

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480033014.8

[51] Int. Cl.

C08J 7/12 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

C08F 8/34 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100417678C

[22] 申请日 2004.9.16

[21] 申请号 200480033014.8

[30] 优先权

[32] 2003.10.9 [33] US [31] 10/681,909

[86] 国际申请 PCT/US2004/030247 2004.9.16

[87] 国际公布 WO2005/037902 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.9

[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 景乃勇 杰拉尔德·R·A·霍夫曼

[56] 参考文献

CN1016785 A 1988.3.2

US2003159915 A 2003.8.28

审查员 张海成

[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 郇春艳 郭国清

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含氟聚合物的改性方法及其制品

[57] 摘要

一种改性含氟聚合物的方法，通过使其与改性组合物接触，并加热改性组合物，所述改性组合物可由包括相转移催化剂和至少一种硫化盐或二硫化盐的组分制备。改性的含氟聚合物用于制备复合制品。

1. 一种改性含氟聚合物的方法，包括：

使含氟聚合物与改性组合物接触，所述改性组合物可由包括相转移催化剂、至少一种硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸和液体介质的组分制备而成，所述液体介质不会溶解或显著膨胀聚合基体，但至少能够部分有效地溶解相转移催化剂和硫化盐、多硫化盐或其阴离子共轭酸；和

在与含氟聚合物接触的同时，在至少约 40℃ 的温度下加热该改性组合物，其中所述含氟聚合物的主链包括具有 $-\text{CH}_2\text{CFX}-$ 结构的亚基，其中 X 表示 H、Cl 或 F。

2. 权利要求 1 中改性含氟聚合物的方法，其中 X 为 F。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述的含氟聚合物包括膜。

4. 权利要求 3 的方法，还包括将膜粘合到基体上。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述的粘合包括粘合剂粘合。

6. 权利要求 4 的方法，其中所述的粘合包括热层压。

7. 权利要求 4 的方法，其中所述的基体包括膜。

8. 权利要求 4 的方法，其中所述的基体包括至少一种热塑性聚合物。

9. 一种制备复合制品的方法，包括：

提供其表面包括含氟聚合物的第一基体；

使第一基体的表面与改性组合物接触，所述改性组合物可由包括相转移催化剂、至少一种硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸和液体

介质的组分制备而成，所述液体介质不会溶解或显著膨胀聚合基体，但至少能够部分有效地溶解相转移催化剂和硫化盐、多硫化盐或其阴离子共轭酸，其中含氟聚合物的主链包括具有 $-\text{CH}_2\text{CFX}-$ 结构的亚基，其中 X 表示 H、Cl 或 F；和

将第一基体与第二基体粘合，得到复合制品，其中该方法是在基本上没有光化辐射存在的条件下进行。

10. 权利要求 9 中的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中 X 为 F。

11. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述含氟聚合物的主链还包括至少一种具有 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 结构的亚基或具有 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 结构的亚基。

12. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述含氟聚合物的主链还包括具有 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 结构的亚基和具有 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 结构的亚基。

13. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述的亚基为单体单元。

14. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述的含氟聚合物可由包括偏二氟乙烯的单体制备。

15. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述单体还包括四氟乙烯或六氟丙烯中的至少一种。

16. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述单体还包括四氟乙烯和六氟丙烯。

17. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中 X 为 H。

18. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述的相转移催化剂包括具有至少 16 个碳原子的四烷基磷盐或四烷基铵盐。

19. 权利要求 1、2、9 或 10 任一项的方法，所述方法用于改性含氟聚合物，其中所述的液体介质包括水。

含氟聚合物的改性方法及其制品

背景技术

含氟聚合物通常以其化学和物理惰性而闻名。事实上，其优良的隔离性和疏水性被广泛用于例如湿气和有毒气体隔板、防腐蚀和不粘涂层应用中。通常使用的含氟聚合物实例包括聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯与四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

包括含氟聚合物的多层结构具有广泛的工业应用。例如，这种结构应用于油线软管和相关容器和化学工业领域的软管或垫圈。多层制品层间的粘合需要满足各种成品使用时的性能标准。然而，在含氟聚合物膜与非含氟聚合物膜间的粘合应用中，含氟聚合物的非粘合性使其难以达到稳固的层叠结合。

已使用各种方法来改性含氟聚合物基体的表面，包括化学粗糙处理法（harsh chemical treatments），例如碱金属还原（例如，使用液氨中的碱金属或甘醇二甲醚中的钠-萘），在聚偏二氟乙烯的情况下，在相转移催化剂存在下使用浓的碱金属氢氧化物溶液。其它方法包括辐射处理，例如含氟聚合物基体的激光诱导表面改性法和光还原法。

上述每种方法都有缺点。例如，碱金属还原法需要保持干燥条件，浓（8N）碱金属氢氧化物法相对较慢，辐射诱导法需要可能很昂贵的辐射源（例如激光），和/或可能不适合于不透明的基体（例如，电子给体存在下的光化学还原法）。

因此需要新的对含氟聚合物化学改性的方法。用新方法对含氟化合物基体表面进行化学改性也是非常有用的，这样它们可以与非含氟聚合物基体进行粘合，特别地，该方法能够容易快速地实现，并得到

稳固的层叠粘合。

发明概述

在一方面，本发明提供一种改性含氟聚合物的方法，包括：

将含氟聚合物与改性组合物接触，该改性组合物可由包括相转移催化剂、至少一种硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸、和液体介质的组分制备而成；和

在与含氟聚合物接触的同时，在至少约 40℃ 的温度下加热该改性组合物，其中含氟聚合物的主链包括具有 $-\text{CH}_2\text{CFX}-$ 结构的亚基，其中 X 表示 H、Cl 或 F。

在另一方面，本发明提供一种复合制品的制备方法，包括：

提供其表面包括含氟聚合物的第一基体；

将第一基体的表面与改性组合物接触，所述改性组合物可由包括相转移催化剂、至少一种硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸、和液体介质的组分制备而成，其中含氟聚合物的主链包括具有 $-\text{CH}_2\text{CFX}-$ 结构的亚基，其中 X 表示 H、Cl 或 F；和

将第一基体与第二基体粘合，得到复合制品，其中该方法是在基本上没有光化辐射存在的条件下完成的。

在一些实施方式中，含氟聚合物的主链还包括具有至少一种通式为 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 的单体单元。

在另一方面，第一基体的表面包含有依照本发明改性的含氟聚合物。在一些实施方式中，第一基体的表面可以与第二基体粘合，形成复合制品。

通过下面的详细说明，本发明的这些以及其它方面都将显而易见。然而，上述概述在任何情况下都不能解释为对本发明要求保护主题的限定，该主题只由所附的权利要求书来限定，所述权利要求书可在审

查过程中修改。

在本申请中使用的术语：

“含氟聚合物”意为在其主链上含有氟原子的聚合物，含氟的重量比至少为 20wt.%；

“单体”意为可以发生聚合作用的化合物，从而构成聚合物主要结构的组成单元；

“单体单元”意为由单个单体分子构成聚合物结构的最大组成单元；

“聚合物”意为包括至少 5 个单体单元的化合物，其单体单元可以相同，也可以不同；

“聚合物主链”意为聚合物中连接单体单元的最长链；

“可溶的”意为 25℃下，在选定的液体介质中可溶解的浓度超过约 0.001 摩尔每升；和

“亚基”意为包含在聚合物主链中的二价基团。

附图简要说明

附图是依照本发明的一种示例性复合制品的横截面侧视图。

发明详细

适用的含氟聚合物的主链包括一个或多种具有-CH₂CFX-结构的亚基，其中 X 表示 H、Cl 或 F。该亚基可以对应于或不对应于单体单元。

适用的含氟聚合物包括，例如，聚氟乙烯，聚偏二氟乙烯和氟化乙烯、氯三氟乙烯和/或偏二氟乙烯（即 VDF）与一种或多种烯键式不饱和单体的共聚物，所述烯键不饱和单体例如烯烃（例如乙烯、丙烯、丁烯和 1-辛烯）、氯代烯烃（例如氯乙烯和四氯乙烯）、氯氟烯烃（例如氯三氟乙烯、3-氯五氟丙烯、二氯二氟乙烯和 1,1-二氯氟乙烯）、氟烯烃（例如三氟乙烯、四氟乙烯（即 TFE）、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟

丙烯、六氟丙烯（即 HFP）和氟化乙烯）、全氟烷氧基乙烯基醚（例如 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ）、全氟烷基乙烯基醚（例如 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ）、如美国专利 4558142（Squire）中所述的全氟-1,3-间二氧杂环戊烯、氟化二烯烃（例如全氟二烯丙基醚或全氟-1,3-丁二烯）及其组合物。

可商购到的氟化乙烯含氟聚合物包括，例如，商标名称为“TEDLAR”的那些，由 E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware 提供。

可商购到的含偏二氟乙烯的含氟聚合物包括，例如，商标名称为“THV”（例如“THV 200”、“THV 400”、“THVG”、“THV610X”或“THV800”），购自 Dyneon, St. Paul, Minnesota；“KYNAR”（例如“KYNAR 740”），购自 Atofina, Philadelphia, Pennsylvania；“HYLAR”（例如“HYLAR 700”），购自 Ausimont USA, Morristown, New Jersey；和“FLUOREL”（例如“FLUOREL FC-2178”），购自 Dyneon。

含氟聚合物可以是可熔融加工的，例如，聚偏二氟乙烯；四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物（例如由 Dyneon LLC 提供的商标名称为“THV”的商品）；四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物；和其它可熔融加工的含氟塑料；或者含氟聚合物可以不是可熔融加工的，例如，聚四氟乙烯；TFE 和低水平氟化乙烯基醚的共聚物和硫化含氟弹性体。

一种适用的含氟聚合物包括源自至少 TFE 和 VDF 的单体单元，其中 VDF 的量至少为 0.1wt.%、3wt.% 或 10wt.%，但低于 15wt.% 或 20wt.%，其余的聚合物重量源自 TFE 的单体单元。

适用的含氟聚合物包括具有 HFP 和 VDF 单体单元的共聚物，例如这些共聚物中 VDF 单体单元的量至少为 0.1wt.%、3wt.% 或 10wt.%，但低于 15wt.% 或 20wt.%，其余的聚合物重量为 HFP 单体单元。

适用的含氟聚合物还包括 HFP、TFE 和 VDF 的共聚物（即 THV）。例如，这些聚合物中 VDF 单体单元的重量百分数范围从至少约 2wt.%、10wt.% 或 20wt.% 至 30wt.%、40wt.% 或甚至 50wt.%；HFP 单体单元的重量百分数范围从至少约 5wt.%、10wt.% 或 15wt.% 至约 20wt.%、25wt.% 或甚至 30wt.%；聚合物的其余重量为 TFE 单体单元。可商购得的 THV 聚合物的实例包括来自 Dyneon, LLC 的商品名如下的商品：

“DYNEON THV 2030G FLUOROTHERMOPLASTIC”、

“DYNEON THV 220 FLUOROTHERMOPLASTIC”、

“DYNEON THV 340C FLUOROTHERMOPLASTIC”、

“DYNEON THV 415 FLUOROTHERMOPLASTIC”、

“DYNEON THV 500A FLUOROTHERMOPLASTIC”、

“DYNEON THV 610G FLUOROTHERMOPLASTIC”、或

“DYNEON THV 810G FLUOROTHERMOPLASTIC”。

适用的含氟聚合物还包括乙烯、TFE 和 HFP 的共聚物。例如，这些聚合物中乙烯单体单元的重量百分数范围从至少约 2wt.%、10wt.% 或 20wt.% 至 30wt.%、40wt.% 或甚至 50wt.%；HFP 单体单元的重量百分数从至少约 5wt.%、10wt.% 或 15wt.% 至 20wt.%、25wt.% 或甚至 30wt.%；聚合物的其余重量为 TFE 单体单元。这些聚合物可购自，例如 Dyneon, LLC 的商品 “DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC HTE”（例如 “DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC HTE X 1510” 或 “DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC HTE X 1705”）。

适用的含氟聚合物还包括四氟乙烯和丙烯的共聚物（TFE/P）。例如，这些共聚物中 TFE 单体单元的重量百分数范围从至少约 20wt.%、30wt.% 或 40wt.% 至 50wt.%、65wt.% 或甚至 80wt.%；聚合物的其余重量为丙烯单体单元。这些聚合物可购自，例如 Dyneon, LLC 的商品 “AFLAS”（例如 “AFLAS TFE ELASTOMER FA 100H”、“AFLAS TFE ELASTOMER FA 150C”、“AFLAS TFE ELASTOMER FA 150L”

或“AFLAS TFE ELASTOMER FA 150P”)；或 E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware 的商品“VITON”(例如“VITON VTR-7480”或“VITON VTR-7512”)。

适用的含氟聚合物还包括乙烯和 TFE 的共聚物(即 ETFE)。例如, 这些共聚物中的 TFE 单体单元的重量百分数从至少约 20wt.%、30wt.%或 40wt.%至 50wt.%、65wt.%或甚至 80wt.%; 聚合物的其余重量为乙烯单体单元。这些聚合物可购自, 例如 Dyneon, LLC 的商品“DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC ET 6210J”、“DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC ET 6235 ” 或 “ DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC ET 6240J”。

含 VDF 的含氟聚合物可以通过乳液聚合法制备, 例如美国专利 4338237 (Sulzbach 等) 或 5285002 (Grootaert) 中所述, 上述公开内容引入本发明作为参考。

含氟聚合物可以有多种形式。例如, 含氟聚合物可包括溶液或分散液, 或者以固态形式, 例如块状、膜状(例如, 包括片状、网状和带状)或模制品。在固态形式下, 依照本发明的方法可用于固态形式一个或多个表面(例如膜的一个或多个主表面)的改性; 在乳液或溶液的情况下, 本发明的方法可用于改性块状聚合物。

含氟聚合物可通过如下方式进行改性: 将其与改性组合物接触, 所述改性组合物包括和/或可由相转移催化剂、至少一种硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸制备而成, 在环境温度(例如 23℃)或高于环境温度下加热接触的组合物。通常, 加热温度至少为 40℃, 可产生有用的改性速率, 在更高的温度下会产生甚至更高的速率, 例如在至少 60℃或甚至至少 80℃。加热时间可仅为至少 1、15、30 或 60 秒直至包括 120 或甚至 300 秒, 尽管根据具体情况和要求改性的程度, 时间会更长或更短。加热可以在环境条件或以常规方法提供, 例如加热炉(例

如对流的或强制通风的)、辐射加热器、加热板、微波加热器、加热容器、加热辊及其组合。

有利地,依照本发明的方法不需要发光体使其更有效,这就使得其可适用于那些难以使用发光体的设备(例如密闭的金属反应容器)或不适宜暴露于光的情况(例如光降解材料)。因此,依照本发明的方法可以在基本没有光化辐射存在的条件下进行(即,除了由环境照明条件产生的外来光化辐射,例如日光、蜡烛、灯、提灯和/或白炽或荧光室内照明外,不存在其他光化辐射)。此处所用的术语“光化辐射”意为波长范围从至少 200 纳米至包括 400 纳米的光。

有效的相转移催化剂包括,例如有机铊盐(例如三芳基铊盐,例如氯化三苯基铊、溴化三氯苯基铊、氯化三甲苯基铊和六氟磷酸联苯基-(4-苯硫基)苯基铊;三烷基铊盐,例如氯化三丁基铊、溴化乙基二丁基铊;混合的烷基芳基铊盐,例如对甲苯磺酸甲基二苯基铊、氯化乙基辛基苯基铊、六氟磷酸丁基二苯基铊;以及前述物质的组合物及取代的衍生物);有机铯盐(例如四芳基铯盐,如氯化四苯基铯和溴化四甲苯基铯;四烷基铯盐,例如碘化四甲基铯和溴化辛基三甲基铯和氯化四乙基铯;混合的烷基芳基铯盐,例如碘化丁基三苯基铯;和前述物质的组合物及取代的衍生物);有机铟盐(例如四芳基铟盐,如氯化四苯基铟和氯化三甲苯基铟;四烷基铟盐,例如碘化四甲基铟、溴化辛基三甲基铟和氯化四乙基铟;混合的烷基芳基铟盐,例如碘化丁基二苯基铟;和前述物质的组合物及其取代的衍生物);有机碘𨭎盐(例如二芳基碘𨭎盐,如氯化二苯基碘𨭎、六氟磷酸二苯基碘𨭎和氯化二甲苯基碘𨭎);有机𨭎盐(例如季𨭎盐,如四烷基𨭎盐、芳烷基三芳基𨭎盐和芳基三烷基𨭎盐);有机铵盐(例如季铵盐,如四烷基铵盐、芳烷基三芳基铵盐和芳基三烷基铵盐);冠醚;及其组合物。

关于相转移催化剂进一步的描述可以参见,例如美国专利 4233421 (Worm), 4912171 (Grootaert 等), 5086123 (Guenther 等) 和 5262490

(Kolb 等)。

磷盐和铵盐相转移催化剂通常相对便宜，并易于得到，因此通常非常适用于本发明的实践。有效的四烷基磷盐或四烷基铵盐可仅有 4 个碳原子，直至至少 16、20、24 个碳原子或更多。

季铵盐和季磷盐可以有任何适当的阴离子抗衡离子，使得该盐在液体介质中至少部分可溶。适当抗衡离子的实例包括卤化物（例如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）；硝酸盐，硫酸氢盐，硫酸盐，碳酸盐，碳酸氢盐，磷酸盐，烷基膦酸盐，甲磺酸盐，甲苯磺酸盐及其组合物。

可购得的有用季铵盐实例包括：氯化甲基三丁基铵、氯化甲基三辛酰基铵、溴化四丁基铵、硫酸氢四丁基铵、溴化四乙基铵、氢氧化四乙基铵、氯化四甲基铵、碘化四甲基铵、溴化三丁基乙基铵、氯化三丁基甲基铵、溴化三乙基丁基铵、氯化苯甲基三丁基铵、氯化苯甲基三乙基铵、氯化苯甲基三甲基铵、氯化苯基三甲基铵、氯化四辛基铵、溴化三苯基苯甲基铵、醋酸三苯基苯甲基铵、苯甲酸三苯基苯甲基铵、溴化三苯基异丁基铵、氯化三辛基正丁基铵、氯化三辛基苯甲基铵、醋酸三辛基苯甲基铵、氯化三苯基-2,4-二氯苯甲基铵、氯化三辛基甲氧基乙氧基乙基铵、氯化三苯基乙氧基羰基甲基铵、氯化三苯基烯丙基铵和氯化 1-丁基吡啶鎓。

可购得的有用季磷盐实例包括：氯化苯甲基三苯基磷、溴化丁基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷、氯化乙基三苯基磷、碘化乙基三苯基磷、溴化甲基三苯基磷、氯化甲基三苯基磷、碘化甲基三苯基磷、溴化四丁基磷、溴化四苯基磷、氯化四辛基磷、溴化三苯基苯甲基磷、醋酸三苯基苯甲基磷、苯甲酸三苯基苯甲基磷、溴化三苯基异丁基磷、氯化三辛基正丁基磷、氯化三辛基苯甲基磷、醋酸三辛基苯甲基磷、氯化三苯基-2,4-二氯苯甲基磷、氯化三辛基甲氧基乙氧基乙基磷、氯化三苯基乙氧

基羰基甲基磷和氯化三苯基烯丙基磷。

有用的冠醚包括含有环氧乙烷单元的大环多醚，其中环氧乙烷单元可以通过醚的氧原子配位到位于中央的金属原子上，例如 18-冠-6 醚、15-冠-5 醚、二环己基-18-冠-6 醚、双苯并-18-冠-6 醚、12-冠-4 醚、21-冠-7 醚、苯并-15-冠-5 醚，上述都可以商业购得。

通常相转移催化剂在改性组合物中的浓度范围为从至少 0.001 摩尔每升至 0.1 摩尔每升，尽管也可以使用其它的量。

有用的硫化盐和多硫化盐包括在至少一种液体介质中至少部分溶解的盐，包括，例如，含至少一种硫化盐或多硫化（例如二硫化、三硫化或四硫化）的阴离子、或硫化或多硫化（例如二硫化）的阴离子共轭酸、或其组合，与至少一种阳离子抗衡离子相结合的盐。有用的阳离子抗衡离子包括，例如碱金属离子（例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ ）、碱土金属离子（例如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）、 NH_4^+ 、季铵（例如四烷基铵、芳基三烷基铵、芳烷基三烷基铵、四芳基铵）离子和季磷（例如四烷基磷、芳基三烷基磷、芳烷基三烷基磷、四芳基磷）离子、和其组合。通常硫化盐或多硫化盐在改性组合物中的浓度范围为从至少 0.001 摩尔每升至 0.1 摩尔每升，尽管也可以使用其它的量。

硫化物离子可以由在水（例如碱催化剂存在下）存在下能够形成硫化物的各种前体提供。这类前体的实例包括硫羧酸、硫脲和硫酮。

在一个有用的实施方式中，硫化或多硫化阴离子或其阴离子共轭酸可以与上述相转移催化剂中至少一种配对形成盐，该盐可以同时作为硫化盐或多硫化盐（或其阴离子共轭酸）和相转移催化剂。

通常，液体介质应当这样选择，使得其不会溶解或显著膨胀聚合基体，但至少能够部分有效地溶解相转移催化剂和硫化盐、多硫化盐

或其阴离子共轭酸。液体介质可以包括水、有机溶剂（例如：醇类，例如甲醇、乙醇、异丙醇；酮类和酮醇，例如丙酮、甲基乙基酮、二丙酮醇；酯类，例如乙酸乙酯和乳酸乙酯；多元醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,2,4-丁三醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、己二醇、甘油、甘油乙氧基化物和三甲基丙烷乙氧基化物（trimethylpropane ethoxylate）；低烷基醚，例如乙二醇一甲基或一乙基醚、二乙二醇甲基或乙基醚、和三乙二醇一甲基和一乙基醚；及其组合），或其组合。

改性组合物可以包括任选的添加剂，例如触变胶、增稠剂、胶凝剂、胶乳粒子、纤维、无机粒子、乳化相、纺织或无纺材料、和/或亲核试剂（即，对低电子密度区域具有优先吸引的种类），这些物质可被接枝到含氟聚合物上。示例的亲核试剂包括水、氢氧化物、醇类、醇盐、氰化物、氰酸盐、卤化物（例如氯化物、溴化物、碘化物）。

通常，改性组合物是由相转移催化剂、硫化盐或多硫化盐或其阴离子共轭酸、液体介质和任选的添加剂进行结合（例如混合）而制备。有时用加热来促进将一种或多种组分溶解在液体介质中。

可以通过如下方法得到各种程度的表面改性，例如通过改变改性组合物和含氟聚合物接触的时间，和/或改变处理的温度。表面改性的程度取决于各种已知的表面分析技术，包括但不限于，衰减全反射-红外光谱法（ATR IR）和化学分析用电子散射法（ESCA）以及接触角测定法。

一旦含氟聚合物被改性，无论是以本体相，或在固体含氟聚合物基体（例如膜或块状）的表面，其可以被粘合到第二基体上。这种粘合可以如下方式实现，例如，使用胶或粘合剂（例如压敏的、热固性的、热熔性的）和/或通过在压力下层压和/或使用常规方法加热，产生如附图所示的复合制品，其中复合制品 100 包括具有改性表面 160 的

含氟聚合物基体 120，其与任选的粘合层 150 和第二基体 130 的表面 140 相接触。

用于粘结的适当热源包括：例如，加热炉、加热辊、热压机、红外辐射源、火焰等。用于粘合的适当压力源自：例如压力机、压料辊等。所需热和压力的值将取决于待粘合的具体材料，通常由经验方法可以很容易地确定。

第二基体可以包括例如，聚合物（例如膜状或块状）、金属、玻璃或其它材料。如果第二基体是聚合物膜，例如含氟聚合物或非含氟聚合物，其可能与含氟聚合物基体相同或不同。第二基体的表面上可以具有极性基团，这有助于形成强的粘合剂粘合。极性基团可以通过已知技术引入，所述技术包括例如电晕处理。

可以用作第二基体的示例性聚合物膜包括：含热塑性聚合物的膜，例如聚酰胺（例如尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-11 和尼龙-12）；聚烯烃（例如聚乙烯、聚丙烯）；烯烃和烯键式不饱和单体（例如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、酞改性的聚乙烯聚合物、酞改性的聚丙烯聚合物）的共聚物；聚醚、聚氨酯、聚酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、丙烯酸树脂及其组合；弹性体，例如丙烯腈丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、氯化聚乙烯或氯磺化聚乙烯、氯丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、表氯醇橡胶、聚异丁烯、聚异戊二烯、聚氨酯、硅橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸酯共聚物橡胶、乙烯-醋酸乙烯橡胶、及其组合；和上述的组合。

聚合物膜可包括一种或多种添加剂，例如填料、增塑剂、抗氧化剂或光稳定剂。

本发明的目的和优点可以通过下面的非限定性实施例做进一步的说明，但这些实施例中的特定材料和用量，以及其它条件和细节，都

不应当被解释为对本发明不适当的限制。

实施例

除非特别指出，实施例中的所有试剂都来自，或可从普通的化学用品厂商获得，例如 Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, Missouri, 或者可由常规方法合成得到。

除非指定，以下实施例和试验都是在环境条件（21-25℃）下进行。

实施例中：

“Me”意为甲基；“Bu”意为正丁基；“pentyl”意为正戊基；
“Hexyl”意为正己基；和“Octyl”意为正辛基；

“g”意为克，和“mL”意为毫升；

表中的“NM”意为“未测量”；

表中的“NA”意为“不适用”；

“FP1”指 16-20 mils（0.41-0.51 毫米）厚的共聚物挤出膜，所述共聚物为 60.0wt.%TFE、18.0wt.%HFP 和 22.0wt.%VDF 的共聚物， $T_m = 165^\circ\text{C}$ ；通常依照美国专利 6242548（Duchesne 等）中的方法来制备；

“FP2”指 16-20 mils（0.41-0.51 毫米）厚的共聚物挤出膜，所述共聚物为 73.0wt.%TFE、11.5wt.%HFP、11.5wt.%VDF 和 4.0wt.%全氟丙基乙烯基醚的共聚物， $T_m = 222^\circ\text{C}$, MFI = 4.8；通常依照美国专利 6242548（Duchesne 等）中的方法来制备；

“FP3”指 16-20 mils（0.41-0.51 毫米）厚的聚偏二氟乙烯膜，通过热压 PVDF 树脂获得，所述树脂以商标名“SOLEF 1010”购自 Solvay, S.A., Brussels, Belgium, 商标名称“KYNAR 761”；

“FP4”指 16-20 mils（0.41-0.51 毫米）厚的乙烯、TFE 和 HFP 共聚物的挤出膜，其以商标名“DYNEON FLUOROTHERMOPLASTIC HTE”购自 Dyneon, LLC；

“FP5”指 3 mils（0.08 毫米）厚的聚氟乙烯挤出膜，以商标名“TEDLAR”购自 E.I. du Pont de Nemours & Company；

“P1”指 16-20 mils (0.41-0.51 毫米) 厚的尼龙-12 热压膜, 其维卡(Vicat)软化点为 140℃, 以商标名“VESTAMID L2140”购自 Creanova (Somerset, New Jersey);

“P2”指 16-20 mils (0.41-0.51 毫米) 厚的酸改性乙烯-醋酸乙烯共聚物的热压膜, 其商标名称为 “BYNEL 3101”, 获自 E.I. du Pont de Nemours and Co.;

“ADH1”指双酚 A 环氧树脂, 以商标名 “EPON 828” 购自 Resolution Performance Products, Houston, Texas;

“ADH2”指环脂类环氧树脂, 以商标名 “ERL 4221” 购自 Dow Chemical Company, Midland, Michigan;

“ADH3”指酚醛环氧树脂, 以商标名 “DEN 431” 购自 Dow Chemical Company;

“ADH4”指乙烯-丙烯酸类树脂, 以商标名 “THERMO-BOND FILM 406” 购自 3M Company;

“ADH5”指乙烯-丙烯酸类树脂, 以商标名 “THERMO-BOND FILM 557” 购自 3M Company;

“ADH6”指聚脂树脂, 以商标名 “THERMO-BOND FILM 615” 购自 3M Company;

“ADH7”指聚脂树脂, 以商标名 “THERMO-BOND FILM 668” 购自 3M Company;

“ADH8”指聚烯烃树脂, 以商标名 “THERMO-BOND FILM 845” 购自 3M Company; 和

“ADH9”指丙烯酸压敏粘合剂, 以商标名 “3M ADHESIVE TRANSFER TAPE 300” 购自 3M Company;

“PTC1”指甲基三烷基(C₈-C₁₀)氯化铵, 以商标名“ADOGEN 464” 购自 Sigma-Aldrich Corporation。

二硫化钠的制备

实施例中所用的二硫化钠依照以下方法制备: 将硫化钠无水产品 (24.0 g, 0.1 摩尔) 和硫 (3.2 g, 0.1 摩尔) 加到烧瓶中, 用蒸气浴加

热该混合物，直到硫完全溶解。冷却反应产物至室温，得到二硫化钠的橙色晶体。

ESCA 分析

该分析所用的仪器是带有非单色化 Al 源的双分析器 (twin-analyzer) ESCA 装置；除非特别指明，以相对于表面法线成 45 度的散射角检测光电放射。

T-剥离试验

通常地，依照 D1876-01(2001) “Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-剥离试验)”，测量层间的剥离强度。样品被切成 25.4mm 宽、约 2~2.5 英寸 (5~6.3cm) 长的条。

使用试验速度 (crosshead speed) 为 100 毫米/分钟的 1125 型检测器 (可购自 Instron Corporation, Canton, Massachusetts) 作为检测装置。当层被分开时，测量样品中间 80wt.% 的平均剥离强度，忽略测试轨迹从第一个 10% 和最后一个 10% 距离的值。当样品在材料中断裂，而不是在粘合界面分开时，使用峰值代替平均值。由每次剥离试验过程中测量的平均载荷计算的记录剥离强度和以牛顿/米 (N/m) 记录的样品宽度，表示由相同样品进行至少两次测试的平均值。

参考例 1

将两个对 254 纳米的辐射不透明的玻璃温度计 (红色醇类和水银型) 放在 6 个圆心间距 2 英寸 (5 厘米) 的 G15T8 杀菌灯泡 (紫外辐射源，在 254 纳米波长时强度最大，获自 General Electric Company, Schenectady, New York) 的平台上 (flat bank)，间距 2 英寸 (5 厘米)，放置 10 分钟。温度从最初的温度 23℃ 稳定升高至最终温度 29℃。

对比例 1

将 Bu₄PBr (1.0 g) 和 3.0 g 氢氧化钾 (KOH) 加到 60mL 水中，

室温下搅拌 20 分钟。在 25℃ 下，将一片 FP1 (2.0 英寸×1.0 英寸 (5.1 厘米×2.5 厘米)) 浸没在溶液中 5 分钟。然后取出处理过的含氟聚合物膜，通过用膜来搅动水，在水 (6×100 mL) 中重复洗涤，用异丙醇洗涤两次，并干燥。随后用 ESCA 分析样品，测定处理后表面中的化学改性组合物。ESCA 分析的结果公布在表 1 中。

对比例 2

重复对比例 1 的过程，除了在与含氟聚合物膜接触时，处理溶液的温度在 80℃ 保持 5 分钟。用 ESCA 分析该膜处理过的表面，结果公布在表 1 中。

将处理过的含氟聚合物膜放置在其中盛有 0.5 摩尔溴的 30mL 四氯化碳的螺帽瓶中，在 25℃ 下保持 20 分钟。从溴溶液中取出膜样品，用四氯化碳洗涤，然后用二氯甲烷洗涤，并干燥。用 ESCA 分析该膜处理过的表面，结果公布在表 1 中。

实施例 1

将 Bu₄PBr (1.0 g) 和 3.0 g 硫化钠 (Na₂S) 加到 60mL 水中，室温下搅拌 20 分钟。在 25℃ 下，将含氟聚合物 (FP1) 膜在该溶液中浸没 5 分钟。然后取出处理过的含氟聚合物膜，用与对比例 1 中所述的不同方法对其进行处理。用 ESCA 分析该膜处理过的表面，结果公布在表 1 中。

实施例 2

重复实施例 1 的过程，除了在与含氟聚合物膜接触时，处理溶液的温度保持在 80℃，处理 5 分钟。用 ESCA 分析该膜处理过的表面，结果公布在表 1 中。

用对比例 2 中的方法溴化该处理过的含氟聚合物膜。用 ESCA 分析该膜处理过的表面，结果示于表 1。

对比例 3

对比例 3 是一片未经处理的 FP1 膜（2.0 英寸×1.0 英寸（5.1 厘米×2.5 厘米））。

表 1

实施例	ESCA 分析						
	% C	% O	% N	% F	% P	% S	%Br
对比例 1	38	0	0	62	0	0	0
对比例 2（没有溴化）	53.7	7.9	≤1.2	37.1	≤0.7	0	0
对比例 2（经溴化）	50.8	13.0	≤1.2	33	≤0.7	0	1.5
对比例 3	38	0	0	62	0	0	0
实施例 1	46	3.9	≤1.0	48	0	1.2	0
实施例 2（没有溴化）	60.9	12.8	≤1.0	20.5	0	3.8	0
实施例 2（经溴化）	60.9	12.8	0	20.5	0	3.8	1.4

实施例 3-22 和对比例 4-7

依照实施例 1 的方法对含氟聚合物膜（即 FP1 或 FP2）的片（2.0 英寸×1.0 英寸（5.1 厘米×2.5 厘米））进行处理，除了将改性组合物、温度和处理时间改变为如表 II 中的公布值。

使用下面的一般步骤将处理过的含氟聚合物膜的片层压到一片（2.0 英寸×1.0 英寸（5.1 厘米×2.5 厘米））第二聚合物膜（即 P1 或 P2）上：将含氟聚合物膜置于第二聚合物膜之上，将一条涂有聚四氟乙烯的纤维板沿短边插入到待测含氟聚合物膜和第二聚合物膜之间约 0.6cm，提供非粘合边，以便于 T-剥离试验。随后在 150 psi（1.03 Mpa）的压力和 200℃ 的温度下，通过在加热水压机的加热滚筒间将薄片加热 2 分钟，使得到的叠合膜组件层压在一起。然后通过将得到的热层压组件与水冷式金属滚筒（13-15℃）紧密接触将其立即冷却。然后将样品逐渐温热到室温，依照 T-剥离试验来测试该层压组件。

表 2

实施例	改性组合物, 组分 (量)	相转移催化剂 (量)	温度 (°C)	持续时间 (秒)	含氟聚合物	T - 剥离试验 (N/m)	
						P1	P2
对比例 4	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	25	300	FP1	650	35
对比例 5	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	60	FP1	3154	173
对比例 6	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NBr (1 g)	25	120	FP1	228	51
对比例 7	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NBr (1 g)	60	30	FP1	NM	244
3	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	25	300	FP1	>3330	71
4	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	60	FP1	>3330	752
5	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ NCl (1 g)	25	300	FP1	>3330	87
6	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ NCl (1 g)	60	60	FP1	>3330	524
7	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	25	300	FP1	>3330	2100
8	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	25	30	FP1	>3330	NM
9	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	25	5	FP1	1067	NM
10	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	60	5	FP1	>3330	1260
11	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	60	30	FP1	>3330	1490
12	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCl (1 g)	60	60	FP2	>3330	402
13	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Hexyl ₄ NCl (1 g)	60	60	FP1	>3330	2100
14	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Hexyl ₄ NCl (1 g)	60	60	FP2	>3330	1280
15	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Hexyl ₄ NBr (1 g)	60	60	FP1	>3330	2280
16	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Hexyl ₄ NBr (1 g)	60	60	FP2	>3330	1000
17	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Octyl ₄ NF (1 g)	60	60	FP1	>3330	>3330
18	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Octyl ₄ NF (1 g)	60	60	FP2	2976	1840
19	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Me ₄ NOH (1 g)	25	300	FP1	701	35
20	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Me ₄ NOH (1 g)	60	60	FP1	1260	35
21	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Me ₄ NOH (1 g)	25	300	FP2	228	35
22	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Me ₄ NOH (1 g)	60	60	FP2	173	35

实施例 23-28 和比较例 8

依照比较例 1 的一般过程，将 FP1 样品与表 3 中所公布量的各种改性溶液和相转移催化剂接触，随后用 ESCA 分析，结果公布于表 3（如下）。

表 3

实施例	改性组合物，组分（量）	相转移 催化剂 （量）	ESCA 分析， 15 度散射角				
			% C	% O	% N	% S	% F
比较例 8	KOH (12 g), H ₂ O (60 mL)	无	45	4.3	2.1	0	49
23	Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Me ₄ NOH, (1 g)	47	5.7	2.4	0.9	44
24	Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr, (1 g)	56	8.2	1.6	4.5	29
25	Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NBr (1 g)	60	9.2	2.3	6.2	22
26	Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Hexyl ₄ NBr (1 g)	63	7.8	1.9	6.3	21
27	Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Octyl ₄ NF (1 g)	62	6.6	1.7	4.5	25

实施例 28-45

通过用含有 3.0 g KOH、0.7 g Na₂S、1.0 g Bu₄PBr 和 30 mL 水的改性组合物对其进行处理（60℃，120 秒），将 FP1 和 FP2 的条（7.6 cm × 1.3 cm）分别改性。用粘合剂将两条 FP1 或两条 FP2 粘合在一起，该粘合剂覆盖 5.1 cm × 1.3 cm 的区域，放置在两个条间，使用粘合在一起的条测量表面改性的 FP1 和 FP2 膜间的粘合性，结果如表 4 所示。通过在 140℃、约 1Mpa 压力的热水压机中加热样品，实现实施例 28-36 的粘合（得到各个实施例 37-45）。依照试验速度为 5.08cm/分钟的 T-剥离试验来测试粘合的样品。计算至少 5 个样品剥离强度值的平均值，数据用 N/m 表示。

表 4

实施例	处理过的膜	粘合剂	T-剥离试验 (N/m)	
			FP1	FP2
37	实施例 28	ADH1	2310	35
38	实施例 29	ADH2	2540	1730
39	实施例 30	ADH3	NM	193
40	实施例 31	ADH4	1890	457
41	实施例 32	ADH5	1400	193
42	实施例 33	ADH6	1020	1070
43	实施例 34	ADH7	2240	909
44	实施例 35	ADH8	1070	209
45	实施例 36	ADH9	736	173

实施例 46-70 和对比例 9 和 10

实施例 46-70 通常按照对比例 1 的方法进行，过程变化和测试结果公布于表 5（如下）。

表 5

实施例	改性组合物, 组分 (量)	相转移催化剂 (量)	温度 (°C)	持续时间 (秒)	含氟 聚合物	T-剥离试验 (N/m)	
						P1	P2
46	KOH (1 g), Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	10	FP1	NM	2600
47	KOH (1 g), Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	30	FP1	NM	2600
48	KOH (4 g), Na ₂ S (1.4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	10	FP1	NM	2300
49	KOH (4 g), Na ₂ S (1.4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	30	FP1	NM	2500
50	KOH (4 g), Na ₂ S (1.4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	60	FP1	NM	2600
51	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	10	FP1	NM	2500
52	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	5	FP1	NM	>2500
53	KOH (2 g), Na ₂ S (3 g), HOCH ₂ CH ₂ OH (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	30	FP1	NM	880
54	KOH (2 g), Na ₂ S (3 g), HOCH ₂ CH ₂ OH (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	80	60	FP1	NM	960
55	KOH (2 g), Na ₂ S (4 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	60	FP3	>3500	1300
56	Na ₂ S (2.1 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	30	FP1	>2800	700
57	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), HOCH ₂ CH ₂ OH (30 mL)	PTCl (1 g)	60	120	FP1	NM	3200
58	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	PTCl (0.2)	60	60	FP1	NM	3200
59	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	PTCl (0.2)	60	60	FP2	NM	>2500
60	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	PTCl (0.1)	60	60	FP1	NM	2452
比较例 9	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	120	FP3	NM	100
61	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	120	FP3	NM	440
62	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	18-冠-6 醚 (1 g)	60	120	FP1	NM	440
63	KOH (3 g), Na ₂ S ₂ (0.8 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	120	FP1	960	840
64	KOH (3 g), Na ₂ S ₂ (2 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	120	FP1	1300	860
65	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	60	120	FP4	400	20
66	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Pentyl ₄ NCI (1 g)	60	300	FP4	460	40
比较例 10	无	无	NA	NA	FP5	NM	0.4
67	KOH (3 g), Na ₂ S (2 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr	60	180	FP5	NM	3.2

实施例 68-71

实施例 68-71 通常按照比较例 1 的方法进行，过程变化和测试结果公布于表 6（如下）。

表 6

实施例	改性溶液 (量)	相转移催化剂 (量)	温度 (℃)	持续时间 (秒)	含氟 聚合物	T-剥离试验 (N/m)	
						P1	P2
68	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	40	120	FP1	880	100
69	KOH (3 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	40	300	FP1	1300	440
70	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	40	120	FP1	1300	950
71	KOH (3 g), Na ₂ S (0.7 g), H ₂ O (60 mL)	Bu ₄ PBr (1 g)	40	300	FP1	1400	1100

在不脱离本发明范围和主旨的前提下，本领域的技术人员可对本发明进行各种不可预见的修改和变化，应当理解为在此提出的示例性实施方式不是对本发明不适当的限制。

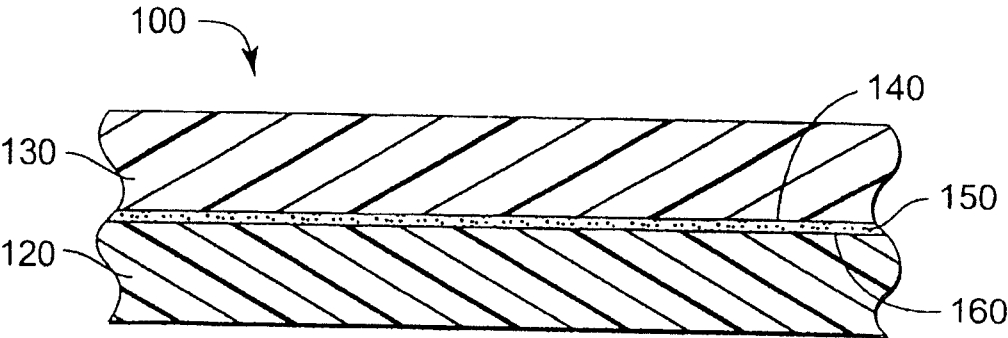


图1