



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101774881 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 201010112991. 4

(22) 申请日 2005. 11. 01

(30) 优先权数据

10/983201 2004. 11. 05 US

(62) 分案原申请数据

200580038037. 2 2005. 11. 01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 A · B · 什塔诺夫 S · J · 格蒂

A · H · -J · 赫尔措格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07C 17/395(2006. 01)

C07C 19/16(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 247614 A, 1987. 12. 02, 全文.

EP 0355767 A, 1989. 08. 21, 全文.

tiers, george van dyke. PREPARATION

OF ACYL HALIDES AND ESTERS FROM SALTS OF
PERFLUOROALKANOIC ACID. 《journal of organic
chemistry》. 1964, 第29卷(第7期), 2038-2039.

审查员 王加松

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

氟化醇的纯化

(57) 摘要

本发明涉及氟化醇的纯化, 涉及一种降低氟化醇中全氟链烷酸、全氟链烷酸酯和全氟烷基碘化物含量的方法, 其包括在水和一种碱添加剂存在的情况下加热氟化醇或其混合物到至少 175℃, 所述混合物含有所述酸、酯或碘化物。

1. 一种在 1-碘-1H, 1H, 2H, 2H-全氟代烷存在下选择性地降低全氟链烷酸及其盐的水平的方法, 包括在至少一种有机添加剂存在下加热含有所述全氟链烷酸或其盐的 1-碘-1H, 1H, 2H, 2H-全氟代烷或其混合物到至少 175°C 的温度, 其中所述有机添加剂选自二醇、烷基醇、酰胺、叔胺和其盐。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 1-碘-1H, 1H, 2H, 2H-全氟代烷的分子式为 $R_fCH_2CH_2I$, 其中 R_f 是 $-C_nF_{(2n+1)}$, 其中 n 是 2 到 20。

3. 权利要求 1 的方法, 其中有机添加剂是分子量为 28 到 1000 的化合物, 其存在量是 1-碘-1H, 1H, 2H, 2H-全氟代烷重量的 0.1% 到 20%。

4. 权利要求 1 的方法, 其中有机添加剂是异丙醇。

5. 权利要求 1 的方法, 还包括在水存在下加热。

6. 权利要求 1 的方法, 还包括分离 1-碘-1H, 1H, 2H, 2H-全氟代烷。

氟化醇的纯化

[0001] 本申请是国际申请日为 2005 年 11 月 1 日、国际申请号为 PCT/US2005/039553、发明名称为“氟化醇的纯化”的国际申请进入中国的中国发明专利申请的分案申请。该中国发明专利申请的申请号为 200580038037.2、发明名称为“氟化醇的纯化”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种纯化氟化醇的方法。

背景技术

[0003] 痕量级的全氟链烷酸杂质可能出现在用于制造氟化醇的中间体中。人们期望氟化中间体以及在使用这种中间体制造各种各样的聚合物产品时限制这些杂质的形成。此外，也期望在氟化中间体和电位全氟链烷酸前体的聚合物产品中除去或显著的减少其生成，例如含有 2- 全氟烷基乙醇和全氟烷基碘化物的它们的酯。这两类的混合物都可以容易的通过水解和 / 或氧化降解为全氟链烷酸。

[0004] 氟化醇广泛的用于制备拒水和拒油，以及除去硬和软表面物质上污垢和污点的合成物的中间体。这样的物质包括建筑材料，如建筑石材和砖瓦，由天然和合成纤维制成的用于服装和地毯的纺织品和织物，以及其它表面。氟代调聚物醇是在这些申请中使用的氟化醇的特殊种类。氟代调聚物醇可以用多个工艺步骤进行工业制备，工艺步骤包括：五氟乙基碘化物与四氟乙烯调聚反应生成全氟烷基碘化物 $F(CF_2CF_2)_nI$ ；这些全氟烷基碘化物与乙烯反应生成 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷，结构式为 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$ ；之后水解得到 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟烷基 -1- 醇， $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ 。

[0005] 在美国专利申请 2003/125412 中 Blade1 等人公开了一种从含氟聚合物分散体高效回收用作乳化剂的氟化羧酸的方法。由产物流回收氟化酸的方法不会破坏氟化酸，但在萃取的液体产品中会有酸的残液。

[0006] 日本专利申请 2003/267900 公开了一种用于分解和去除水溶性含氟羧酸的方法，其具有插入氧或氮的碳氟化合物主链，当温度为 200℃ 或至少 24 小时时溶解。全氟链烷酸（特别是它们更加热稳定的线性同分异构体）以及它们的酯在这些反应条件下更加稳定并且相对更溶于水。该方法无法从氟化醇中选择性的除去全氟链烷酸、它们的酯以及全氟烷基碘化物杂质。

[0007] 因此期望有一种从氟化醇中选择性的除去全氟链烷酸、它们的酯以及全氟烷基碘化物的方法。本发明提供这样的一种方法。

发明内容

[0008] 本发明包括一种选择性地降低氟化醇中全氟链烷酸或其盐、全氟链烷酸酯和全氟链烷碘化物的水平的方法，所述方法包括在水存在下以及在至少一种碱添加剂存在下加热含有所述酸、盐、酯或碘化物的氟化醇或其混合物到至少约 175℃ 的温度。

[0009] 本发明还包括选择性地降低 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷中全氟链烷酸及其盐

的水平的方法,所述方法包括在至少一种有机添加剂存在的情况下加热含有所述全氟链烷酸或其盐的 1-碘-1H,1H,2H,2H-全氟代烷或其混合物到至少 175℃ 的温度。

[0010] 本发明还包括上述任一种方法所制备的产品。

[0011] 发明详述

[0012] 在下文中,商标名以大写的方式写出。在这里使用的名词“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”是分别表示丙烯酸和甲基丙烯酸;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0013] 在这里使用的名词“氟化醇”是表示结构式 1 的化合物或其混合物:

[0014] $R_f-(CH_2)_mOH$ 式 1

[0015] 其中 m 是 2 或 3, R_f 是直链或支链 $C_nF_{(2n+1)}$, n 的范围是 2 到 20。

[0016] 在这里使用名词“氟代调聚物醇”表示结构式 1 的化合物,其中 $m = 2$ 。

[0017] 在这里使用名词“全氟链烷碘化物”表示结构式 2 的化合物或其混合物:

[0018] R_f-I 式 2

[0019] 其中 R_f 如上定义。

[0020] 在这里使用名词“氟代调聚物碘化物”表示结构式 3 的化合物或其混合物:

[0021] $R_f-CH_2-CH_2-I$ 式 3

[0022] 其中 R_f 如上定义。

[0023] 在这里使用名词“全氟链烷酸”和“全氟链烷酸酯”表示结构式 4 的化合物或其混合物:

[0024] R_f-COOR 式 4

[0025] 其中 R_f 如上定义,在全氟链烷酸中 R 是 H,或在全氟链烷酸酯中 R 是在除水后形成酯的任意醇的残基,包括氟代醇。

[0026] 本发明方法显著的减少了氟化醇中特殊全氟烃基杂质的含量。这些杂质包括全氟链烷酸或其酯、全氟烷基碘化物和氟化调聚物醇的全氟链烷酸酯;以及用作加工助剂的其它醇的全氟链烷酸酯,如异丙醇。

[0027] 在本发明的第一个实施例中本发明的方法包括氟化醇的热处理,单独地或在混合物中,包含如上的杂质,在约 175℃ 以上,在水和至少一种碱添加剂存在的情况下。优选的热处理在约 185℃ 以上,更优选在 195℃ 以上。杂质的降解在低温时较慢,更不实用,特别是在低于约 175℃ 时。热处理的上限温度约 225℃,优选约 215℃。高于这个温度范围,竞争反应可能产生另外的不期望的杂质。热处理在水和一种或多种碱添加剂存在下实施。任选地,热处理也可以在一种氢供体存在下实施。

[0028] 水存在于热处理中,基于被处理的氟化调聚物醇的重量,优选占总量的约 5% 到约 50%,更优选约 10% 到约 20%。当在较高水浓度下进行水解时,反应量没有有益的增长。水促进水解并除去全氟链烷酸酯和全氟烷基碘化物。在这种情况下,一些水可能会存在于被处理的全氟调聚物醇中,这些水含量包括计算确定的在热处理中需要另外添加的水。

[0029] 适合在本发明中使用的碱添加剂是布朗斯德特碱 (Bronsted base),其能够与全氟链烷酸形成盐或复合物,包括但并非限定的选自如下基团:氨及其常见盐,如氯化铵;伯胺、仲胺、叔胺及其盐;碱金属氧化物;和碱金属盐,如碳酸盐、碳酸氢钠和醋酸盐,以及它们的混合物。最有效的碱添加剂基于氟代调聚物醇的重量,具有代表性的使用量范围值为约 0.1% 到约 5%。优选其量的范围值为约 0.1% 到约 2%。

[0030] 氟化醇、水、一种或多种碱添加剂和任选的氢供体（见上文）混合在一起并加热搅拌。

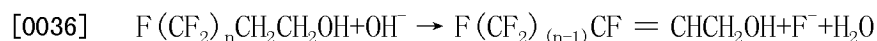
[0031] 在热处理的过程中使颜色形成的负反应最小化能够有利于控制完成的醇化调聚物醇的品质。碱添加剂的选择影响颜色形成。颜色可能是由以痕量存在的氮和硫化物的副产物共轭形成的结果。例如，用乙醇胺或二乙醇胺热处理生产的氟代调聚物醇的颜色比用更强的碱例如氨热处理的颜色更浅。

[0032] 除碱本身外，还可以在热处理中使用至少一种氢供体。这些氢供体促进有机物和水相之间的相转移，促进全氟烷基碘化物的分解。任选的有效氢供体是含有电子给予取代基的有机分子。优选的取代基并非限定的包括氨基、烷氧基和烷基取代基。合适的氢供体选自二醇、烷基醇、醚、酸、胺、上述他们的盐中的一种和上述它们的金属络合物中的一种。任选的氢供体，基于被处理的氟化调聚物醇或氟化调聚物碘化物材料的重量，典型的使用 0% 到约 20%，优选 0% 到约 10%，最优选 0% 到约 5%。一些有效的氢供体的特别例子并非限定的包括二醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇、二（乙二醇）、三（1,2-丙二醇）和四甘醇二甲醚；烷基醇，例如 2-丙醇；烷基胺例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙胺、二异丙醇胺、N-乙基-N-乙醇胺和三乙胺，以及这些胺的盐；氨及其盐，例如氯化铵。

[0033] 热处理之后，通过水或加入稀碱或酸的水水洗，碱添加剂和任选的一种或多种氢供体添加剂可以容易地从氟化醇中分离。水分离后，在约 0.5 到 40kPa、约 60 到 100℃ 的真空干燥。在分离后的氟化调聚物醇中碱添加剂和氢供体的残留量非常低，对产品质量不会有可见的影响。

[0034] 本发明的方法用于从单独的氟化醇或其同族混合物中除去全氟链烷酸或其盐、全氟链烷酸酯和全氟烷基碘化物杂质。本发明的方法减少了 C₂-C₂₀ 全氟烷基杂质的含量。该醇进一步用于制备成品，如聚氨酯、（甲基）丙烯酸酯、磷酸酯和其它聚合物。

[0035] 不希望受理论的约束，相信在该反应条件下大部分的全氟烷基和 / 或全氟烷基 - 阴离子从给予体提取氢原子以形成 1H-全氟代烷。全氟烷基由全氟烷基碘化物和 / 或其盐脱羧形成，也可以通过全氟烷基碘化物的 C-I 键均裂形成。全氟烷基 - 阴离子由全氟烷基碘化物通过单电子转移 (SET) 机理形成。另一个不期望的反应是脱氟化氢作用，其中氟代调聚物醇失去氟化氢得到不饱和醇，成为氟化调聚物醇中残余的杂质（反应式 1）



[0037] 反应式 1

[0038] 其中 n 是 2 到 20。本发明通过谨慎选择处理的碱试剂来使反应式 1 最小化，例如烷基胺、铵或碱金属盐代替碱金属氢氧化物。

[0039] 本发明的另一种实施方式，在存在至少一种有机添加剂的情况下，热处理氟化调聚物碘化物，单独或在混合物中，能够从氟化调聚物碘化物中除去全氟烷基碘化物和全氟链烷酸及其盐。有机添加剂具有电子给予基团。优选的取代基是烷氧基、烷基、烯基、二（烷基或芳基）氨基，或羟基取代基。适合用在这里的有机添加剂包括二醇、烷基醇、烷基醚、酰胺、叔胺和其盐，以及饱和或不饱和的烃类。基于氟化调聚物碘化物的重量，一种或多种有机添加剂按重量以约 0.1% 到约 20% 的量存在，优选约 0.1% 到约 10%，更优选从约 0.1% 到约 5%。大多数有效的有机添加剂在非常低的载液时起作用，基于氟化调聚物碘化物的重量少于约 5%。优选有机添加剂的分子量为约 28 到约 1000。

[0040] 一种或多种有机添加剂优选水溶性和 / 或相对挥发性物质,能够在热处理后容易地通过与水相接触或通过蒸发来分离生产纯化的氟化调聚物碘化物。能通过与水相接触容易去除的有机添加剂有乙醇、三链烷醇胺,例如三乙醇胺,或聚烷基醚二醇,例如聚乙二醇。能通过蒸发容易去除的有机添加剂有乙烯或丙烯。特别优选的有机添加剂是异丙醇。最终得到的纯化的氟化调聚物碘化物液用于制备氟化调聚物醇和其它衍生物。

[0041] 氟化调聚物碘化物热处理的条件与上述的氟化调聚物醇相同。在一种或多种有机添加剂和任选的附加的水存在的情况下进行热处理。任选的,热处理液可以包括一种氢供体。氟化调聚物碘化物单独的或在混合物中与有机添加剂在约 175℃ 以上加热,优选约 185℃ 以上,更优选约 195℃ 以上。热处理的温度上限约为 225℃,优选约 215℃。高于该温度范围生产会变得不经济,并且会出现不期望的竞争反应。

[0042] 由本发明的方法得到的纯化的氟化调聚物醇可以用于转化(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯和其它衍生物,含有实质上缩小浓度的全氟链烷酸或其盐、全氟链烷酸酯和全氟烷基碘化物。全氟烷基酸或其盐、全氟链烷酸酯和全氟烷基碘化物主要用化学方法转化为 1H- 全氟代烷。材料和实验方法

[0043] 混合物 1 包括 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇,从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE 获得。下文中所指的混合物 1 的组分按重量如表 1 所示:

[0044] 表 1 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇混合物组成

[0045]

化学名称	混合物 1(按重量)
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷 -1- 醇	0% -2%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷 -1- 醇	27% -39%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸烷 -1- 醇	26% -34%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十二烷 -1- 醇	14% -20%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十四烷 -1- 醇	6% -12%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十六烷 -1- 醇	1% -6%
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十八烷 -1- 醇	0% -3%

[0046] 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷可以从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE 获得,在下文中表示为混合物 2,其组分按重量如表 2 所示:

[0047] 表 2 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷混合物组成

[0048]

化学名称	混合物 2(按重量)
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷	0% -2%

1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷	27% -39%
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸烷	26% -34%
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十二烷	14% -20%
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十四烷	6% -12%
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十六烷	1% -6%
1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟十八烷	0% -3%

[0049] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷 -1- 醇、全氟辛酸、全氟辛基碘化物和全氟十二烷基碘化物可以从 Syn-Quest Laboratories, Alachua, FL 获得。

[0050] 2- 全氟辛基 - 乙醇的全氟辛酸酯是通过直接酯化制得的。

[0051] 检测方法 1

[0052] 全氟辛酸的定量检验 (检测阈 1-2mg/kg) 是通过使用一种液体色谱法串联固体光谱测定法的方法 (液体色谱法 / 固体光谱测定法 / 固体光谱测定法, LC/MS/MS) 来实现的。全氟辛酸的标准溶液在已知的浓度在实验的样品之前或之后使用来获得 MS 集成区域相对于样品浓度的校准曲线。每个实验样品的测量也是通过分析样品与已知量的全氟辛酸的峰值来检验的。其它全氟链烷酸同族体的含量: $C_5F_{11}COOH$ 到 $C_9F_{19}COOH$ 通过使用液体色谱法串联固体光谱测定法来确定相对于全氟辛酸的量, 以 mg/kg 为单位。峰值的特征通过使用相应的全氟链烷酸标准来检验。该检测方法的另外的详情可以在 "Extraction of perfluorooctanoic acid from polytetrafluoroethylene polymers and determination by LC/MS/MS, B. S. Larsen, et al., in Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22-26, 2004 (2004), FLU0-021. (American Chemical Society, Washington, DC) 中得到。

[0053] 检测方法 2

[0054] 在起始材料以及最终产物中全氟辛基碘化物、全氟十二烷基碘化物和 2- 全氟辛基 - 乙醇的全氟辛酸酯, 以 1-2mg/kg 的检测阈, 用气体色谱法和固体选择检测器 (GC/MS) 来定量检测。这些材料的标准溶液以已知浓度用于得到在先和在后的实验样品的 GC/MS 校准曲线。每个实验样品的测量也可以通过分析样品与这些材料标准的已知量的峰值来检验。

具体实施方式

[0055] 实施例

[0056] 全氟辛酸和其它杂质在处理前的最初含量是加工杂质的混合和任意的杂质峰值。

[0057] 实施例 1

[0058] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷 -1- 醇 (4g, 由 Syn-Quest 获得), 不同杂质的峰值, 乙醇胺 (1.5 重量%) 和水 (10 重量%), 填充到 5mL 的不锈钢混合管中, 振动并加热到 200°C、4 小时。在分离水相之后, 根据检测方法 1 和 2 的指导来分析。全氟辛酸的量从 311mg/kg 降

低到 12mg/kg。全氟辛基碘化物的量从 161mg/kg 降低到少于 2mg/kg。全氟辛酸酯的量从 170mg/kg 降低到少于 2mg/kg。

[0059] 实施例 2

[0060] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物, 4.5g (混合物 1, 平均 MW = 481, 添加全氟十二烷基碘化物), 二乙醇胺 (1.7 重量%) 和水 (11 重量%), 填充到一个 5mL 的不锈钢混合管中并加热到 200℃、4 小时。在分离水相之后, 根据检测方法 2 的指导来分析。在 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物中全氟十二烷基碘化物的量从 188mg/kg 降低到 3mg/kg。

[0061] 实施例 3

[0062] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物, 280g (混合物 1, 0.582mol, 平均 MW = 481), 乙醇胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4.2g, 0.069mol, 1.5 重量%)、水 (28g, 10 重量%) 和异丙醇, MW = 60 (14g, 5wt%), 填充到一个 400mL 的不锈钢混合管中并加热到 200℃、4 小时。全氟辛基碘化物 (190mg/kg) 和全氟辛酸酯 (80mg/kg)。在处理后的分离水相之后, 根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。全氟辛酸的量从 100mg/kg 降低到 6mg/kg。全氟辛基碘化物的量从 190mg/kg 降低到少于 2mg/kg。全氟辛酸酯的量从 80mg/kg 降低到少于 2mg/kg。

[0063] 实施例 4

[0064] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物, 450g (混合物 1, 0.936mol, 平均 MW = 481), 乙醇胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6.75g, 1.5 重量%) 和水 (45g, 10 重量%), 填充到一个 400mL 的不锈钢混合管中并加热到 200℃、4 小时。在分离水相之后, 根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。全氟辛酸的量从 100mg/kg 降低到 4mg/kg。全氟辛基碘化物的量从 190mg/kg 降低到少于 2mg/kg。全氟辛酸酯的量从 80mg/kg 降低到少于 2mg/kg。

[0065] 实施例 5

[0066] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物, 4.17g (混合物 1, 平均 MW = 481), 二乙醇胺 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (0.09g, 2.1 重量%)、水 (0.2g, 4.9 重量%), 填充到一个 5mL 的不锈钢混合管中并加热到 195℃、4 小时。在分离水相之后, 根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。在 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物中全氟辛酸的量从 80mg/kg 降低到 4mg/kg。最终的 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$ 的量是 5-8mg/kg, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ 少于 4mg/kg, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 和 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$ 低于检测。全氟辛基碘化物的量从 90mg/kg 降低到少于 2mg/kg。

[0067] 实施例 6

[0068] 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷混合物, 250g (混合物 2, 平均 MW = 591), 和异丙醇 (5 重量%) 填充到一个 400mL 的铬镍铁合金混合管中并加热到 190℃、12 小时。根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。全氟辛基碘化物的量从 320mg/kg 降低到 14mg/kg 和全氟辛酸的量从 45mg/kg 降低到 2mg/kg。

[0069] 实施例 7

[0070] 1- 碘 -1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷混合物, 450g (混合物 2, 平均 MW = 591), 和单甲氧基 - 聚乙二醇 (MW = 350, 0.75 重量%) 填充到一个 400mL 的不锈钢混合管中并加热到 195℃、4 小时。根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。全氟辛基碘化物的量从 320mg/kg 降低到 23mg/kg 和全氟辛酸的量从 45mg/kg 降低到 12mg/kg。

[0071] 实施例 8-18

[0072] 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟代烷 -1- 醇的混合物, (实施例 8-18 中 3-5g, 混合物 1, 平均 MW = 481) 与表 3 中所列出的添加剂的量相组合, 作为混合物 1 的重量百分比填充到一个混合管中并按表 3 所列的温度和时间加热。在分离之后, 根据检测方法 1 和检测方法 2 的指导来分析。杂质的起始和最终量如表 3 中所示。

[0073] 表 3

[0074]

实施 例	温度, 时间	添加剂*	杂质: 起始/最终 (mg/kg)		
			C ₇ F ₁₅ CO ₂ H	C ₈ F ₁₇ I	C ₇ F ₁₅ CO ₂ CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇
8	200°C, 4h	DEA(3%), 水(10%)	100/5	190/ND	82/ND
9	195°C, 4h	DEA(0.25%), 水(10%)	100/5	174/ND	78/ND
10	195°C, 4h	无	100/5	174/70	78/56
11	195°C, 4h	水(10%)	80/20	90/31	80/50
12	200°C, 4h	EA(1.5%), 水(11%)	100/5	174/ND	80/ND
13	200°C, 4h	DEA-HCl(1.1%), 水(10%)	100/3	174/ND	80/ND
14	200°C, 4h	LiOH-H ₂ O(1%), 水(10%), IPA(5%)	100/10	174/ND	80/ND
15	205°C, 4h	PEG-200(1.4%), 水(10%)	80/8	90/ND	
16	205°C, 4h	DEA(2%), 钛酸盐 A(0.4%) 水 14%	80/5	90/2	
17	200°C, 4h	NH(iPr) ₂ (1.5%), 水(10%)	100/30	190/ND	82/ND
18	200°C, 4h	DEA(1.9%), 二缩三丙二醇 (2%), 水 5%	80/4	90/ND	

[0075] *对于实施例 8-18, 添加剂的量按占混合物 1 的重量%计

[0076] 钛酸盐 A 是 80 % 的 (三乙醇胺化产物) 异丙醇钛 (IV) (titanium(IV) (triethanolamineaminate) isopropoxide) 和 20% 的异丙醇, 从 E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington DE 获得;

[0077] DEA = 二乙醇胺;

[0078] EA = 乙醇胺;

[0079] PEG-200 = 平均分子量为 200 的聚乙二醇;

[0080] IPA = 异丙醇;

[0081] iPr = 异丙基;

[0082] ND = 不可探测的, 检验极限为 1-2mg/kg, 见检测方法 1 和 2。