

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580024244.2

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100532407C

[22] 申请日 2005.7.11

[21] 申请号 200580024244.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.19 [33] US [31] 10/894,090

[86] 国际申请 PCT/US2005/024415 2005.7.11

[87] 国际公布 WO2006/019652 英 2006.2.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.18

[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 凯·H·洛哈斯

塔尼娅·塞夫 史蒂文·J·汉罗克

H·托德·弗里迈尔

[56] 参考文献

US2002/013438 A1 2002.1.31

US2003/023015 A1 2003.1.30

6156451 A 2000.12.5

US5608022 A 1997.3.4

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 邹春艳 郭国清

权利要求书 4 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

提纯离子型含氟聚合物的分散体的方法

[57] 摘要

使用阴离子交换树脂从离子型含氟聚合物的水性分散体去除阴离子物质。 在一些实施方案中,也可使用阳离子交换树脂去除阳离子物质。

1. 一种提纯离子型含氟聚合物分散体的方法，其包括：

提供离子型含氟聚合物在水性介质中的分散体，离子型含氟聚合物包括离子单体单元和非离子单体单元，其中离子单体单元具有至少一个用通式 $-R^1SO_3^-$ 表示的基团，其中 R^1 是具有1~15个碳原子的全氟亚烷基，或具有1~15个碳原子和1~4个氧原子的全氟烯氧基或全氟聚（烯氧基）基团，其中离子型含氟聚合物具有从至少600克到高达并包括1200克范围内的磺化当量重，并且其中离子型含氟聚合物的分散体包括与离子型含氟聚合物不是共价键合的阴离子物质；

使离子型含氟聚合物的分散体与具有缔合的氢氧离子的阴离子交换树脂接触，这样使得至少一部分阴离子物质被氢氧离子交换以提供阴离子交换过的分散体；和

从阴离子交换树脂分离阴离子交换过的分散体，其中阴离子交换过的分散体包括离子型含氟聚合物。

2. 根据权利要求1的方法，其中离子型含氟聚合物分散体基本上不含非离子型乳化剂。

3. 根据权利要求1的方法，其中离子型含氟聚合物分散体基本上不含非离子型含氟聚合物。

4. 根据权利要求1的方法，其中分散体中离子型含氟聚合物的量在从至少5重量%到高达并包括20重量%的范围内，基于分散体的总固含量。

5. 权利要求1的方法，其中离子型含氟聚合物由包括至少一种 $F_2C=CF-R^1-SO_2X$ 和 $F_2C=CFR^2$ 的单体制备，其中 R^1 是具有1~15个碳原子的全氟亚烷基，或具有1~15个碳原子和1~4个氧原子的全氟烯氧基或全氟聚（烯氧基）基团；X表示F、Cl或Br； R^2 表示F或包括

1~5 个碳原子和 0~2 个氧原子的支化或非支化的全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚（烯氧基）。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述离子型含氟聚合物由包括四氟乙烯和 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 的单体制备。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中所述单体进一步包括至少一种：四氟乙烯；六氟丙烯； $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ； $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ ； $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ；全氟-1,3-间二氧杂环戊烯；全氟化的二烯烃；通式 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO}(\text{RfO})_n(\text{Rf}'\text{O})_m\text{Rf}'$ 表示的全氟乙烯醚，其中 Rf 和 Rf' 是不同的线性或支化的具有 2~6 个碳原子的全氟亚烷基，m 和 n 独立地是 0~10 的整数，并且 m 和 n 的和至少是 1，和 Rf' 是具有 1~6 个碳原子的全氟烷基；通式 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO}[(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_i(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j(\text{CF}_2)_k]\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$ 表示的全氟乙烯醚单体，其中 i 和 j 独立地是在 0~10 范围内的整数，k 是在 0~3 范围内的整数，和 x 是在 1~5 范围内的整数；和通式 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_3$ 表示的全氟乙烯醚，其中 q 是在 0~3 范围内的整数。

8. 根据权利要求 5 的方法，其中单体进一步包括至少一种乙烯、丙烯、丁烯、三氟乙烯、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯、氟化乙烯或偏二氟乙烯。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中水性介质包括水和有机溶剂。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中主要部分的阴离子物质被氢氧离子交换。

11. 根据权利要求 1 的方法，其进一步包括由阴离子交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其进一步包括将催化剂和碳颗粒与阴离子交换的分散体结合。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其进一步包括从离子型含氟聚合物的分散体至少部分地去除水, 并且将有机溶剂加到离子型含氟聚合物的分散体中以提供溶剂交换的分散体。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中在所述至少部分地去除水并且加入有机溶剂之后, 使离子型含氟聚合物的分散体与阴离子交换树脂接触。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其进一步包括由分散体形成离子型含氟聚合物膜。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。

18. 根据权利要求 1 的方法, 进一步包括从阴离子交换的分散体至少部分地去除水性介质, 并且将有机溶剂加到水性介质中以提供溶剂交换的分散体。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其进一步包括由溶剂交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。

21. 根据权利要求 1 的方法, 其中分散体进一步包括与离子型含氟聚合物不是共价键合的阳离子物质, 进一步包括使分散体与具有酸质子的阳离子交换树脂接触, 以提供阳离子交换的分散体, 这样使得至少一部分阳离子物质被质子交换。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中主要部分的阳离子物质被质子交换。

23. 根据权利要求 21 的方法, 其中主要部分的阴离子物质被氢氧离子交换, 并且其中主要部分的阳离子物质被质子交换以提供阳离子交换的分散体。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其进一步包括从阳离子交换的分散体至少部分去除水性介质, 并且将有机溶剂加到水性介质中。

25. 根据权利要求 23 的方法, 其中在交换至少一部分阴离子之前, 至少一部分阳离子被交换。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其进一步包括由阳离子交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。

28. 根据权利要求 23 的方法, 其进一步包括将催化剂和碳颗粒与阳离子交换的分散体结合。

提纯离子型含氟聚合物的分散体的方法

背景技术

离子型含氟聚合物（例如，氟化的离子交联聚合物或氟化的聚合电解质）是这样的聚合物，其具有共价键合的离子基团，例如 $-\text{SO}_3^-$ 。在固态中，离子基团一般以和阳离子物类（例如，和 H^+ 、 Na^+ 或 Zn^{2+} ）形成的盐而存在，而在水溶液中，离子基团以游离的 $-\text{SO}_3^-$ 形式存在。离子型含氟聚合物用于制造用于燃料电池的膜。这类膜一般通过将离子型含氟聚合物在水性介质中的分散体浇铸在基材上并随后去除水性介质而形成。

为了燃料电池适当地运行，这样的膜通常应具有低水平的阴离子杂质，同时在膜中低水平的阳离子杂质通常与增加的耐久性、性能和膜质量有关。

用于减少阴离子杂质的已知方法(例如浸洗法或萃取法)取决于凝结的离子型含氟聚合物的提纯。在减少阴离子杂质之后，凝结的离子型含氟聚合物通常在水性介质中以昂贵的方法再次分散，这通常会涉及苛刻的条件和高度专业化的设备。

其后，通过交换过程去除阳离子杂质，然后将纯化的分散体浇铸到基材上形成复合到燃料电池中的膜。

概述

一方面，本发明提供了一种提纯离子型含氟聚合物分散体的方法（项目1），其包括：

提供离子型含氟聚合物在水性介质中的分散体，离子型含氟聚合物包括离子单体单元和非离子单体单元，其中离子单体单元具有至少

一个用通式 $-R^1SO_3^-$ 表示的基团，其中 R^1 是具有1~15个碳原子的全氟亚烷基，或具有1~15个碳原子和1~4个氧原子的全氟烯氧基或全氟聚（烯氧基）基团，其中离子型含氟聚合物具有从至少600克到高达并包括1200克范围内的磺化当量重，并且其中离子型含氟聚合物的分散体包括与离子型含氟聚合物不是共价键合的阴离子物质；

使离子型含氟聚合物的分散体和具有缔合的氢氧离子的阴离子交换树脂接触，这样使得至少一部分阴离子物质被氢氧离子交换以提供阴离子交换过的分散体；和

从阴离子交换树脂分离阴离子交换过的分散体，其中阴离子交换过的分散体包括离子型含氟聚合物。

根据项目1的方法，其中离子型含氟聚合物分散体基本上不含非离子型乳化剂。（项目2）

根据项目1的方法，其中离子型含氟聚合物分散体基本上不含非离子型含氟聚合物。（项目3）

根据项目1的方法，其中分散体中离子型含氟聚合物的量在从至少5重量%到高达并包括20重量%的范围内，基于分散体的总固含量。（项目4）

根据项目1的方法，其中水性介质包括水和有机溶剂。（项目5）

根据项目1的方法，其中主要部分的阴离子物质被氢氧离子交换。（项目6）

根据项目1的方法，其进一步包括由阴离子交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。（项目7）

根据项目7的方法，其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到

膜电极组件中。（项目 8）

根据项目 1 的方法，其进一步包括将催化剂和碳颗粒与阴离子交换的分散体结合。（项目 9）

根据项目 1 的方法，其进一步包括从离子型含氟聚合物的分散体至少部分地去除水，并且将有机溶剂加到离子型含氟聚合物的分散体中以提供溶剂交换的分散体。（项目 10）

根据项目 10 的方法，其中在所述至少部分地去除水并且加入有机溶剂之后，使离子型含氟聚合物的分散体与阴离子交换树脂接触。（项目 11）

根据项目 11 的方法，其进一步包括由分散体形成离子型含氟聚合物膜。（项目 12）

根据项目 12 的方法，其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。（项目 13）

根据项目 1 的方法，进一步包括从阴离子交换的分散体至少部分地去除水性介质，并且将有机溶剂加到水性介质中以提供溶剂交换的分散体。（项目 14）

根据项目 14 的方法，其进一步包括由溶剂交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。（项目 15）

根据项目 15 的方法，其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。（项目 16）

根据项目 1 的方法，其中分散体进一步包括与离子型含氟聚合物

不是共价键合的阳离子物质，进一步包括使分散体与具有酸质子的阳离子交换树脂接触，以提供阳离子交换的分散体，这样使得至少一部分阳离子物质被质子交换。（项目 17）

根据项目 17 的方法，其中主要部分的阳离子物质被质子交换。（项目 18）

根据项目 17 的方法，其中主要部分的阴离子物质被氢氧离子交换，并且其中主要部分的阳离子物质被质子交换以提供阳离子交换的分散体。（项目 19）

根据项目 19 的方法，其进一步包括从阳离子交换的分散体至少部分去除水性介质，并且将有机溶剂加到水性介质中。（项目 20）

根据项目 19 的方法，其中在交换至少一部分阴离子之前，至少一部分阳离子被交换。（项目 21）

根据项目 21 的方法，其进一步包括由阳离子交换的分散体形成离子型含氟聚合物膜。（项目 22）

根据项目 22 的方法，其进一步包括将离子型含氟聚合物膜复合到膜电极组件中。（项目 23）

根据项目 19 的方法，其进一步包括将催化剂和碳颗粒与阳离子交换的分散体结合。（项目 24）

根据项目 1 的方法，其中离子型含氟聚合物由包括至少一种 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{R}^1-\text{SO}_2\text{X}$ 和 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFR}^2$ 的单体制备，其中 R^1 是具有 1~15 个碳原子的全氟亚烷基，或具有 1~15 个碳原子和 1~4 个氧原子的全氟烯氧基或全氟聚（烯氧基）基团；X 表示 F、Cl 或 Br； R^2 表示 F 或包括

1~5 个碳原子和 0~2 个氧原子的支化或非支化的全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚（烯氧基）。（项目 25）

根据项目 25 的方法，其中所述离子型含氟聚合物由包括四氟乙烯和 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ 的单体制备。（项目 26）

在一个实施方案中，分散体进一步包括与离子型含氟聚合物不是共价键合的阳离子物质，并且方法进一步包括使分散体与具有酸质子的阳离子交换树脂接触，这样使得至少一部分阳离子物质被质子交换。

在另一个实施方案中，在交换至少一部分阴离子之前，至少一部分阳离子被交换。

有利地，根据本发明可以简单方法减少阴离子物质而不需要高度专业化的设备。

在此使用的：

术语“磺化当量重”指的是包括一摩尔磺化基团（即； $-\text{SO}_3^-$ ）的聚合物的重量；

术语“含氟聚合物”指的是氟含量基于聚合物的总重至少为 30 重量%的有机聚合物；和

短语“基本上不含非离子型乳化剂”意思是基于离子型含氟聚合物的总重包括小于 0.001 重量%的非离子型乳化剂。

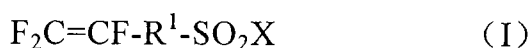
在此列举的数值范围包括其端点，除非另有说明。

详述

本发明的方法用于提纯离子型含氟聚合物的分散体，所述离子型含氟聚合物包括离子单体单元和非离子单体单元（如在下文中定义的）。

通常，离子型聚合物的制备可以通过聚合可水解的单体与不可水解的单体的混合物以形成可水解的聚合物。这样的可水解的聚合物具有可水解的单体单元，其量可以是，例如，从至少 5 或 15 摩尔%到高达并包括 25、30 乃至 50 摩尔%，其中至少一部分（通常是基本上全部的）可水解的单体单元被转变成离子型单体单元，例如，通过碱催化的水解。在水解之后，有用的离子型含氟聚合物的磺化当量重通常在从至少 600、700 或 800 克到高达并包括 1000、1100 乃至 1200 克的范围内。

可水解的单体单元用通式 I 表示：



其中：

R^1 是具有 1~15 个碳原子的全氟亚烷基（例如，支化的或非支化的全氟亚烷基）或具有 1~15 个碳原子和 1~4 个氧原子的全氟烯氧基或全氟聚（烯氧基）基团（例如，支化的或非支化的）；和

X 表示 F、Cl 或 Br；通常为氟或氯，更通常为氟。

例如， R^1 可以是 $-(\text{CF}_2)_a-$ 或 $-\text{O}(\text{CF}_2)_a-$ ，其中 a 是在 1-15 范围内的整数（例如，1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15）； $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_b-$ 、 $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_b-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_b-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_b-$ ，其中 b 是在 1~5 范围内的整数（例如，1、2、3、4 或 5）； $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_c\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_c\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_c\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，其中 c 是在 1~4 范围内的整数（例如，1、2、3 或 4）； $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3))_d-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2)_d$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3))_d\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2)_d\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，其中 d 是在 1~3 范围内的整数（例如，1、2 或 3）；或 $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2)_e$ ，其中 e 是在 1~7 范围内的整数（例如，1、2、3、4、5、6 或 7）。在一个实施方案中， R^1 一般是 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 。

可以根据任何适合的方法制备这样的单体，所述方法包括例如在美国专利 No.6,624,328 B1(Guerra)和 6,593,019(Armand 等)中公开的方法。

通常，可水解的含氟聚合物的制备通过共聚至少一种用通式 I 表示的可水解的单体与至少一种中性的（即，在水中不可水解的或电离的）烯键式不饱和的共聚单体，当共聚单体结合到可水解的聚合物中时，其产生在用于水解可水解的单体单元的碱性水解条件下不会有明显水解的单体单元（即，不可水解的单体单元）。

有用的烯键式不饱和中性共聚单体包括用通式 II 表示的全氟共聚单体：



其中 R^2 表示 F 或包括 1~5 个碳原子和 0~2 个氧原子的支化或非支化的全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚（烯氧基）。其实例包括四氟乙烯、六氟丙烯、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、全氟-1,3-间二氧杂环戊烯（如在美国专利 No. 4,558,142(Squire)中公开的那些）、氟化的二烯烃（例如，全氟二烯丙基醚或全氟-1,3-丁二烯），以及其组合。

有用的烯键式不饱和共聚单体也包括通式 III 表示的全氟乙烯醚：

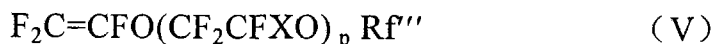


其中 Rf 和 Rf' 是不同的线性或支化的具有 2~6 个碳原子的全氟亚烷基，m 和 n 独立地是 0~10 的整数（例如，0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10），其中 m 和 n 的和至少是 1，和 Rf' 是具有 1~6 个碳原子的全氟烷基。

通式 (III) 的全氟乙烯醚的例子包括通式 (IV) 的化合物：



其中 Rf' 是如之前定义的, p 是在 1~5 范围内的整数 (例如, 1、2、3、4 或 5), 和 Z 是 F 或 CF_3 。通式 (IV) 的化合物的例子包括其中 Rf' 是 C_3F_7 、 $p=1$ 、 $Z=F$ 或 CF_3 的那些和 $CF_3OCF(CF_3)CF_2CF_2OCF=CF_2$ 。包括在通式 (III) 中的其它有用的氟化乙烯醚符合通式 (V):



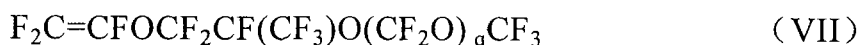
其中 p 是如之前定义的, X 是 F 或 CF_3 , 和 Rf'' 是具有 1~5 个碳原子的全氟烷基。通式 V 的单体的例子包括其中 X 是 CF_3 、 Rf'' 是全氟正丙基和 p 是 1 或 p 是 2 的那些。

用于本发明中的另外的全氟乙烯醚单体包括通式 VI 的化合物



其中 i 和 j 独立地是在 0~10 范围内的整数 (例如, 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10), k 是在 0~3 范围内的整数 (例如, 0、1、2 或 3), 和 x 是在 1~5 范围内的整数 (例如, 1、2、3、4 或 5)。其实例包括其中 $j=1$ 、 $i=1$ 、 $k=0$ 和 $x=1$ 的那些化合物。

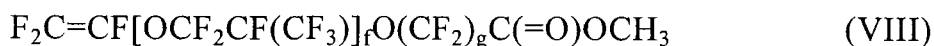
全氟乙烯醚的更进一步的例子包括符合通式 (VII) 的醚:



其中 q 是在 0~3 范围内的整数 (例如, 0、1、2 或 3)。

此外, 非全氟化烯的键式不饱和共聚单体通常可以和至少一种上述列出的全氟共聚单体结合使用。其实例包括乙烯、丙烯、丁烯、三氟乙烯、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯、氟化乙烯和偏二氟乙烯, 以及其组合。如果使用的话, 这些共聚单体在最终共聚物中的量通常小于 40 摩尔%, 和更通常小于 20 摩尔%。

可以使用的其他非全氟化共聚单体包括用通式 VIII 表示的那些:



其中 f 是在 0~3 范围内的整数 (例如, 0、1、2 或 3), 和 g 是在 0~6 范围内的整数 (例如, 0、1、2、3、4、5 或 6)。

其它的中性单体包括固化位点单体(cure site monomers)(CSMs), 其具有包括 Br、Cl、I 或-CN 的基团。有用的 CSMs 包括那些具有通式 $\text{CF}_2=\text{CY-Q}$ 的那些, 其中 Y 通常是 F, 但也可以是 CF_3 , 和其中 Q 是包括 Br、Cl、I 或 CN 的基团。通常, Q 是高度氟化的或全氟化的基团, 例如, 具有通式 $-\text{R}^1-\text{Z}-$ 的那些, 其中 R^1 如上述描述, Z 是 Br、Cl、I 或 CN。关于有用的 CSMs 的进一步详述和用于固化它们的方法可以在美国专利申请号 10/712,589(Yandrasits 等)和 10/712,590(Yandrasits 等)中找到。

前述的单体, 通常结合有效量的自由基引发剂(例如, 过硫酸铵或如过硫酸铵/二亚硫酸铵和高锰酸钾的氧化还原体系、和过氧化物, 例如取代的过氧化二苯甲酰、氢过氧化枯烯和过氧化二全氟化丙酰基)。合适的水性乳液聚合技术在例如美国专利号 4,138,373(Ukihashi 等)和 4,320,205(Asawa 等)中进行了描述。为了确保液态单体的均匀结合和高度利用, 可以使用通常所说的预乳化技术, 由此在用其它的气态单体聚合之前, 液态共聚单体在水中用全氟化乳化剂(例如全氟辛酸酯(即, APFO))预乳化。这样的方法和技术描述在美国专利号 5,608,022(Nakayama 等); 5,595,676(Barnes 等)和 6,602,968(Bekiarian 等)中。

具有大量用通式 $-\text{R}^1\text{SO}_2\text{X}$ 表示的悬挂(pendant)可水解基团的含氟聚合物, 在此被称为“可水解的含氟聚合物”, 其在本发明分散体中的量可以是大于 0 的任意量(例如, 至少 1、5、10、20、30 或 40 重量%或更大), 但是通常在 15~45 重量%的范围内。

可水解的含氟聚合物可以具有至少 30、40、50、60 乃至至少 70 重量%的含氟量, 基于聚合物的总重。在一个实施方案中, 含氟聚合物可以是全氟化的。

剩余的中性单体可以例如在水解之前或之后通过水蒸汽蒸馏（例如，汽提）除去。

可水解的含氟聚合物可以水解作为分散体，例如在同时申请的名称为“METHOD OF HYDROLYZING A DISPERSION OF IONIC FLUOROPOLYMER” (Hamrock 等) 的美国专利申请、U.S.S.N.10/894,098 和代理案卷号 No.59821US002 中描述的；或者可水解的含氟聚合物可通过凝结和任选的去除剩余单体和/或阴离子物质（例如，表面活性剂和乳化剂）来分离，然后再次分散在碱性水性介质中，例如，使用强有力的剪切混合。用于凝结、提纯、再次分散和水解可水解的含氟聚合物的方法描述在例如美国专利号 6,593,416(Grootaert 等)和 6,733,914(Grot 等)中。

一旦水解，和任选的再分散后，提纯水解的分散体（即，离子型含氟聚合物的分散体）以去除阴离子和任选的阳离子物质。在此使用的术语“提纯”指的是至少部分地去除杂质，不管去除是否完全。可能构成杂质的阴离子物质包括例如氟化物、来自表面活性剂和乳化剂（例如，全氟辛酸酯）的阴离子残留物和来自水解的单体（例如， $F_2C=CFO(CF_2)_4SO_3^-$ ）的阴离子残留物。然而，应该指出的是不希望从分散体去除离子型含氟聚合物。

通常，上述获得的离子型含氟聚合物的分散体基本上不含（即，包括小于 0.1 重量%的）非离子型含氟聚合物，尽管该方法可以用目前的非离子型含氟聚合物来实践。

根据本发明，发现在离子型含氟聚合物存在的条件下，通过使水解的分散体与有效量的阴离子交换树脂接触，阴离子物质可以有效地被去除。有用的阴离子交换树脂通常包括具有与各种阴离子（例如，卤化物或氢氧化物）配对的多种阳离子基团（例如，四烷基铵基团）的聚合物（通常是交联的）。一旦与水解的分散体接触，在分散体中

的阴离子杂质就会与阴离子交换树脂结合。在阴离子交换步骤之后，从阴离子交换树脂例如通过过滤分离得到的阴离子-交换的分散体。令人惊讶的是，发现阴离子水解的含氟聚合物不会明显地固定在阴离子交换树脂上，这会导致凝结和/或物质损失。

阴离子交换树脂是市场上可买到的。市场上可买到的阴离子交换树脂的例子包括从 Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 买到的商标名称为“AMBERLITE IRA-402”、“AMBERLYST A26OH”或“AMBERJET 4200”的树脂；从 The Purolite Company, Bala Cynwyd, Pennsylvania 买到的商标名称为“PUROLITE A845”的树脂；从 Sybron Chemicals, Birmingham, New Jersey 买到的商标名称为“LEWATIT MP-500”的树脂；和从 Dow Chemical, Midland, Michigan 买到的商标名称为“DOWEX 1X2”和“DOWEX 1X8”的树脂。

如上述描述的阴离子交换树脂在商业上通常以氢氧化物或一些其它的阴离子的盐的形式提供。如果阴离子交换树脂不是氢氧化物的形式，其应该是至少部分被转变、通常是全部被转变成氢氧化盐的形式。这通常是通过用氨水或氢氧化钠溶液处理阴离子交换树脂来完成的。

通常，使用凝胶型阴离子交换树脂比用大孔的阴离子交换树脂获得更好的产量。

由上述的聚合和水解步骤产生的典型的阳离子杂质包括例如一种或多种碱金属阳离子（例如， Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ ）、铵、四烷基铵、碱土金属阳离子（例如， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）和 III 族金属阳离子。有用的阳离子交换树脂包括具有多个悬挂阴离子或酸基的聚合物（通常是交联的），例如聚磺酸盐或聚磺酸、聚羧酸盐或聚羧酸。打算用于本发明实践中的磺酸阳离子交换树脂包括例如磺化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、磺化交联的苯乙烯聚合物、苯酚-甲醛-磺酸树脂和苯-甲醛-磺酸树脂。羧酸阳离子交换树脂是有机酸、阳离子交换树脂，例如羧酸阳离子交换

树脂。

阳离子交换树脂是市场上可买到的。合适的市场上可买到的阳离子交换树脂的例子包括：从 Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 买到的商标名称为“AMBERJET 1200”、“AMBERLITE IR-120”、“AMBERLITE IR-122”或“AMBERLITE 132E”的树脂；从 Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan 买到的商标名称为“DIAION SK 1B”和“DIAION SK 110”的树脂；从 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 买到的商标名称为“DOWEX HCR-W2”、“DOWEX HCR-S”和“DOWEX 650C”的树脂；商标名称为“IONAC C-249”、“IONAC C-253”、“IONAC C-266”和“IONAC C-267”的树脂；和所有从 Sybron Chemicals, Inc.买到的商标名称为“LEWATIT S 100”、“LEWATIT S 100H”（酸式）、“LEWATIT S 110”、“LEWATIT S110 H”（酸式）、“LEWATIT S 1468”、“LEWATIT MONOPLUS SP 112”、“LEWATIT MONOPLUS SP 112”（酸式）、“LEWATIT S 2568”和“LEWATIT S 2568H”（酸式）的树脂；和从 The Purolite Company 买到的商标名称为“PUROLITE C-100”、“PUROLITE C-100 E”、“PUROLITE C-100×10”和“PUROLITE C-120 E”的树脂。预期同类型的其它产品将会是同样令人满意的。

如上述描述的阳离子交换树脂在商业上通常是以其酸或其钠盐的形式提供。如果阳离子交换树脂不是酸式的（即，质子化的形式），其应该是至少部分被转变、通常是全部被转变成酸式以避免通常不希望有的其它阳离子引入分散体。转变成酸式的这种转变可用本领域已的方法来完成，例如通过用适当的强酸来处理。

阴离子交换树脂和阳离子交换树脂可以单独使用或结合使用，例如，在具有阴离子和阳离子交换树脂的混合树脂床的情况下。

在一种方法中，离子型交换树脂（阴离子交换树脂和/或阳离子交

换树脂) 可用在填充柱中, 其中离子型含氟聚合物的分散体穿过交换柱。在该方法中, 分散体穿过交换柱的流速通常在每小时 0.5~20 柱床体积 (bed-volumes) 的范围内, 更通常在每小时 2~10 柱床体积的范围内, 但是也可以使用更低的和更高的流速。

在另一种方法 (即, 不固定的树脂层方法) 中, 可以把疏松的离子型交换树脂颗粒在温和的搅拌下加到离子型含氟聚合物的分散体中, 然后通过过滤除去。搅拌的方法包括摇动包含混合物的容器、在容器中用搅拌器搅拌混合物、旋转容器和使气体 (例如, 氮气或空气) 发泡穿过混合物。搅拌离子型交换树脂与离子型含聚合物分散体的混合物的另一种方法是液化离子型交换树脂。液化可以通过使分散体流过容器中的离子型交换树脂而发生, 由此分散体的流动致使交换树脂涡流。通常选择搅拌的条件使得一方面, 阴离子交换树脂与分散体完全接触 (即, 阴离子交换树脂完全浸入分散体中), 但是搅拌条件将足够温和以避免损害离子型交换树脂。

通常, 使用固含量小于 10 重量%的离子型含氟聚合物分散体进行阴离子交换过程使离子型含氟聚合物的损失最小化 (通过在该过程中吸附至阴离子交换树脂)。通常, 为了维持高的材料通过量, 阴离子交换过程通常使用固含量在至少 5%至高达 10 或 20 重量%的离子型含氟聚合物分散体来进行。

任选地, 离子型含氟聚合物分散体 (例如, 在进一步提纯之前和/或之后) 的浓度可以增大 (例如, 通过蒸发或共沸蒸馏去除水和/或有机溶剂) 和/或减小 (例如, 通过加入水和/或有机溶剂)。通常, 如果离子型含氟聚合物分散体用于形成膜, 那么离子型含氟聚合物的浓度增加到高水平 (例如, 至少 20、30 或 40 重量%) 和加入水混溶性的有机溶剂以促进膜的形成。水混溶性溶剂的例子包括, 低级醇 (例如, 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇)、多元醇 (例如, 乙二醇、丙二醇、丙三醇)、醚 (例如, 四氢呋喃或二氧杂环己烷)、醚醋酸酯、乙腈、

丙酮以及其组合。

得到的至少部分纯化的离子型含氟聚合物分散体可用于形成聚合物电解质膜，可通过任何适合的方法，包括例如棒涂法、喷涂法、狭缝式涂覆法、刷涂法、浇铸法、模塑法和挤出法。在成形之后，膜可以被退火，通常在 120℃或更高的温度下，更通常在 130℃或更高的温度下，最通常在 150℃或更高的温度下。通常，膜具有小于 90 微米的厚度，更通常小于 60 微米，和最通常小于 30 微米。

离子型含氟聚合物分散体可以结合催化剂与碳颗粒形成催化剂油墨，其可用于制造用于燃料电池的膜电极组件（MEA_s）。关于制备催化剂油墨和它们在膜组件中的应用的特定细节可以在例如美国专利公开号 2004/0107869 A1（Valamakanni 等）中找到。

本发明的目的和优点通过下述的非限制性实施例来进一步说明，但是在这些实施例中叙述的特殊材料以及其含量，以及其他的条件和细节不应该被认作是对本发明不适当的限制。

实施例

除非另有注释，在实施例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比例等都是以重量为基础的，并且在实施例中使用的所有试剂均可从普通的化学供应商获得或买到，所述化学供应商例如 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, 或者通过常规方法合成。

测试方法

根据 ISO 12086（1985 年 12 月）使用 2.1mm 直径和 8mm 长度的标准挤出模头在 265℃和 5kg 的载荷下测量熔体流动指数（MFI）。

根据 ISO/DIN 13321（2003 年 10 月）使用从 Malvern Instruments 买到的商标名称为“ZETASIZER 1000 HAS”的仪器通过动态光散射测

量粒度。在测量之前，用 0.001 摩尔/升的氯化钾稀释胶乳。测量温度是 20℃。记录 Z-平均值。

使用两种方法测量具有-SO₂F 基团的单体的结合：

1) 从 Thermo Electron Corporation, Waltham, Massachusetts 买到的商标名称为“NICOLET OMNIC 5.1”的傅里叶变换红外光谱仪。在热压膜上(100—200 微米厚)上使用传输技术进行测量。MV4S 的摩尔%含量(以吸收率的模式)定义为在 1004cm⁻¹ 的峰高除以在 2365 cm⁻¹ 的峰高并乘以 0.0632。

2) 使用装备有 3.2mm MAS 探针、从 Varian, Inc., Palo Alto, California 买到的商标名称为“INOVA 400 WB”的核磁共振谱仪测量 ¹⁹F-NMR。

含 SO₂F-聚合物的水解度是通过使用从 Thermo Electron Corporation 买到的商标名称为“NICOLET OMNIC 5.1”的傅里叶变换红外光谱仪测量衰减全反射红外线光谱(ATR IR)来确定的。使用 ATR 技术在热压膜(100—200 微米厚)上进行测量。水解的百分度通过测量在 1050~1080 cm⁻¹ 基准校正的峰高除以在 1450~1475 cm⁻¹ 基准校正的峰高来确定。

制备 F₂C=CFO(CF₂)₄SO₂F(MV4S)

在美国专利号 6,624,328(Guerra)中描述了 F₂C=CFO(CF₂)₄SO₂F 的制备。

制备氟化的可水解的聚合物分散体(分散体 A)

在 270g 水中预乳化 390g 的 MV4S，同时在高剪切条件下(24,000rpm，使用从 IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany 买到的商标名称为“ULTRA-TURRAX MODEL T 25 DISPERSER”的混合器)在 5 分钟内添加 13.5g 的 LiOH·H₂O。得到的乳状白色分散体具有 1.5 微米的平均粒度和 >3 小时的贮藏期限。配备有叶轮搅拌器系统

的 53 升聚合釜中装入 23kg 去离子水。聚合釜被加热到 60℃，然后将预乳化液加到不含氧的聚合釜中。在 60℃下聚合釜中进一步加入 630g 的气态四氟乙烯（TFE）直到 6 巴（600 kPa）绝对反应压力。在 60℃和 240rpm 的搅拌速度下，添加 15g 二亚硫酸钠和 40g 过氧化硫酸氢铵来引发聚合反应。在反应过程中，反应温度维持在 60℃。通过将另外的 TFE 供应到气相中将反应压力维持在 6 巴（600 kPa）绝对反应压力。

以相同的方法和上述的比例制备第二部分的 MV4S-预乳化液，但是使用 4,600g MV4S、160g LiOH·H₂O 和 3,200g 水。在反应过程中将第二预乳化液部分连续地加入到液相中。在 252 分钟聚合时间内加入 6,150g TFE 之后，关闭单体阀并中断单体进料。连续的聚合反应使单体的气相压力在 40 分钟内降低到 2 巴（200kPa）。那时，排空反应器并用氮气冲洗。由此获得的 38.4 kg 聚合物分散体具有 29.2%的固含量和 pH 为 3。胶乳的平均粒度是 139 纳米，其是用动态光散射法测量的。在 300℃下将冻结-凝结的聚合物压成 100~200 微米厚的膜。聚合物膜的红外光谱测量表明结合了 14.1 摩尔%的 MV4S。在 265℃和 5kg 下聚合物膜的熔体流动指数是 0.3 克/10 分钟。

制备氟化的可水解的聚合物分散体（分散体 B）

在 560g 水中预乳化 900g 的 MV4S，同时在高剪切条件下（24,000rpm，使用从 IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany 买到的商标名称为“ULTRA-TURRAX MODEL T 25 DISPERSER”的混合器）在 10 分钟内添加 16 克 30 重量%的全氟辛酸铵盐溶液（从 3M Company, St.Paul, Minnesota 购买，商标名为“3M FLUORAD FX1006”）。分散体的粒度约为 1500 纳米。向配备有叶轮搅拌器系统的 53 升聚合釜中加入在 22.9kg 去离子水中的 37g 一水合草酸铵和 7g 二水合草酸以及 269 克 30 重量%的全氟辛酸铵盐溶液（从 3M Company 购买，商标名为“3M FLUORAD FX 1006”）。然后将不含氧的聚合釜加热到 50℃，并将搅拌系统设定为 240rpm。在反应釜用四氟乙烯（TFE）清洗之后，然后把预乳化液加到反应釜中。向反应釜中进一步加入 705g 气

态四氟乙烯 (TFE) 直到 6 巴 (600 kPa) 绝对反应压力。添加 140g 的 1 重量%的高锰酸钾溶液来引发聚合反应。在反应过程中, 反应温度维持在 50℃。通过将另外的 TFE 加入气相将反应压力维持在 6 巴 (600 kPa) 绝对反应压力。以上述的相同方法制备第二部分的 MV4S-预乳化液, 但使用 4,170g 的 MV4S、73g 的 30 重量%的全氟辛酸铵盐溶液 (从 3M Company 购买, 商标名称为 “3M FLUORAD FX1006”) 和 2,500g 水。在反应过程中将第二预乳化液加到液相中。在 330 分钟聚合时间内加入 5,575g TFE 之后, 关闭单体阀并中断单体进料。连续的聚合反应使单体的气相压力在 40 分钟内降低到 3.4 巴 (340kPa)。那时, 排空反应器并用氮气冲洗。由此获得的 37.1kg 聚合物分散体具有 27.5wt.%的固含量和 pH 为 3。分散体由直径为 70 纳米的胶乳颗粒组成。聚合物是冻结-凝结的, 用软化水洗涤 4 次并在 130℃下干燥 15 小时。固态 ^{19}F -NMR 光谱分析表明聚合物包含 85.3 摩尔%的 TFE 和 14.7 摩尔%的 MV4S。聚合物的 $-\text{SO}_3^-$ 吸收率与 $-\text{SO}_2\text{F}$ 吸收率的峰高比是 0.007 (以热压膜测量), 在 265℃和 2.16kg 下的熔体流动指数是 0.2 克/10 分钟。

氟化可水解的聚合物分散体的水解

在搅拌时使用 31g 一水合氢氧化锂在 80℃下水解分散体 A(1000g) 4 小时。得到的离子型含氟聚合物分散体用去离子水稀释至浓度为 5 重量% (分散体 AH), 所述聚合物分散体通过 ATR IR 测量没有可辩别的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 。分散体 AH 的离子含量是: Li^+ =百万分之 4000 (ppm); NH_4^+ =150ppm; Na^+ =100ppm; F^- =5000ppm; SO_4^{2-} =800ppm; SO_3^{2-} =300ppm; MV_4SO_3^- =17000ppm。

分散体 B 是阳离子交换过的, 以除去在水解过程中可能形成 MnO_2 的 Mn^{2+} 离子, 然后以与分散体 A 相同的方法水解。根据下述的提纯离子型含氟聚合物分散体 (方法 2) 步骤进行阳离子交换, 其中每 100g 的分散体 B 使用 20g 的阳离子交换树脂 (商标名称 “DOWEX 650C”)。得到的离子型含氟聚合物分散体用去离子水稀释到浓度为 5 重量% (分散体 BH), 其中所述聚合物分散体通过 ATR IR 测量没有可辩别的

-SO₂F。分散体 BH 的离子含量是：Li⁺=6000 (ppm)；NH₄⁺=350ppm；K⁺=100ppm；Mn⁺=40ppm；F⁻=6300ppm；C₂O₄²⁻=600ppm；PFOA⁻=3000ppm；MV₄SO₃⁻=14000ppm。

提纯离子型含氟聚合物分散体（方法 1）

使用充有 315g 阳离子交换树脂（从 Dow Chemical, Midland, Michigan 购买，商标名称为“DOWEX 650C”）的 400mL 柱以每小时 1 柱床体积的速度分别阳离子交换分散体 AH 和分散体 BH 的等分试样。在 13 小时后，结束该步骤，火焰原子吸收光谱法的分析表明金属阳离子和铵离子的水平低于百万分之一。

然后使用充有 250g 阴离子交换树脂（从 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 购买，商标名称为“AMBERLYST A26OH”）的 400mL 柱以每小时 1 柱床体积的速度各自阴离子交换阳离子交换过的分散体。该过程进行 13 小时。分析（使用高性能液体色谱法确定 MV₄SO₃⁻ 含量；使用离子选择电极确定 F⁻ 含量，C₇F₁₅COO⁻：通过气相色谱法确定）表明在提纯的分散体中具有小于 50ppm 的分子量低于 2,000g/mol 的低分子量阴离子物质。按上述提纯的分散体 AH 标示为分散体 AHP1。按上述提纯的分散体 BH 标示为分散体 BHP1。

提纯离子型含氟聚合物分散体（方法 2）

使用 612g 在 2-L 的圆底烧瓶中在 40℃~50℃ 温度下加热搅拌的阳离子交换树脂（从 Dow Chemical 购买，商标名称为“DOWEX 650C”）单独地阳离子交换分散体 AH 和分散体 BH 的等分试样。在 5 小时后，结束该步骤，火焰原子吸收光谱法的分析表明金属阳离子和铵离子的水平低于百万分之一。

然后使用 430g 在 2-L 的圆底烧瓶中在高温下搅拌 2 小时的阴离子交换树脂（从 Rohm and Haas Company 购买，商标名称为“AMBERLYST A26OH”）各自阴离子交换阳离子交换过的分散体。分析（使用高性

能液体色谱法(HPLC)确定 MV_4SO_3^- 含量；使用离子选择电极确定 F^- 含量，通过气相色谱法确定全氟辛酸酯 (PFOA^-) 表明在提纯的分散体中具有小于 50ppm 的分子量低于 2,000g/mol 的低分子量阴离子物质。按上述提纯的分散体 AH 标示为分散体 AHP2。按上述提纯的分散体 BH 标示为分散体 BHP2。

具有正丙醇的离子交换的分散体和稀释液的浓度

在 2-L 的圆底烧瓶中在 80℃ 下以及在 200 毫巴 (0.2 kPa) 的减压下使用搅拌器将上述制备的提纯的离子型含氟聚合物分散体 (即，分散体 AHP1、BHP1、AHP2 和 BHP2) 浓缩到 40 重量%。在 65℃ 下使得到的凝胶 (500g) 与 500g 正丙醇结合。四种提纯的分散体中的每一种具有 20 重量%的聚合物固体；30 重量%的水 (通过 Karl-Fischer 方法)；50 重量%的正丙醇，pH=2； Li^+ 浓度小于百万分之 1 (ppm) (通过火焰原子吸收光谱法)； $\text{PFOA}^- < 5\text{ppm}$ (通过 HPLC)； $\text{F}^- < 15\text{ppm}$ (通过离子选择电极)。

本领域的技术人员对本发明做出多种修改和改变而不会偏离本发明的范围和精神，并且应该理解的是本发明不应被不适当地限制在本发明中列举的示例性实施方式。