下用于进行退火。然后将该干燥过并且退火的组件(11)分离成载体膜(12),该膜然后再卷成一个卷(14)并再利用,并且分离成复合材料薄膜(13),该膜也被卷绕以提供一个复合材料薄膜的卷(15)。这个最后的步骤可以在复合材料薄膜制造过程中进行或者在一个分开的装置上在该复合材料薄膜使用之前进行。

[0189] 该复合材料薄膜(13)可以进一步经受另外的步骤,值得注意地包括:漂洗步骤,用于除去有机污染物,酸水解步骤,用于将阳离子交换基团转化成其酸性形式,以及类似步骤。

[0190] 从本发明的方法获得的复合材料薄膜是本发明的另一个目的。

[0191] 因此,本发明还针对一种复合材料薄膜,包括:

[0192] -一种多孔的支持物(如以上详述的);以及,

[0193] -在其中浸渍的一种(全)氟代离聚物(I)(如以上所定义的),所述(全)氟代离聚物(I)具有化学式为 $-SO_2X$ 的阳离子交换基团,其中X是选自卤素(Cl、F、Br、I)、 $-O^-M^+$ 之中,其中 M^+ 是选自以下各项的一个阳离子: H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ ,或它们的混合物,

[0194] 其中所述复合材料薄膜包括两个基本上不含多孔支持物的外周区域,所述这些外周区域各自具有一个第一平均厚度($T_{外}$)并且当通过能量色散X射线光谱(EDS)分析时产生了一个相对于硫($I_S^{外}$)的第一平均信号强度;以及实质上包含多孔支持物以及(全)氟代离聚物(I)两者的一个内部区域,所述内部区域具有一个第二平均厚度($T_{内}$)并且当通过EDS分析时产生了一个相对于硫($I_S^{内}$)的第二平均信号强度,

[0195] 其中以下比率:

$$[0196] \quad R_T = \frac{T_{内}}{T_{内} + 2 \cdot T_{外}} \text{ 是至少 } 0.3, \text{ 并且}$$

[0197] 其中以下比率:

$$[0198] \quad R_S = \frac{I_S^{内}}{I_S^{外}} \text{ 是至少 } 0.4.$$

[0199] 本申请人已经发现了通过本发明的水性液体组合物的确有可能制造出同时满足以上提及的 R_T 和 R_S 要求的复合材料薄膜。

[0200] 所述复合材料薄膜可以通过本发明的方法来制造,值得注意地是使用如以上定义的液体组合物。

[0201] 为了本发明的目的,表达‘基本上不含多孔支持物的外周区域’旨在是指表面层,其中实质上仅浸渍材料(即如以上详述的(全)氟代离聚物(I),有可能与一种或多种如以上提及的热塑性氟聚合物相结合)存在,即,其中所述材料代表了这个层重量的至少95%wt,优选至少99%wt。该外周区域如以上详述的,典型的是

[0202] 包括该(全)氟代离聚物(I),其量值为至少95%wt,优选至少99%wt。典型地,所述层主要是仅由(全)氟代离聚物(I)组成,也就是说,如果存在任何其他组分的话,则所述其

他组分不会实质性地改变这个层的特性。

[0203] 内部区域实际上是在其中我们同时发现该多孔支持物以及包括(典型地主要组成)该(全)氟代离聚物(I)的浸渍材料的区域,该(全)氟代离聚物(I)总体上在该浸渍材料的孔隙率中存在。该支持物的孔隙率因此典型地是至少部分地充满了所述(全)氟代离聚物(I)。

[0204] 以上提及的两个参数 R_T 和 R_S 实际上应理解为是使得该复合材料薄膜有资格具有薄的外周区域以及(全)氟代离聚物(I)在该复合材料薄膜的整个厚度上的基本上均质的并且均匀分布。

[0205] 以上对于比率 R_T 提及的界限旨在限定:在本发明的复合材料薄膜中该内部区域代表了该复合材料薄膜的整个厚度的一个显著部分。本发明的复合材料薄膜优选地具有至少0.40的 R_T 值,更优选至少0.55。

[0206] 因此,对于一个给定的多孔支持物厚度,一个高的 R_T 值的确对应于一个低的总薄膜厚度,通常优选地用于获得更低的欧姆电势降、更高的运输速率。而且,这个值对应于该薄膜总成本的最小值,因为来自该(全)氟代离聚物(I)的贡献被认为的确是每单位的薄膜表面积最显著的。

[0207] 具体地,如以上定义的比率 R_S 与该(全)氟代离聚物在内部区域的浓度与其在外周区域的浓度之比成正比。本发明的复合材料薄膜优选地具有至少0.45的 R_S 值,更优选至少0.50。

[0208] 这实际上意味着在本发明的复合材料薄膜中,该内部区域所包含的(全)氟代离聚物的量值是至少40%wt,优选至少45%wt,更优选至少50%wt。

[0209] 本申请人已经发现,更高的 R_S 参数(并且因此在内层中(全)氟代离聚物(I)的浓度)的值提供了增加的薄膜电导率值,该薄膜电导率值的确是一个对于所述薄膜在电化学器件(包括燃料电池)中的使用而言非常有价值的特性。

[0210] 制备性实例1-通用程序-根据不同的方法制造一种离聚物胶乳并且随后进行后处理

[0211] 如WO 2008/077894(SOLVAY SOLEXIS SPA[IT])07.03.2008的实例1中所描述,获得了一种具有的 $EW=800g/eq$ (通过滴定测量)的离聚物胶乳。将该乳胶保持在氮气鼓泡下16小时以从聚合反应中汽提掉残余单体,并且然后在一个塑料罐中冷冻48小时。在水融化之后,将凝聚的离聚物用脱矿质水洗涤数次并在80℃的烘箱中干燥48小时,从而得到了离聚物前体的一种干粉末。将该聚合物分成5个等量的部分,这些部分遵循以下不同的处理路线:

[0212] (a) 参比样品,没有另外的处理。

[0213] (b) 使天然的离聚物前体与一种极性溶剂(乙腈)在环境温度下在一个封闭的反应器中在适当搅拌(8升乙腈/Kg聚合物)下接触30分钟。然后,将该聚合物用水洗涤几次并且在一个通风式烘箱中于80℃干燥24小时。

[0214] (c) 将天然的离聚物前体在一个MONEL反应器中与一种氮气和氟气的混合物(50/50)在80℃并且在环境温度下接触10小时,其中气体流速是5NI/小时;然后置于80℃的通风式烘箱中持续24小时。

[0215] (d) 将该天然的离聚物前体用(b)中描述的相同的程序并且然后用(c)中描述的相

同程序进行处理。

[0216] (e) 将该天然的离聚物前体使用熔融挤出机在280℃下成粒。

[0217] 制备性实例2-通用程序-由实例1的离聚物制造-SO₃H形式的离聚物分散体

[0218] 将如实例1中所描述而获得的离聚物以区段(a)、(b)、(c)、(d)单独地在NaOH溶液(按重量计10%的NaOH, 10升溶液/Kg聚合物)中在80℃下处理10小时并且之后用脱矿质水漂洗数次,直到该水的pH<9。将实例1中获得的聚合物(e)在类似的NaOH溶液中单独地处理100小时以完成SO₂F至SO₃Na的转化。

[0219] 然后将该-SO₃Na形式的聚合物在一个通风式烘箱中于150℃干燥24小时。对于每个样品,将650g的干聚合物装入一个装有2100g脱矿质水的AISI316高压釜中并且在适当的搅拌(120RPM)下于240℃保持3小时。在冷却后,将所得到的分散体以10000RPM (HEMRLE Z36HK)进行离心以去除未溶解的聚合物部分。向一个AISI304过滤器中装入1000g的SO₃H形式的全氟磺酸聚合物粉末(EW=870g/eq),然后关闭并且加入脱矿质水以润湿该聚合物并且检查最终的泄露。在将该过滤器入口调节到2巴的表压之前将一个安全阀插入该系统中。将从聚合物(a)、(b)、(c)、(d)、(e)获得的聚合物分散体通过将其以50cc/min的流速使用一个蠕动泵(Masterflex L/S Cole&Palmer)进行泵送而加入该过滤器中,这样在该过滤器中所包含的聚合物粉末将以一种由上而下的配置相接触。在每个分散体之后,加入500cc的脱矿质水以从该过滤器中推出该分散体残余物并且通过向该过滤器中加入2升20%的硝酸溶液、随后加入3升的脱矿质水而将所包含的聚合物进行再生。

[0220] 将转化成SO₃H形式的聚合物分散体从该过滤器中回收并且以部分稀释的形式出现;在一个搅拌下的玻璃容器中在60℃下进行蒸发以通过除去过量的水而达到20%的聚合物浓度。将如此获得的天然分散体(在配制之前)在一个流变仪(HAAKE Viscotester 550,具有转子/杯NV系列)上进行粘度测量并且使用一个张力计Lauda Pt-环进行表面张力测定。所获得数据总结于表1中:

[0221] 表1

[0222]

样品名称	粘度(25℃, 100s ⁻¹)	表面张力(25℃)
天然分散体(a)	6厘泊	49.4mN/m
天然分散体(b)	5厘泊	51.2mN/m
天然分散体(c)	5厘泊	51.4mN/m
天然分散体(d)	5厘泊	51.2mN/m
天然分散体(e)	5.5厘泊	49.8mN/m

[0223] 制备性实例3:使用溶剂配制天然的分散体

[0224] 将来自如实例2中详述所获得的离聚物(a)、(b)、(c)、(d)和(e)的天然分散体经受以下处理:

[0225] -在一个搅拌下的玻璃容器中在60℃下蒸发,直至通过除去过量的水而达到25%的聚合物浓度。

[0226] -加入多种溶剂(在环境压力在中度搅拌下)以达到以下的指标:

[0227] 按重量计的离聚物含量:15%

[0228] 液体介质组合物:水:55% 1-丙醇:3%/2-丙醇:22%。

[0229] 使如此配制的分散体经受液体粘度以及表面张力的测量。结果总结在表2中。

[0230] 表2

[0231]

样品名称	粘度 (25°C, 100 s ⁻¹)	表面张力 (25°C)
分散体 (a) (对比的)	180厘泊	26.0 mN/m
分散体 (b) (根据本发明)	95厘泊	25.8 mN/m
分散体 (c) (根据本发明)	84厘泊	25.6 mN/m

[0232]

分散体 (d) (根据本发明)	84厘泊	25.6 mN/m
分散体 (e) (对比的)	176厘泊	25.9 mN/m

[0233] 对于由聚合物 (a) 和 (c) 制备的每种分散体的一个样品进行测试以通过将其在60°C下在一个封闭的反应器中保持6小时而进行产品的加速老化。冷却之后,在与以上测试相同的条件下再次验证粘度并且结果是:

[0234] 表3

[0235]

样品名称	粘度 (25°C, 100s ⁻¹)
老化的分散体 (a) (对比)	649厘泊
老化的分散体 (c) (根据本发明)	112厘泊

[0236] 实例4:使用来自聚合物 (a)、(c) 以及稀释的样品的分散体生产复合材料薄膜

[0237] 将来自Donaldson的具有38微米厚度的TETRATEX®#3101膨胀的PTFE多孔支持物用于通过一个单步浸渍过程使用以下分散体制造复合材料薄膜:如从实例3获得的 (a) 和 (c) (分别产生了薄膜Ma和Mc),从 (a) 用相同的溶剂系统 (55%的水、23%的1-丙醇、22%的2-丙醇) 稀释之后直至达到7%wt的离聚物含量、62厘泊的粘度以及25.9mN/m的表面张力所获得的另一种分散体 (a*) (产生了薄膜Ma*)。

[0238] 该浸渍过程包括以下步骤:

[0239] -将一个ePTFE多孔支持物 (10×10cm) 的层接合到一个PTFE框架上;

[0240] -将该多孔支持物/框架组件在该分散体中浸渍120秒同时保持在竖直位置;

[0241] -然后将所述浸渍过的组件在环境温度下置于竖直位置5分钟用于通过重力除去过量的液体分散体

[0242] -然后将所述组件在一个通风式烘箱中在80°C保持30分钟 (溶剂蒸发步骤),然后在170°C保持30分钟 (退火步骤)

[0243] -最后将组件从烘箱中移出,将其冷却并且从其上切下该复合材料薄膜。

[0244] 类似地,通过使用稀释的分散体a*制备一个第四薄膜 (Ma**),但是在退火之前施用了多个浸渍步骤;在第一蒸发步骤之后,将该浸渍过的组件再次浸入该分散体中持续120秒,然后置于竖直位置5分钟,并且在通风式烘箱中再次蒸发溶剂。重复该多步骤过程直至

五个随后的浸渍步骤;在第五次蒸发之后,进行如以上描述的退火热处理,连同以上详述的后处理(work-up)。

[0245] 所制备的所有薄膜看上去都是完全透明的而没有痕量的白色/不透明部分。

[0246] 通过SEM(扫描电子显微镜)以及EDS(能量色散光谱法)确定 R_T 和 R_S 的通用方法

[0247] 对这些薄膜使用SEM显微镜在其截面上(在液氮中的冷冻断裂)进行分析以测量总的薄膜厚度、内层(浸渍的多孔支持物)的厚度以及两个外周层的厚度。因此确定了 R_T 值为该内部区域的平均厚度与该复合材料薄膜的总厚度之间的比率。

[0248] R_S 的测量使用装备有Oxford的INCA EDS微量分析系统的扫描电子显微镜(SEM)(具有常规W丝型号Cambridge S200)通过微量分析进行。对EDS光谱中硫的最大峰值强度进行记录并且进行校正用于背景。

[0249] 对于外周区域的平均值以及内部区域的平均值进行测定并且用于评估 R_S 值。

[0250] 以下总结了对于薄膜(Ma)、(Mc)、(Ma*)和(Ma**)所获得的结果。

[0251] 表4

[0252]

样品	薄膜厚度 (μm)	内部区域 $T_{\text{内}}$ (μm)	外周区域 $T_{\text{外}}$ (μm)	R_T	R_S
(Ma)	41.5	11.5	15	0.27	0.46
(Mc)	22	13	4.5	0.59	0.53
(Ma*)	10	9	0.5	0.90	0.31
(Ma**)	17	10	3.5	0.58	0.37

[0253] 可以概括出,仅使用本发明的液体组合物,的确有可能获得同时具有相对于总厚度的一个实质性厚度的浸渍过的支持物以及一个在所述内部区域内高(全)氟代离聚物(I)浓度的复合材料薄膜。

[0254] 实例5:使用实例2中制备的分散体(c)制备一种受支持的薄膜卷将来自Donaldson的具有38微米厚度的TETRATX®#3101膨胀的PTFE多孔支持物用于通过一个单步浸渍过程使用如从实例3获得的分散体(c)制造复合材料薄膜。

[0255] 因此,将一个多孔ePTFE的卷(宽度400mm)进行解卷以通过一个含有15升离聚物分散体的容器。将该浸渍容器中所包含的分散体在该过程中通过一个循环泵在环境温度下保持良好的混合。

[0256] 使一个载体膜(宽度500mm),即一个Tac Cast 10,600g/m²(来自Taconic International (Ireland) 标称厚度为0.275mm)粘附到该浸渍过的多孔支持物上并且使该组件以4cm/min的恒定速度移动。

[0257] 两个发动机(前者在生产线的开始处,在此处将该载体膜进行解卷,后者在生产线的末端在该烘箱之后)保持该载体膜/浸渍的支持物组件处于所要求的4cm/min的速度以及所希望的张力。

[0258] 然后将该组件移动到一个烘箱中,该烘箱分为两个区段,第一区段使用空气循环

保持在80℃(用于溶剂蒸发),第二个保持在190℃(用于薄膜退火)。

[0259] 然后将该薄膜与支持物分离并且测得的平均厚度是22微米。该薄膜似乎是完全透明的并且没有可见的缺陷。生产了具有一百线性米的一个增强的薄膜的卷。

[0260] 使用TETRATEX®#1326的17微米厚的卷类似地重复该相同过程,从而获得了一种具有8微米的最终厚度的薄膜,该薄膜是完全透明的并且没有任何可见的缺陷。

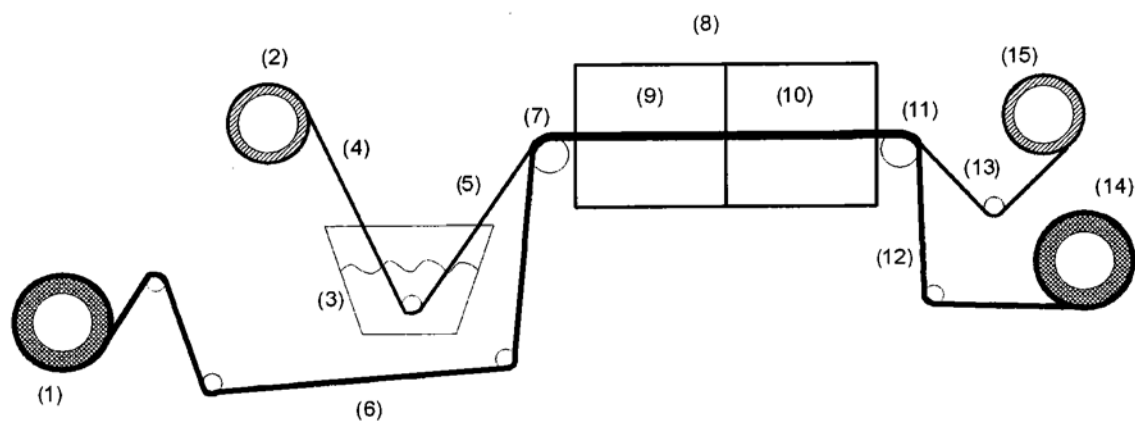


图1