(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104395357 A
(43)申请公布日 2015.03.04

(21)申请号 201380033567.2

(22)申请日 2013.05.03

(30)优先权数据
61/644719 2012.05.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/039402 2013.05.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/169581 EN 2013.11.14

(71)申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 P.D. 布罗特斯 H.E. 伯奇
G.A. 查普曼 S.V. 甘加
A.P. 史密斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.
C08F 8/06(2006.01)
C08F 14/18(2006.01)
C08F 8/22(2006.01)
C08F 2/16(2006.01)
C08F 6/16(2006.01)
C08L 27/12(2006.01)
C08F 114/26(2006.01)
C08F 214/26(2006.01)
C08F 214/28(2006.01)
C08F 216/14(2006.01)
C08F 2/26(2006.01)

权利要求书1页 说明书69页

(54)发明名称

使用氧化剂处理含氟聚合物树脂以减少变色

(57)摘要

本发明提供了减少含氟聚合物树脂的热致变色的方法，所述含氟聚合物树脂通过如下制得：使含氟单体在水性分散体介质中聚合形成水性含氟聚合物分散体，并且通过从所述水性介质中分离湿形式的含氟聚合物将所述含氟聚合物与所述水性介质分离并干燥以制得干燥形式的含氟聚合物树脂。所述方法包括：使湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。

CN 104395357 A

1. 减少含氟聚合物树脂的热致变色的方法，所述含氟聚合物树脂通过如下制得：使含氟单体在水性分散体介质中聚合形成水性含氟聚合物分散体，并且通过从所述水性介质中分离湿形式的含氟聚合物树脂将所述含氟聚合物与所述水性介质分离并干燥以制得干燥形式的含氟聚合物树脂，所述方法包括：

使所述湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中如由在 CIELAB 色标上的 L* 的 % 变化测量的，所述方法使热致变色减少至少约 10%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述水性含氟聚合物分散体包含导致所述热致变色的烃表面活性剂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述水性含氟聚合物分散体在烃表面活性剂的存在下聚合。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述氧化剂为氧源。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述氧源选自空气、富氧气体和含臭氧气体。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化剂为氟。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述含氟聚合物树脂具有比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的等同含氟聚合物树脂的 L 值低约 4 个 L 单位的初始热致变色值 (L_i)。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，还包括预处理所述水性含氟聚合物分散体和 / 或所述湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述预处理包括使所述水性含氟聚合物分散体和 / 或所述湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中通过所述预处理与使所述含氟聚合物树脂暴露于氧化剂所提供的由在 CIELAB 色标上的 L* 的 % 变化测量的热致变色的减少比仅通过使所述含氟聚合物树脂在相同条件下暴露于氧化剂所提供的在 CIELAB 色标上的 L* 的 % 变化大至少约 10%。

使用氧化剂处理含氟聚合物树脂以减少变色

技术领域

[0001] 本发明涉及减少含氟聚合物树脂的热致变色的方法。

背景技术

[0002] 用于氟化的单体的水性分散体聚合反应以产生含氟聚合物的典型方法包括将氟化单体进料到包含水性介质的受热反应器中，以及加入自由基引发剂以引发聚合。含氟表面活性剂通常用于稳定所形成的含氟聚合物颗粒。在若干小时后，停止进料，将反应器排气并且用氮气吹扫，并且将容器中的原生分散体转移到冷却容器中。

[0003] 可将所形成的含氟聚合物从分散体中分离以获得含氟聚合物树脂。例如，被称为PTFE细分的聚四氟乙烯(PTFE)树脂通过将分散体凝聚以将PTFE树脂与水性介质分离，然后干燥，将PTFE从PTFE分散体中分离而制得。可熔融加工的含氟聚合物分散体，诸如可用作模塑树脂的四氟乙烯和六氟丙烯(FEP)共聚物和四氟乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)(PFA)共聚物可相似地凝聚，并且将凝聚的聚合物干燥，然后在熔融加工操作中直接使用或熔融加工成方便的形式，诸如薄片或粒料用于后续的熔融加工操作。

[0004] 由于与含氟表面活性剂相关的环境问题，在水性聚合介质中使用烃表面活性剂代替含氟表面活性剂的一部分或全部受到关注。然而，当形成包含烃表面活性剂的含氟聚合物分散体形成，并且随后分离以获得含氟聚合物树脂时，含氟聚合物树脂易于热致变色。所谓热致变色是指在加热时含氟聚合物树脂中的不可取的颜色形成或颜色加深。通常期望含氟聚合物树脂在颜色上为透光的或白色，并且在树脂易于热致变色中，在加热时形成灰色或棕色，有时完全黑色。例如，如果由包含烃表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的分散体制得的PTFE细粉转变成可挤出的糊剂形状或膜，并且随后烧结，通常将出现不可取的灰色或棕色。在由包含烃表面活性剂SDS的分散体制得的PTFE的烧结时颜色的形成已描述于授予Punderson的美国专利3,391,099的实例VI中。相似地，当可熔融加工的含氟聚合物诸如FEP或PFA由包含烃表面活性剂，诸如SDS的分散体制得时，当含氟聚合物首先熔融加工时，例如，当熔融加工成方便的形式用于后续的使用，诸如薄片或粒料时，通常发生不可取的着色。

发明内容

[0005] 本发明提供了减少含氟聚合物树脂的热致变色的方法，所述含氟聚合物树脂通过如下制得：使含氟单体在水性分散体介质中聚合形成水性含氟聚合物分散体，并且通过从水性介质中分离湿形式的含氟聚合物将含氟聚合物与水性介质分离并干燥以制得干燥形式的含氟聚合物树脂。已发现含氟聚合物树脂的热致变色可通过以下方法来减少：

[0006] 使湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。

[0007] 优选地，如由在CIELAB色标上L*的%变化测量，所述方法使热致变色减少至少约10%。

[0008] 本发明的方法可用于含氟聚合物树脂，所述树脂表现出从轻微到严重范围的热致

变色。本发明的方法可被用于在处理之前表现出热致变色的含氟聚合物树脂，所述变色显著大于使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的等同商业品质的含氟聚合物树脂。

[0009] 当含氟聚合物树脂具有在CIELAB色标上至少约4L单位的初始热致变色值(L^*_i)，低于使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的等同商业品质的含氟聚合物树脂的L*值时，使用本发明的方法是有利的。

[0010] 本发明尤其可用于由水性含氟聚合物分散体获得的含氟聚合物树脂，所述分散体由包含导致热致变色的烃表面活性剂的含氟单体聚合而制成，优选水性含氟聚合物分散体在烃表面活性剂存在下聚合。

具体实施方式

[0011] 含氟单体 / 含氟聚合物

[0012] 含氟聚合物树脂通过在水性介质中使含氟单体聚合以形成水性含氟聚合物分散体而制得。含氟聚合物由至少一种氟化单体（含氟单体），即其中至少一种单体包含氟，优选具有有至少一个氟或连接到双键碳的氟代烷基基团的烯属单体。氟化单体和由此获得的含氟聚合物各自优选包含至少35重量％的F，优选至少50重量％的F，并且氟化单体优选独立地选自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、三氟乙烯、六氟异丁烯、全氟烷基乙烯、氟代乙烯基醚、氟乙烯(VF)、偏二氟乙烯(VF2)、全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)、全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷(PMD)、全氟（烯丙基乙烯基醚）和全氟（丁烯基乙烯基醚）、以及它们的混合物。优选的全氟烷基乙烯单体是全氟丁基乙烯(PFBE)。优选的氟代乙烯基醚包括全氟（烷基乙烯基醚）单体(PAVE)，诸如全氟（丙基乙烯基醚）(PPVE)、全氟（乙基乙烯基醚）(PEVE)和全氟（甲基乙烯基醚）(PMVE)。非氟化烯属共聚单体诸如乙烯和丙烯可与氟化单体共聚。

[0013] 氟代乙烯基醚还包括可用于将官能团引入到氟聚合物中的那些。这些包括$CF_2=CF-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_2F$，其中$R_f$和$R'_f$独立地选自F、Cl或具有1至10个碳原子的全氟化烷基基团，a＝0、1或2。此类聚合物公开于美国专利No.3,282,875($CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$，全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟))以及美国专利No.4,358,545和4,940,525($CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$)中。另一个例子是美国专利4,552,631中公开的$CF_2=CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CO_2CH_3$，全氟(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯酸）的甲基酯。具有腈、氰酸酯、氨基甲酸根和膦酸官能团的类似氟代乙烯基醚公开于美国专利5,637,748、6,300,445和6,177,196中。

[0014] 可用于减少热致变色的优选类别的含氟聚合物为全氟聚合物，其中在碳原子上形成链或聚合物主链的一价取代基均为氟原子，可能的例外为共聚单体、端基或侧基结构。优选地，共聚单体、端基或侧基结构将提供相对于所述全氟聚合物的总重量计不超过2重量％的C-H部分，更优选不大于1重量％的C-H部分。优选地，全氟聚合物的氢含量（如果存在的话）以所述全氟聚合物总重量计不超过0.2重量％。

[0015] 本发明可用于减少聚四氟乙烯(PTFE)，包括改性的PTFE的含氟聚合物的热致变色。聚四氟乙烯(PTFE)是指(a)不存在任何显著共聚单体的聚合的四氟乙烯自身，即均聚物，和(b)改性的PTFE，其为TFE与此类低浓度共聚单体的共聚物，所得聚合物的熔点不显著减少至PTFE熔点以下。改性的PTFE包含少量的共聚单体调节剂，其在焙烧（熔合）期

间，降低结晶度从而改善成膜能力。此类单体的例子包括全氟烯烃，值得注意的是其中烷基基团包含 1 至 5 个碳原子的六氟丙烯 (HFP) 或全氟（烷基乙烯基醚）(PAVE)，具有全氟（乙基乙烯基醚）(PEVE) 和全氟（丙基乙烯基醚）(PPVE) 是优选的，三氟氯乙烯 (CTFE)、全氟丁基乙烯 (PFBE) 或向聚合物分子引入大体积侧基的其它单体。基于 PTFE 中存在的 TFE 和共聚单体的总重量计，此类共聚单体的浓度优选小于 1 重量%，更优选小于 0.5 重量%。优选使用至少约 0.05 重量%的最小量以获得显著的效果。PTFE（和改性 PTFE）通常具有至少约 1×10^6Pa·s，并且优选至少 1×10^8Pa·s 的熔融蠕变粘度，并且在如此高的熔融粘度下，所述聚合物在熔融态下不流动，因此不是可熔融加工的聚合物。熔融蠕变粘度的测量公开于美国专利 7,763,680 第 4 栏中。PTFE 的高熔融粘度起因于其极高的分子量 (Mn)，例如至少 10^6。PTFE 的特征还可在于在第一次加热时它的至少 330℃的高熔融温度。当根据 ASTM D 1238，在 372℃下并使用 5kg 砝码测量熔体流动速率 (MFR) 时，起因于其极高熔融粘度的 PTFE 的不可熔融流动性，导致无熔融流动情况，即 MFR 为 0。高分子量的 PTFE 通过测量其标准比重 (SSG) 来表征。SSG 测量方法 (ASTM D 4894，还描述于美国专利 4,036,802 中）包括在高于其熔融温度下烧结自立式 SSG 样本（无容器）而不改变 SSG 样本尺寸。SSG 样品在烧结期间不流动。

[0016] 本发明的方法还可用于减少低分子量 PTFE 的热致变色，所述低分子量的 PTFE 常常已知为 PTFE 超细粉，以与上述 PTFE 相区分。PTFE 超细粉的分子量相对于 PTFE 较低，即分子量 (Mn) 一般在 10^4 至 10^5 的范围内。PTFE 超细粉的该低分子量的结果在于其在熔融态下具有流动性，与不熔融流动的 PTFE 形成对比。PTFE 超细粉具有熔融流动性，其特征可在于根据 ASTM D 1238，在 372℃下使用 5kg 砝码对熔融聚合物测得至少 0.01g/10min，优选至少 0.1g/10min，还更优选至少 5g/10min，并且还更优选至少 10g/10min 的熔体流动速率 (MFR)。

[0017] 本发明尤其可用于减少另外为可熔融制备的可熔融加工的含氟聚合物的热致变色。可熔融加工的是指含氟聚合物可以熔融态加工，即使用常规加工设备如挤出机和注塑机由熔体制成成型制品如膜、纤维和管材。可熔融制备的是指所得的加工制品表现出足以用于它们指定用途的强度和韧性。该足够强度的特征可在于含氟聚合物自身表现出如美国专利号 5,703,185 中公开测得的至少 1000 个循环，优选至少 2000 个循环的 MIT 挠曲寿命。含氟聚合物的强度由它不是脆性的来表示。

[0018] 此类可熔融加工的含氟聚合物的例子包括均聚物如聚三氟氯乙烯和聚偏二氟乙烯 (PVDF)，或四氟乙烯 (TFE) 与至少一种可共聚氟化单体（共聚单体）的共聚物，所述可共聚氟化单体通常以足量存在于所述聚合物中，以将所述共聚物的熔点显著降低至 PTFE 熔点以下，例如降低至不超过 315℃的熔融温度。

[0019] 可熔融加工的 TFE 共聚物通常将一定量的共聚单体掺入到所述共聚物中，以提供具有 0.1 至 200g/10min 熔体流动速率 (MFR) 的共聚物，所述熔体流动速率根据 ASTM D-1238，在熔融聚合物上使用 5kg 砝码以及对于具体共聚物而言标准的熔融温度测得。MFR 优选将在 1 至 100g/10min，最优选约 1 至约 50g/10min 的范围内。另外的可熔融加工的含氟聚合物是乙烯 (E) 或丙烯 (P) 与 TFE 或 CTFE 的共聚物，特别是 ETFE 和 ECTFE。

[0020] 优选可用于本发明实施中的可熔融加工的共聚物包含至少 40-99 摩尔%的四氟乙烯单元和 1-60 摩尔%的至少一种其它单体。其它可熔融加工成形的共聚物是包含 60-99

摩尔％的 PTFE 单元和 1-40 摩尔％的至少一种其它单体的那些。与 TFE 形成全氟聚合物的优选共聚单体是全氟单体，优选具有 3 至 8 个碳原子的全氟烯烃，如六氟丙烯 (HFP) 和 / 或全氟（烷基乙烯基醚）(PAVE)，其中直链或支链烷基包含 1 至 5 个碳原子。优选的 PAVE 单体为其中烷基包含 1、2、3 或 4 个碳原子的那些，并且共聚物可使用多个 PAVE 单体制成。优选的 TFE 共聚物包括 FEP(TFE/HFP 共聚物）、PFA(TFE/PAVE 共聚物）、其中 PAVE 为 PEVE 和 / 或 PPVE 的 TFE/HFP/PAVE、MFA(TFE/PMVE/PAVE，其中 PAVE 的烷基具有至少两个碳原子）以及 THV(TFE/HFP/VF_2)。

[0021] 所有这些可熔融加工的含氟聚合物可以可熔融加工成形的 TFE 共聚物的如上所述 MFR 为特征，即为测定 PFA 和 FEP 的 MFR，根据 ASTM 1238 方法，采用具体聚合物的标准条件，包括塑度计中熔融聚合物上的 5kg 砝码。

[0022] 还可用的聚合物是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的成膜聚合物，和偏二氟乙烯以及聚氟乙烯 (PVF) 的共聚物，以及氟乙烯的共聚物。

[0023] 本发明也可用于当减少碳氟化合物弹性体（含氟弹性体）的热致变色时。这些弹性体通常具有低于 25℃的玻璃化转变温度，并且在室温下几乎不表现出或不表现出结晶度，并且几乎没有或无熔融温度。由本发明方法制得的含氟弹性体通常是包含基于所述含氟弹性体的总重量计 25 至 75 重量％的第一氟化单体共聚单元的共聚物，所述第一氟化单体共聚单元可为偏二氟乙烯 (VF_2) 或四氟乙烯 (TFE)。含氟弹性体中的其余单元由一种或多种不同于所述第一单体的其它共聚单体构成，所述共聚单体选自氟化单体、烯烃、以及它们的混合物。含氟弹性体也可任选地包含一种或多种固化位点单体单元。如果存在的话，基于所述氟烃弹性体的总重量计，共聚固化点单体的含量通常为 0.05 至 7 重量％。适宜固化位点单体的例子包括 :i) 包含溴 -、碘 -、或氯 - 的氟化烯烃或氟化乙烯基醚 ;ii) 含腈基的氟化烯烃或氟化乙烯基醚 ;iii) 全氟 (2- 苯氧基丙基乙烯基醚）;和 iv) 非共轭双烯。

[0024] 优选的 TFE 基含氟弹性体共聚物包括 TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、TFE/P 和 TFE/P/VF_2。优选的 VF_2 基氟烃弹性体共聚物包括 VF_2/HFP、VF_2/HFP/TFE、和 VF_2/PMVE/TFE。这些弹性体共聚物中的任何一种还可包含固化点单体单元。

[0025] 烃表面活性剂

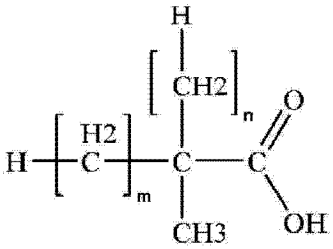
[0026] 在本发明的一个实施例中，用于形成含氟聚合物树脂的水性含氟聚合物分散体介质包含当所述含氟聚合物树脂被分离并且加热时，导致树脂中热致变色的烃表面活性剂。烃表面活性剂为具有疏水部分和亲水部分的化合物，所述亲水部分允许它在水性介质中分散并稳定疏水的含氟聚合物颗粒。烃表面活性剂优选为阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂具有带负电的亲水部分如羧酸盐、磺酸盐或硫酸盐，和作为疏水部分的长链烃部分如烷基。烃表面活性剂通常通过用朝向水相中颗粒和表面活性剂亲水部分的表面活性剂疏水部分覆盖颗粒，起到稳定聚合物颗粒作用。阴离子表面活性剂增加该稳定性因为它是带电的，并且在介于聚合物颗粒之间提供电荷排斥。表面活性剂通常显著降低包含表面活性剂的水性介质的表面张力。

[0027] 一种示例性阴离子烃表面活性剂为高度支化的 C10 叔羧酸，其以商品名 Versatic® 10 由 Resolution Performance Products 提供。

[0028]

Versatic® 10

新癸酸（n+m=7）



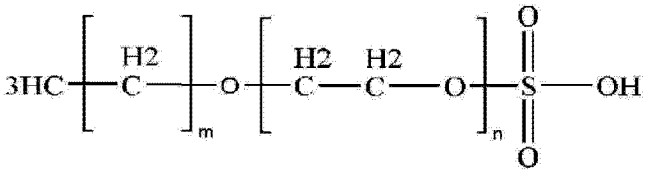
[0029] 另一种可用的阴离子烃表面活性剂为聚直链烷基醚磺酸钠，其以商品名 Avanel® S 系列由 BASF 提供。环氧乙烷链向所述表面活性剂提供了非离子特性，而磺酸根基团提供了一定的阴离子特性。

[0030]

Avanel®

S-70（n=7，m=11-14）

S-74（n=3，m=8）



[0031] 另一类烃表面活性剂是由式 R-L-M 表示的那些阴离子表面活性剂，其中 R 优选为包含 6 至 17 个碳原子的直链烷基，L 选自 $-ArSO_3^-$、$-SO_3^-$、$-SO_4^-$、$-PO_3^-$、$-PO_4^-$ 和 $-COO^-$，并且 M 为单价阳离子，优选 H^+、Na^+、K^+ 和 NH_4^+。$-ArSO_3^-$ 为芳基磺酸根。这些表面活性剂中优选的是由式 $CH_3-(CH_2)_n-L-M$ 表示的那些，其中 n 为 6 至 17 的整数，并且 L 选自 $-SO_4M$、$-PO_3M$、$-PO_4M$ 或 -COOM，并且 L 和 M 具有与上文相同的含义。尤其优选 R-L-M 表面活性剂，其中 R 基团为具有 12 至 16 个碳原子的烷基，并且其中 L 为硫酸根及其混合物。R-L-M 表面活性剂中尤其优选的是十二烷基硫酸钠 (SDS)。就商业用途而言，SDS（有时称为月桂基硫酸钠或 SLS）通常得自椰子油或棕榈仁油原料，并且主要包含十二烷基硫酸钠，但是可包含微量的其它具有不同 R 基团的 R-L-M 表面活性剂。如本申请中所用的“SDS”是指十二烷基硫酸钠或主要为包含具有不同的 R 基团的少量其它 R-L-M 表面活性剂的十二烷基硫酸钠的表面活性剂混合物。

[0032] 可用于本发明的另一个阴离子烃表面活性剂的例子是购自 Akzo Nobel Surface Chemistry LLC 的磺基琥珀酸酯表面活性剂 Lankropol® K8300。所述表面活性剂报导如下：

[0033] 丁二酸，磺基 -，4-(1- 甲基 -2-((1- 氧代 -9- 十八烯基）氨基）乙基）酯，二钠盐；CAS 号 :67815-88-7

[0034] 可用于本发明的另外的磺基琥珀酸酯烃表面活性剂为以商品名 Emulsogen® SB10 得自 Clariant 的磺基琥珀酸二异癸酯钠盐，和以商品名 Polirol® TR/LNA 得自 Cesapinia Chemicals 的磺基琥珀酸二异十三烷基酯钠盐。

[0035] 另一个优选类别的烃表面活性剂为非离子表面活性剂。非离子表面活性剂不包含带电基团，但是具有通常为长链烃的疏水部分。非离子表面活性剂的亲水部分通常包含水溶性官能团如来源于与环氧乙烷聚合反应的亚乙基醚链。在稳定环境下，表面活性剂通过用朝向水相中颗粒和表面活性剂亲水部分的表面活性剂疏水部分覆盖颗粒，来稳定聚合物颗粒。

[0036] 非离子烃表面活性剂包括聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、脱水山梨糖醇烷基酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯、甘油酯、它们的衍生物等。更具体地，聚氧乙烯烷基醚的例子是聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等；聚氧乙烯烷基苯基醚的例子是聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等；聚氧乙烯烷基酯的例子是聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯等；脱水山梨糖醇烷基酯的例子是聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯等；聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯的例子是聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯等；并且甘油酯的例子是单肉豆蔻酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯等。而且它们的衍生物的例子是聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。尤其优选聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯烷基酯。此类醚和酯的例子是HLB值为10至18的那些。更具体地是聚氧乙烯月桂基醚(EO:5至20，EO代表环氧乙烷单元)、聚乙二醇单硬脂酸酯(EO:10至55)和聚乙二醇单油酸酯(EO:6至10)。

[0037] 适宜的非离子烃表面活性剂包括辛基苯酚乙氧基化物，诸如由Dow Chemical Company提供的Triton® X系列：

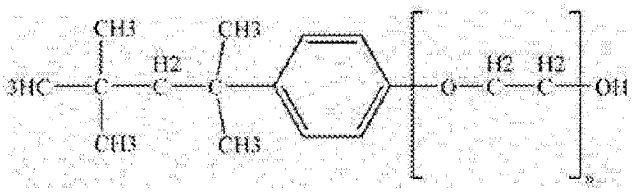
[0038]

Triton®

X15（n~1.5）

X45（n~4.5）

X100（n~10）



[0039] 优选的非离子烃表面活性剂是支链醇乙氧基化物，诸如由Dow Chemical Company提供的Tergitol® 15-S系列，以及支链仲醇乙氧基化物，诸如同样由Dow Chemical Company提供的Tergitol® TMN系列：

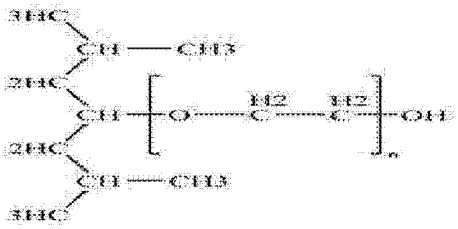
[0040]

Tergitol®

TMN-6（n~8）

TMN-10（n~11）

TMN-100（n~10）



[0041] 环氧乙烷/环氧丙烷共聚物如由Dow Chemical Company提供的Tergitol® L系列表面活性剂也可用作本发明中的非离子表面活性剂。

[0042] 另一类可用的适宜非离子烃表面活性剂是以商品名Pluronic® R系列由BASF提供的双官能嵌段共聚物，如：

[0043]

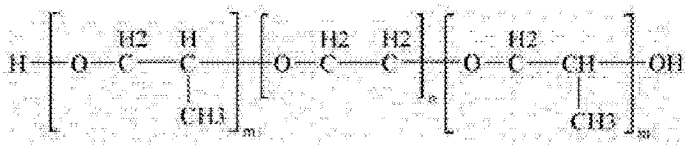
Pluronic® R

31R1（m~26，n~8）

17R2（m~14，n~9）

10R5（m~8，n~22）

25R4（m~22，n~23）



[0044] 另一类适宜的非离子烃表面活性剂是以 Iconol® TDA 系列由 BASF Corporation 提供的十三烷基醇烷氧基化物。

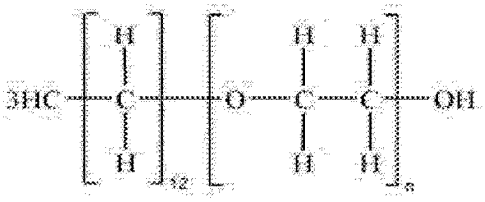
[0045]

Iconol®

TDA-6（n=6）

TDA-9（n=9）

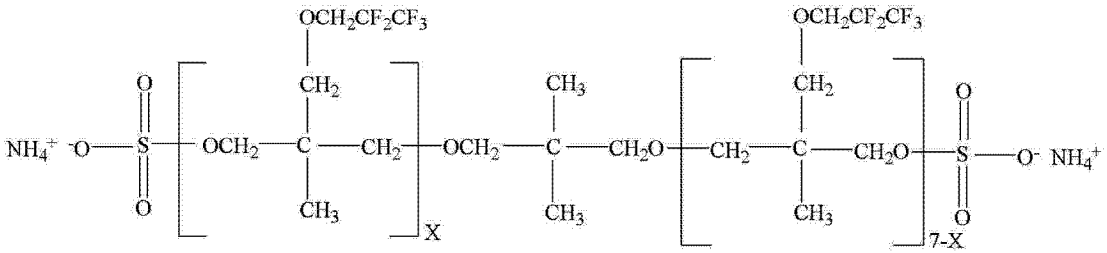
TDA-10（n=10）



[0046] 在一个优选的实施例中，烃表面活性剂的碳原子上所有的一价取代基为氢。烃表面活性剂优选基本上不含卤素取代基，诸如氟或氯。因此，表面活性剂的碳原子上的来自元素周期表的元素的一价取代基的至少 75%，优选至少 85%，还更优选至少 95%是氢。最优选地，碳原子上的元素周期表元素的一价取代基的 100%为氢。然而，在一个实施例中，多个碳原子可以微量包含卤素原子。

[0047] 可用于本发明中的其中碳原子上仅少量一价取代基为氟而不是氢的含烃表面活性剂的例子是下述购自 Omnova Solutions，Inc. 的 PolyFox® 表面活性剂。

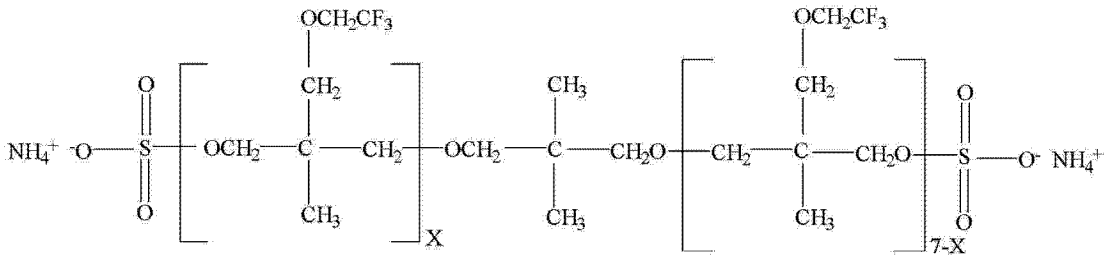
[0048]



PolyFox™ PF-156A

[0049] MW ～ 1900，X ＝ 1 至 7

[0050]



PolyFox™ PF-136A

[0051] MW ～ 1600，X ＝ 1 至 7

[0052] 聚合反应方法

[0053] 对于本发明的实践，含氟聚合物树脂通过使含氟单体聚合而制得。聚合可在加压的聚合反应器中适宜地进行，这产生水性含氟聚合物分散体。可使用分批或连续工艺，尽管分批工艺对于商业生产更通用。反应器优选配有用于水性介质的搅拌器和围绕反应器的夹套使得反应温度可通过受控的温度热交换介质的循环被便利地控制。水性介质优选为去离子且脱气的水。反应器的温度以及因此水性介质的温度将优选为约 25 至约 120℃。

[0054] 为了进行聚合，反应器通常用含氟单体加压以增加反应器内部压力从而操作压力大致在约 30 至约 1000psig(0.3 至 7.0MPa) 的范围内。然后可将自由基聚合反应引发剂的水溶液以足量泵送到反应器中，以致使聚合反应引发，即聚合反应开始。所用的聚合反应引发剂优选为水溶性自由基聚合反应引发剂。就 TFE 至 PTFE 的聚合而言，优选的引发剂为有机过酸，诸如二琥珀酸过氧化物 (DSP)，它需要大量，如至少约 200ppm，连同高度活性的引发剂，诸如无机过硫酸盐，诸如过硫酸铵，以较小量一起来致使引发。对于 TFE 共聚物，诸如 FEP 和 PFA，无机过硫酸盐诸如过硫酸铵是普遍使用的。当聚合反应进行时，所添加引起引发的引发剂可通过泵送另外的引发剂溶液至反应器中补充。

[0055] 对于制备改性的PTFE和TFE共聚物，相对非活性的含氟单体，诸如六氟丙烯 (HFP) 可在用更活性的 TFE 含氟单体加压反应器之前已经存在于反应器中。引发后，TFE 通常被进料至反应器中以将反应器的内部压力保持在操作压力下。如果需要可将另外的共聚单体，诸如 HFP 或全氟（烷基乙烯基醚）泵送到反应器中。通常搅拌水性介质以获得所需的聚合反应速率，并且均匀掺入共聚单体，如果存在的话。当分子量控制是所需的时候，可将链转移剂引入到反应器中。

[0056] 在本发明的一个实施例中，水性含氟聚合物分散体在烃表面活性剂的存在下聚合。烃表面活性剂优选存在于含氟聚合物分散体中，因为水性含氟聚合物分散体在烃表面活性剂的存在下聚合，即，烃表面活性剂被用作聚合反应期间的稳定表面活性剂。如果期望含氟表面活性剂，诸如氟代烷烃羧酸或盐或氟代醚羧酸或盐连同烃表面活性剂可被用作稳定表面活性剂，并且因此也可存在于所制备的水性含氟聚合物分散体中。对于本发明的实践优选地，含氟聚合物分散体优选不含含卤素的表面活性剂，诸如含氟表面活性剂，即包含小于约 300ppm，并且更优选小于约 100ppm，并且最优选小于 50ppm 的含卤素的表面活性剂。

[0057] 在使用烃表面活性剂作为稳定表面活性剂的聚合方法中，稳定表面活性剂的加入优选延迟直至引发已经发生以后。延迟量将取决于所用的表面活性剂和所聚合的含氟单体。此外，对于烃表面活性剂优选当聚合反应进行时被进料至反应器中，即定量的。基于含氟聚合物固体，存在于所产生的水性含氟聚合物分散体中的烃表面活性剂的量优选为

10ppm 至约 50,000ppm，更优选约 50ppm 至约 10,000ppm，最优选约 100ppm 至约 5000ppm。

[0058] 如果需要，烃表面活性剂可在添加到聚合反应器之前、期间或之后被钝化。钝化是指降低含烃表面活性剂的调聚性能。钝化可通过将所述含烃的表面活性剂与氧化剂，优选过氧化氢或聚合引发剂反应来进行。优选地，含烃表面活性剂的钝化在钝化辅助剂，优选金属离子形式的金属，最优选亚铁离子或亚铜离子的存在下进行。

[0059] 在聚合完成后（在间歇方法中通常若干小时），当已达到所需量的分散含氟聚合物或固含量时，停止进料，排空反应器，并且将反应器中的含氟聚合物颗粒原生分散体转移到冷却或保温容器中。

[0060] 如此聚合产生的水性含氟聚合物分散体的固含量可在约 10 重量％至最多约 65 重量％，但通常约 20 重量％至 45 重量％的范围内。在水性含氟聚合物分散体中含氟聚合物颗粒的粒度 (Dv(50)) 可在 10nm 至 400nm，优选 Dv(50) 约 100 至约 400nm 的范围内。

[0061] 分离含氟聚合物包括从水性含氟聚合物分散体中分离湿含氟聚合物树脂。从水性含氟聚合物分散体中分离湿含氟聚合物树脂可通过多种技术来实现，包括但不限于胶凝作用、凝结作用、冻融和溶剂辅助粒化 (SAP)。当分离湿含氟聚合物树脂通过凝结作用进行时，如此聚合的分散体可首先由其如此聚合的浓缩物种被稀释。然后适宜地使用搅拌以向分散体赋予足够的剪切从而导致凝聚，并因此产生不分散的含氟聚合物。如果需要，诸如碳酸铵的盐可被添加到分散体以协助凝聚。可以使用过滤来从湿含氟聚合物树脂中移除水性介质的至少一部分。分离可通过溶剂辅助粒化进行，如描述于美国专利号 4,675,380 中，其产生粒状的含氟聚合物颗粒。

[0062] 分离含氟聚合物通常包括干燥以移除保留在含氟聚合物树脂中的水性介质。在湿含氟聚合物树脂从分散体中分离以后，湿形式的含氟聚合物树脂可包括显著量的水性介质，例如最高 60 重量％。干燥移除基本上所有的水性介质以产生干燥形式的含氟聚合物树脂。如果需要，湿含氟聚合物树脂可被漂洗，并且可被挤压以降低水性介质含量从而减少干燥所需的能量和时间。

[0063] 对于可熔融加工的含氟聚合物，湿含氟聚合物树脂被干燥并且直接用于熔融加工操作或加工成方便的形式，诸如薄片或粒料用于后续的熔融加工操作。可制备某种等级的 PTFE 分散体以用于产生精细粉末。为此用途，将分散体凝结，除去水性介质，并且使 PTFE 干燥以产生精细粉末。对于细粉，在分离期间适宜地使用不负面地影响最终用于加工的 PTFE 的特性的条件。在搅拌期间分散体的剪切被适当地控制，并且在干燥期间，使用小于 200℃的远低于 PTFE 的烧结温度的温度。

[0064] 减少热致变色

[0065] 为了减少根据本发明的热致变色，使湿干燥形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。优选地，如由在 CIELAB 色标上 L* 的％变化测量，本发明的方法使热致变色至少约 10％。如在随后测试方法中详细讨论的，含氟聚合物树脂样品的 L* 的％变化使用由国际照明委员会 (CIE) 所指定的 CIELAB 色标测定。更优选地，如由 L* 的％变化所测量，所述方法使热致变色减少至少约 20％，还更优选至少约 30％，并且最优选至少约 50％。

[0066] 根据本发明一个优选的形式，氧化剂为氧源。如本申请中所用，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。根据本发明，所用氧源优选选自空气、富氧气体和含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气

的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0067] 另一种优选的氧化剂为氟。

[0068] 将含氟聚合物树脂暴露于氧化剂可通过多种技术来实现。一个优选的实施例包括使含氟聚合物树脂暴露于氟。暴露于氟可用多种生成氟基的化合物进行，但优选含氟聚合物树脂的暴露通过将含氟聚合物树脂与氟气接触进行。由于与氟的反应是非常放热的，优选的是用惰性气体，诸如氮稀释氟。在氟 / 惰性气体混合物中氟的含量可为 1 至 100 体积％，但优选约 5 至约 25 体积％，因为用纯氟操作更具危害性。对于其中热致变色严重的含氟聚合物树脂，氟 / 惰性气体混合物应充分地稀释从而不过热含氟聚合物以及伴随的着火风险。

[0069] 在暴露于氟期间加热含氟聚合物树脂增加反应速率。由于减少热致变色的氟的反应是非常放热的，一些或所有所需的加热可由与氟的反应提供。该预处理可随着含氟聚合物树脂被加热至超过含氟聚合物树脂熔点的温度，或在低于含氟聚合物树脂熔点的温度下进行。

[0070] 对于在低于熔点下进行的方法，含氟聚合物树脂暴露于氟优选随着含氟聚合物树脂被加热至约 20℃至约 250℃的温度进行。在一个实施例中，所用的温度为约 150℃至约 250℃。在另一个实施例中，温度为约 20℃至约 100℃。对于为非可熔融加工的 PTFE 含氟聚合物树脂（包括改性的 PTFE 树脂），即 PTFE 细粉，希望在低于 PTFE 树脂的熔点下实施方法以避免树脂的烧结和熔合。优选地，将 PTFE 细粉树脂加热至小于约 200℃的温度从而避免负面地影响 PTFE 树脂的最终使用特性。在一个优选的实施例中，温度为约 20℃至约 100℃。

[0071] 对于为可熔融加工的含氟聚合物，方法可随着含氟聚合物被加热至低于或超过含氟聚合物树脂的熔点进行。优选地，用于可熔融加工的树脂的方法随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔点进行。优选地，含氟聚合物树脂暴露于氟随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔融最高至约 400℃进行。

[0072] 对于随着含氟聚合物树脂被加热至低于熔点加工，含氟聚合物树脂优选以颗粒形式被处理以提供期望的反应速率，诸如粉末、薄片、粒料或小珠。对于在低于熔点下加工的合适的装置为用于在搅动、翻转、或液化含氟聚合物树脂用以均匀地将树脂暴露于氟的同时，包含含氟聚合物树脂用于暴露于氟或氟 / 惰性气体混合物的罐或容器。例如，双锥共混机可被用于该目的。可用于移除可熔融加工的含氟聚合物中不稳定端基的设备和方法，例如公开于 Morgan 等人的 US 4,626,587 和 Imbalzano 等人的 US 4,743,658 中的那些可被用来在低于其熔点的温度下将含氟聚合物树脂暴露于氟。一般来讲，比通常所需用于移除不稳定端基更多的氟对减少热致变色至期望的水平是必要的，例如可需要至少 2 倍移除不稳定端基所需的量。所需的氟的量将依赖于变色程度，但通常期望使用化学计量过量的氟。

[0073] 为了加工被加热至超过熔点的含氟聚合物树脂，暴露于氟可通过多种方法来实现，具有反应性挤出为优选用于该预处理实施的方法。在反应性挤出中，暴露于氟执行的同时，熔融聚合物在熔融挤出机中被加工。当含氟聚合物薄片通过熔融挤塑加工成薄片或粒料时，制造方法中方便的一点为实施该预处理的方法。可使用各种类型的挤出机，诸如单螺

杆挤出机或多螺杆挤出机。还适宜地使用挤出机的组合。优选地，挤出机包括混合元件以提高介于气体和熔化的含氟聚合物树脂之间的质量传递。对于该预处理的实施，挤出机适宜地配有一个或多个端口用于进料氟或氟 / 惰性气体混合物以用于接触含氟聚合物。另外优选提供真空口用于去除挥发物。可用于稳定可熔融加工的含氟聚合物的设备和方法，例如，公开于 Chapman 等人的 US 6,838,545 实例 2 中的那些可被用来将含氟聚合物在超过其熔点的温度下暴露于氟。类似于在低于熔点下进行的方法，一般地，比通常所需用于移除不稳定端基更多的氟对减少热致变色至期望的水平是必要的，例如可需要至少 2 倍移除不稳定端基所需的量。所需的氟的量将依赖于变色程度，但通常期望使用化学计量过量的氟。在期望比挤出机所提供的暴露于氟更长停留时间的情况下，捏合机，诸如公开于 Hiraga 等人的 US 6,664,337 中的表面更新型捏合机可被用于进行该实施例的方法。

[0074] 另一个优选的实施例包括将含氟聚合物加热至约 160℃至约 400℃的温度，以及使受热的含氟聚合物树脂暴露于氧源。在该实施例中，加热所述含氟聚合物通过对流加热进行，诸如在烘箱中。优选地，在烘箱中所用的热传递气体为氧源或包括如在下文中将讨论的氧源。如果需要，热传递气体可被循环以改善热传递，并且热传递气体可包括水蒸汽以增加其湿度。

[0075] 该实施例有利地用于可熔融加工的含氟聚合物树脂。该方法可随着可熔融加工的含氟聚合物树脂被加热至低于或高于含氟聚合物树脂的熔点进行。优选地，用于可熔融加工的树脂的方法随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔点进行。

[0076] 该实施例还有利地用于非可熔融加工的 PTFE 含氟聚合物树脂（包括改性的 PTFE 树脂）。对于 PTFE 树脂优选的是在低于它们的熔点下加工。最优选地，将 PTFE 树脂加热至低于 200℃的温度。

[0077] 根据该实施例，含氟聚合物可为各种物理形式用于加工。对于在低于含氟聚合物树脂熔点下加工，含氟聚合物的物理形式将对实现在热致变色上期望的减少所需的时间上具有更大的影响。优选为了在低于熔点下加工，含氟聚合物树脂被加工成细分的形式以促进暴露在氧源中，诸如通过在熔融加工成薄片或粒料之前使用从含氟聚合物分离回收，也被称为薄片的粉末。对于在超过熔点加工，含氟聚合物树脂的物理形式通常不那么重要，因为当加热时，含氟聚合物树脂将熔化并且熔合。尽管薄片或粒料也可被用于超过熔点的加工，在熔融加工成薄片或粒料之前，适宜地使用从含氟聚合物的分离回收的粉末。含氟聚合物树脂可为湿形式或干燥形式。如果使用湿含氟聚合物树脂，当它被加热时，导致湿含氟聚合物树脂的干燥。

[0078] 对于该实施例，含氟聚合物树脂可被包含在合适的材料，诸如铝、不锈钢、或诸如以商标 Monel® 出售的高镍合金的开口容器中。优选地，使用具有浅深度的平底锅或托盘以促进暴露在氧气中以及得自氧源的氧气质量传递至含氟聚合物树脂中。

[0079] 可实施实施例使得含氟聚合物树脂在静态条件或动态条件下。如果含氟聚合物在超过熔点加工，所述方法优选以含氟聚合物树脂在静态条件下进行，如果在低于熔点下加工，优选以含氟聚合物树脂在动态条件下进行。“静态条件”是指含氟聚合物未经受搅拌，诸如通过搅动或摇动，尽管用于对流加热的热传递气体可如上文注释的那样流通。在静态条件下，可发生树脂的一些沉降，或者如果在超过熔点进行，可发生熔化的树脂在容器内的一些流动。“动态条件”是指方法在移动含氟聚合物树脂的同时进行，诸如通过搅动或摇动或

剧烈地使热传递气体穿过含氟聚合物树脂，这可另外使含氟聚合物树脂移动。热传递和质量传递可通过使用动态条件促进，这可通过例如流化床反应器或通过另外流动的气体穿过聚合物床提供。

[0080] 如用于该实施例，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。氧源优选为热传递气体或为热传递气体的组分。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。例如，当氧源为空气时，热空气箱可被用于进行所述方法。氧气或臭氧可被供应至热空气箱以提供富氧气体，即分别为富氧空气或含臭氧气体，即富臭氧空气。

[0081] 进行该实施例必要的时间将随着多种因素变化，所述因素包括所用的温度，所用的氧源、热传递气体的循环速度和含氟聚合物树脂的物理形式。一般来讲，对于在低于含氟聚合物熔点进行的方法的处理时间显著地比对于在超过熔点进行的方法的那些更长。例如，含氟聚合物树脂使用空气作为氧源在低于熔点下处理可需要加工达约 1 至 25 天以实现期望的颜色减少。对于使用空气作为氧源在超过熔点进行的方法的时间大致可在约 15 分钟至约 10 小时变化。

[0082] 超过熔点处理的树脂通常导致形成含氟聚合物树脂的固体块，所述固体块可被短切成适宜尺寸的片以进料于熔融挤出机用于后续的加工。

[0083] 另一个优选的实施例包括熔融挤出含氟聚合物树脂以产生熔化的含氟聚合物树脂，以及在熔融挤出期间将熔化的含氟聚合物树脂暴露于氧源。如用于该实施例的“熔融挤出”是指熔化含氟聚合物树脂，并使熔化的含氟聚合物树脂经受含氟聚合物树脂的混合。优选地，熔融挤出提供足够的剪切以提供氧源有效地暴露于熔化的含氟聚合物树脂。为了对该实施例进行熔融挤塑，可使用各种设备。优选地，熔化的含氟聚合物树脂在熔融挤出机中加工。分离后的含氟聚合物薄片通常通过熔融挤塑被加工成薄片或粒料，并且在实施该实施例的方法的制造过程中这是方便的要点。可使用各种类型的挤出机，诸如单螺杆或多螺杆挤出机。还适宜地使用挤出机的组合。优选地，熔融挤出机提供高剪切区域，诸如通过包括捏合块区域，或混合元件以向熔化的含氟聚合物树脂赋予高剪切。在期望比挤出机所能提供的更长停留时间的情况下，捏合机，诸如公开于 Hiraga 等人的 US 6,664,337 中的表面更新型捏合机可被用于进行该实施例。

[0084] 对于该实施例的方法的实施，挤出机或捏合机被适宜地配有一个或多个端口用于注入氧源以暴露于含氟聚合物。另外优选提供真空口用于去除挥发物。可用于稳定可熔融加工的含氟聚合物的设备和方法，例如描述于 Chapman 等人的 US 6,838,545 中的那些，可被用于进行该实施例的方法。

[0085] 如用于该实施例，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0086] 在该实施例的实施中，氧源可被注入至熔融挤出设备的适当端口，并且熔化的含氟聚合物树脂因此暴露于氧源。熔融聚合物暴露于氧源的位置可被称为反应区。在优选的用于该实施例的实施的具有由捏合块或混合元件提供的至少一个高剪切区域的熔融挤出机中，熔化的含氟聚合物树脂在高剪切区域被暴露于氧源，即反应区为高剪切区域。优选地，该实施例的方法在多个阶段中进行，即，挤出机具有多于一个反应区用于将熔化的含氟聚合物暴露于氧源。所需的氧源的量将随着由含氟聚合物树脂表现出的热致变色的程度变化。通常希望使用化学计量过量的氧源。

[0087] 另一个优选的实施例包括在干燥期间使湿含氟聚合物树脂暴露于氧源。用于该实施例的湿含氟聚合物树脂优选为与分散体分开的未分散的含氟聚合物。已知用于干燥含氟聚合物树脂的任何各种设备可被用于该实施例。在此类设备中，受热的干燥空气，通常空气被用作热传递介质以加热含氟聚合物树脂并且从而在干燥期间带走水蒸汽以及从含氟聚合物树脂移除化学品。优选根据该实施例，所用的干燥空气为氧源或包括如下讨论的氧源。

[0088] 可进行该实施例的方法使得含氟聚合物树脂在静态条件或动态条件下干燥。“静态条件”是指在干燥期间含氟聚合物未经受搅拌，诸如通过搅动或摇动，尽管在设备中干燥，诸如在烘箱中盘式干燥，由于对流导致干燥空气流通。“动态条件”是指方法在移动含氟聚合物树脂的同时进行，诸如通过搅动或摇动或剧烈地使热干燥气体穿过含氟聚合物树脂，这可另外使含氟聚合物树脂移动。热传递和质量传递可通过使用动态条件促进，例如使干燥气体流动穿过聚合物床。优选地，该实施例的方法在动态条件下进行。用于在动态条件下干燥的优选的设备和方法条件由Egres，Jr. 等人在US 5,391,709中公开，其中湿含氟聚合物树脂作为在织物上的薄床沉积，并且通过将加热的空气穿过所述床干燥，优选从顶部至底部。

[0089] 如用于该实施例，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约10ppm臭氧。

[0090] 用于该实施例实施的一种优选的氧源为含臭氧气体，优选富臭氧空气。富臭氧空气作为干燥气体可通过使用臭氧发生器提供，当其被供应给所用的干燥装置时，所述臭氧发生器将臭氧提供到干燥空气中。另一种优选的氧源为富氧气体，优选富氧空气。当其被供应给所用的干燥装置时，富氧空气作为干燥气体可通过将氧气提供到干燥空气中提供。富氧空气还可通过半渗透的聚合物膜分离系统提供。

[0091] 在干燥期间干燥气体的温度可在约100℃至约300℃的范围内。较高温度的干燥气体缩短干燥时间并有利于减少热致变色。然而，干燥气体的温度不应导致含氟聚合物树脂的温度达到或超过将致使含氟聚合物熔合的熔点。对于可熔融加工的含氟聚合物，优选的干燥气体温度为低于含氟聚合物的熔点160℃至约10℃。PTFE树脂的最终用途特性可被远低于其熔点的温度负面地影响。优选地，PTFE树脂使用干燥气体在约100℃至约200℃，更优选约150℃至约180℃的温度下干燥。

[0092] 进行该实施例方法所必要的时间将根据包括正被干燥的湿含氟聚合物树脂的厚度、所用的温度、所用的氧源和干燥气体的流通速率的因素而改变。当含臭氧气体用作氧源

时，热致变色的减少可在标准的干燥时间内实现，优选在约 15 分钟至 10 小时的范围内。如果需要，实施例可在含氟聚合物树脂干燥后继续，为的是减少热致变色。

[0093] 在本发明的实施中，如果需要减少含氟聚合物树脂的热致变色可使用多于一种的实施例，如果需要，并且此类实施例可在湿或者干燥含氟聚合物树脂或两者上执行。

[0094] 根据本发明，预处理水性含氟聚合物分散体和 / 或湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂，优选通过使水性含氟聚合物分散体和 / 或湿形式或干燥形式的含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。如本申请中所用，术语“和 / 或”当用于两种或更多种项目的列表时，是指可单独使用任何所列项目中的至少一个，或可使用两种或更多种所列项目的任何组合。因此，对于本发明，水性含氟聚合物分散体、含氟聚合物树脂两者之一，或水性含氟聚合物分散体和含氟聚合物树脂两者可被预处理。

[0095] 在使用预处理的本发明的实施中，预处理可能或者可能没有导致如由 L*% 变化测量的热致变色的减少，如果单独使用而不是随后使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂。此外，可能的是通过单独预处理而不随后使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂，含氟聚合物树脂的热致变色可能增加，即，变色恶化。然而，根据本发明的预处理与使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂的累加效应可提供超过仅使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂所提供的热致变色的减少的改善。通过预处理与使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂所提供的由在 CIELAB 色标上的 L* 的 % 变化测量的热致变色的减少比仅在相同条件下使含氟聚合物树脂暴露于氧化剂所提供的在 CIELAB 色标上的 L* 的 % 变化大优选至少约 10%，更优选大至少约 20%，还更优选大至少约 30%，最优选大至少约 50%。

[0096] 水性含氟聚合物分散体的预处理可通过多种技术来实现。一个优选的预处理包括在氧源的存在下使水性含氟聚合物分散体暴露于紫外线。对于该预处理的实施，优选首先用水将水性含氟聚合物分散体的浓度稀释至低于如此聚合的水性含氟聚合物分散体浓度，因为根据所用的设备，稀释的分散体暴露于紫外线可更有效地减少变色。优选的浓度为约 2 重量 % 至约 30 重量 %，更优选约重量 2% 至约 20 重量 %。

[0097] 紫外线具有约 10nm 至约 400nm 的波长范围，并且已被描述具有谱带包括：UVA(315nm 至 400nm)、UVB(280nm 至 315nm) 和 UVC(100nm 至 280nm)。优选地，所用紫外线具有 UVC 波段的波长。

[0098] 可使用多种类型紫外线灯中的任何一种作为紫外光源。例如，出售用于控制池塘中藻类和细菌生长目的的沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置是可商购获得的，可用于该预处理的实施。这些装置包括外壳内的低压汞蒸气 UVC 灯，所述外壳用于循环水。所述灯被石英管保护，使得水可在外壳内循环，以暴露于紫外线。此类沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置例如以商品名 Pondmaster 由 Danner Manufacturing, Inc.(Islandia, NY) 出售。对于连续处理方法，可使分散体循环通过此类装置以使分散体暴露于紫外线。可采用单程或多程处理。

[0099] 也可在适于暴露于紫外线的容器中，在氧源存在下以间歇操作加工所述分散体。在该预处理中，希望适当保护的紫外线灯浸没于所述分散体中。例如，通常用于水性含氟聚合物分散体凝聚生成含氟聚合物树脂的容器可通过将紫外线灯浸没在保留于该容器内的分散体中，用于实施该预处理的方法。如果需要，可循环或搅拌所述分散体以有利于暴露于紫外线。当氧源为如下论述的气体时，可通过将氧源注入到分散体中实现或增强循

环。沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置中所用的此类具有保护性石英管的紫外线灯可在从它们外壳中取出后，用于浸没于分散体中。也可使用其它紫外线灯如中压汞蒸气灯，所述灯被适当保护以浸没于分散体中，如将灯包封在石英光阱中。也可使用硼硅酸盐玻璃光阱，然而由于它过滤 UVC 或 UVB 波段的紫外线，可能降低效率。适宜的中压汞蒸气灯由 Hanovia(Fairfield, New Jersey) 出售。

[0100] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。根据该预处理所用的氧源优选选自空气、富氧气体、含臭氧气体和过氧化氢。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0101] 对于该预处理的实施，一种优选的氧源为含臭氧气体。对于该预处理的实施，另一种优选的氧源为过氧化氢。为了在暴露于紫外线期间提供分散体中氧源的存在，可将空气、富氧气体或含臭氧气体连续或间歇注入到分散体中，优选化学计量过量，以在暴露于紫外线期间提供氧源。过氧化氢可被添加到分散体中，另外优选以化学计量过量的量添加过氧化氢溶液。基于分散体中含氟聚合物固体，过氧化氢的浓度优选约 0.1 重量％至约 10 重量％。

[0102] 紫外线与氧源在环境温度或中等温度下有效，因此该预处理的实施通常不需要高温。在该预处理优选的形式中，在约 5℃至约 70℃，优选约 15℃至约 70℃的温度下，在氧源的存在下进行使紫外线暴露于水性含氟聚合物分散体。

[0103] 用于进行该预处理的时间随着多种因素变化，所述因素包括所用紫外线的能量、氧源的类型、加工条件等。用于该预处理优选的时间为约 15 分钟至约 10 小时。

[0104] 另一个优选的预处理包括在氧源和光催化剂的存在下使水性含氟聚合物分散体暴露于具有 10nm 至 760nm 波长的光。对于该预处理的实施，优选首先用水将水性含氟聚合物分散体的浓度稀释至低于如此聚合的水性含氟聚合物分散体浓度，因为根据所用的设备，稀释的分散体暴露于光可更有效地减少变色。优选的浓度为约 2 重量％至约 30 重量％，更优选约重量 2％至约 20 重量％。

[0105] 根据该预处理所用的光具有约 10nm 至约 760nm 的波长范围。该波长范围包括具有约 10nm 至约 400nm 波长范围的紫外线。紫外线具有约 10nm 至约 400nm 的波长范围，并且已被描述具有谱带包括 :UVA(315nm 至 400nm)、UVB(280nm 至 315nm) 和 UVC(100nm 至 280nm)。根据该预处理所用的光还包括具有约 400nm 至约 760nm 波长范围的可见光。

[0106] 可使用多种类型灯中的任何一种作为光源。例如，出售用于控制池塘中藻类和细菌生长目的的沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置是可商购获得的，可用于该预处理的实施。这些装置包括外壳内的低压汞蒸气 UVC 灯，所述外壳用于循环水。所述灯被石英管保护，使得水可在外壳内循环，以暴露于紫外线。此类沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置例如以商品名 Pondmaster 由 Danner Manufacturing, Inc. (Islandia, NY) 出售。对于连续处理方法，可使分散体循环通过此类装置以使分散体暴露于光。可采用单程或多程处理。

[0107] 也可在适于暴露于光的容器中，在氧源和光催化剂存在下以间歇操作加工所述分散体。在该预处理中，希望适当保护的灯浸没于所述分散体中。例如，通常用于水性含氟聚

合物分散体凝聚生成含氟聚合物树脂的容器可通过将灯浸没在保留于该容器内的分散体中，用于实施该预处理的方法。如果需要，可循环或搅拌所述分散体以有利于暴露于光。当氧源为如下论述的气体时，可通过将氧源注入到分散体中实现或增强循环。沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置中所用的此类具有保护性石英管的紫外线灯可在从它们外壳中取出后，用于浸没于分散体中。也可使用其它紫外线灯如中压汞蒸气灯，所述灯被适当保护以浸没于分散体中，如将灯包封在石英光阱中。也可使用硼硅酸盐玻璃光阱，然而由于它过滤 UVC 或 UVB 波段的紫外线，可能降低效率。适宜的中压汞蒸气灯由 Hanovia(Fairfield, New Jersey) 出售。

[0108] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。根据本发明该预处理，所用的氧源优选选自空气、富氧气体、含臭氧气体和过氧化氢。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0109] 对于该预处理的实施，一种优选的氧源为含臭氧气体。对于该预处理的实施，另一种优选的氧源为过氧化氢。为了在暴露于光期间提供分散体中氧源的存在，可将空气、富氧气体或含臭氧气体连续或间歇注入到分散体中，优选化学计量过量，以在暴露于紫外线期间提供氧源。过氧化氢可被添加到分散体中，另外优选以化学计量过量的量添加过氧化氢溶液。基于分散体中含氟聚合物固体，过氧化氢的浓度优选约 0.1 重量％至约 10 重量％。

[0110] 在该预处理的实施中，可使用任何多种光催化剂。优选地，光催化剂为异质光催化剂。最优选地，异质光催化剂选自二氧化钛和氧化锌。例如，以商品名 Degussa P25 出售的，具有 21nm 的基本粒度，并且为 70％锐钛矿和 30％金红石二氧化钛的混合物的二氧化钛已被发现为有效的异质光催化剂。异质光催化剂可通过在暴露于光之前将其分散至分散体中使用。基于分散体中的含氟聚合物，优选的异质光催化剂的水平为约 1ppm 至约 100ppm。

[0111] 光与氧源和光催化剂在环境温度或中等温度下有效，因此该预处理的实施通常不需要高温。根据该预处理，在优选的方法中，在约 5℃至约 70℃，优选约 15℃至约 70℃的温度下，在氧源的存在下进行使紫外线暴露于水性含氟聚合物分散体。

[0112] 用于进行该预处理的时间将随着多种因素变化，所述因素包括所用紫外线的能量、氧源的类型、加工条件等。用于该预处理优选的时间为约 15 分钟至约 10 小时。

[0113] 另一个优选的预处理包括使水性含氟聚合物分散体暴露于过氧化氢中。对于该预处理的实施，水性含氟聚合物分散体优选首先用水稀释成浓度小于如此聚合的水性含氟聚合物分散体的浓度。优选的浓度为约 2 重量％至约 30 重量％，更优选约重量 2％至约 20 重量％。

[0114] 优选通过将过氧化氢以基于含氟聚合物固体重量计优选约 0.1 重量％至约 10 重量％的量加入到所述水性含氟聚合物分散体中，使水性含氟聚合物分散体暴露于过氧化氢。优选在约 10℃至约 70℃，优选约 25℃至约 60℃的温度下，进行使所述水性含氟聚合物分散体暴露于过氧化氢。水性含氟聚合物分散体的暴露所用的时间优选为约 1 小时至约 48 小时。

[0115] 对于该预处理的实施，还优选在使所述水性含氟聚合物分散体暴露于过氧化氢期

间，将空气、富氧气体或含臭氧气体注入到所述含氟聚合物分散体中。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约10ppm臭氧。可通过将气体注入到水性含氟聚合物分散体中，实现此类气体的引入。

[0116] 优选在Fe^{+2}、Cu^{+1}、或Mn^{+2}离子存在下，进行使水性含氟聚合物分散体暴露于过氧化氢。优选地，Fe^{+2}、Cu^{+1}、或Mn^{+2}离子的量基于所述分散体中含氟聚合物固体计为约0.1ppm至约100ppm。

[0117] 虽然所述方法可以连续方法进行，但是优选间歇方法，因为间歇方法有利于控制过氧化氢与水性含氟聚合物分散体的接触时间，以获得所期望的热致变色的减少。间歇方法可在任何适当结构材料的适宜的罐或容器中进行，并且如果需要，具有加热能力以在处理期间加热分散体。例如，间歇方法可在通常用于水性含氟聚合物分散体的凝聚作用的容器中进行，其通常引入可在处理期间用于搅拌分散体的叶轮。也可使用空气、富氧气体或含臭氧气体的注入以向分散体赋予搅拌。

[0118] 另一个优选的预处理包括使水性含氟聚合物分散体暴露于选自次氯酸盐和亚硝酸盐的氧化剂。对于该预处理的实施，水性含氟聚合物分散体优选首先用水稀释成浓度小于如此聚合的水性含氟聚合物分散体的浓度。优选的浓度为约2重量％至约30重量％，更优选约重量2％至约20重量％。

[0119] 使水性含氟聚合物分散体暴露于选自次氯酸盐和亚硝酸盐的氧化剂优选通过向水性含氟聚合物分散体中加入氧化剂进行，基于含氟聚合物固体的重量，优选为约0.05重量％至约5重量％的量。用于加入至分散体中的优选的次氯酸盐为次氯酸钠或次氯酸钾。基于含氟聚合物固体的重量，次氯酸钠或次氯酸钾优选以约0.05重量％至约5重量％的量使用。前提条件是，分散体的水性介质足够碱性，诸如通过包含氢氧化钠，次氯酸盐也可通过注入氯气至分散体中原位生成。用于添加至分散体的优选的亚硝酸盐为亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝酸铵。基于含氟聚合物固体的重量，亚硝酸钠、亚硝酸钾和亚硝酸铵优选以约0.5重量％至约5重量％的量使用。

[0120] 优选地，使水性含氟聚合物分散体暴露于氧化剂在约10℃至约70℃的温度下进行。暴露于水性含氟聚合物分散体的时间优选为约5分钟至约3小时。

[0121] 对于该预处理的实施，还优选在所述水性含氟聚合物分散体暴露于氧化剂期间，将空气、富氧气体或含臭氧气体引入到所述含氟聚合物分散体中。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约10ppm臭氧。可通过将此类气体注入到水性含氟聚合物分散体中，来实现此类气体的引入。

[0122] 虽然所述预处理可以连续方法进行，但是优选间歇方法，因为间歇方法有利于控制次氯酸盐或亚硝酸盐暴露于水性含氟聚合物分散体的时间，以获得所期望的热致变色的减少。间歇方法可在任何适当结构材料的适宜的罐或容器中进行，并且如果需要，具有加热能力以在处理期间加热分散体。例如，间歇方法可在通常用于水性含氟聚合物分散体的凝聚作用的容器中进行，其通常引入可在处理期间用于搅拌分散体的叶轮。也可使用空气、富

氧气体或含臭氧气体的注入以向分散体赋予搅拌。

[0123] 另一个优选的预处理包括将水性含氟聚合物分散体的水性介质的 pH 调节至大于约 8.5，并且使水性含氟聚合物分散体暴露于氧源。对于该预处理的实施，水性含氟聚合物分散体优选首先用水稀释成浓度小于如此聚合的水性含氟聚合物分散体的浓度。优选的浓度为约 2 重量％至约 30 重量％，更优选约重量 2％至约 20 重量％。

[0124] 将水性含氟聚合物分散体的 pH 优选调节至约 8.5 至约 11。更优选地，可将水性含氟聚合物分散体的水性介质的 pH 调节至约 9.5 至约 10。

[0125] 对于该预处理的实施，pH 可通过加入碱进行调节，所述碱足够强效以将水性含氟聚合物分散体的 pH 调节至期望的水平，并且所述碱另外与分散体的加工以及所产生的含氟聚合物树脂最终使用性能相容。优选的碱为碱金属氢氧化物，诸如氢氧化钠或氢氧化钾。也可使用氢氧化铵。

[0126] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。根据该预处理所用的氧源优选选自空气、富氧气体、含臭氧气体和过氧化氢。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0127] 对于该预处理的实施，一种优选的氧源为含臭氧气体。对于该预处理的实施，另一种优选的氧源为过氧化氢。为了提供分散体暴露于氧源，空气、富氧气体或含臭氧气体可被连续不断地或间歇地注入到分散体中，优选以化学计量过量的量。过氧化氢可被添加到分散体中，另外优选以化学计量过量的量添加过氧化氢溶液。基于分散体中含氟聚合物固体，过氧化氢的浓度优选约 0.1 重量％至约 10 重量％。

[0128] 优选地，使水性含氟聚合物分散体暴露于氧源在约 10℃至约 95℃，更优选约 20℃至约 80℃，最优选约 25℃至约 70℃的温度下进行。水性含氟聚合物分散体暴露于氧源中所用的时间优选为约 5 分钟至约 24 小时。

[0129] 虽然所述方法可以连续方法进行，但是优选间歇方法，因为间歇方法有利于控制过氧化氢与水性含氟聚合物分散体的接触时间，以获得所期望的热致变色的减少。间歇方法可在任何适当结构材料的适宜的罐或容器中进行，并且如果需要，具有加热能力以在处理期间加热分散体。例如，间歇方法可在通常用于水性含氟聚合物分散体的凝聚作用的容器中进行，其通常引入可在处理期间用于搅拌分散体的叶轮。也可使用空气、富氧气体或含臭氧气体的注入以向分散体赋予搅拌。

[0130] 另一个优选的预处理包括使含氟聚合物树脂暴露于氟。暴露于氟可用多种生成氟基的化合物进行，但优选含氟聚合物树脂的暴露通过将含氟聚合物树脂与氟气接触进行。由于与氟的反应是非常放热的，优选的是用惰性气体，诸如氮稀释氟。在氟 / 惰性气体混合物中氟的含量可为 1 至 100 体积％，但优选约 5 至约 25 体积％，因为用纯氟操作更具危害性。对于其中热致变色严重的含氟聚合物树脂，氟 / 惰性气体混合物应充分地稀释从而不过热含氟聚合物以及伴随的着火风险。

[0131] 在暴露于氟期间加热含氟聚合物树脂增加反应速率。由于减少热致变色的氟的反应是非常放热的，一些或所有所需的加热可由与氟的反应提供。该预处理可随着含氟聚合

物树脂被加热至超过含氟聚合物树脂熔点的温度，或在低于含氟聚合物树脂熔点的温度下进行。

[0132] 对于在低于熔点下进行的方法，含氟聚合物树脂暴露于氟优选随着含氟聚合物树脂被加热至约 20℃至约 250℃的温度进行。在一个实施例中，所用的温度为约 150℃至约 250℃。在另一个实施例中，温度为约 20℃至约 100℃。对于为非可熔融加工的 PTFE 含氟聚合物树脂（包括改性的 PTFE 树脂），即 PTFE 细粉，希望在低于 PTFE 树脂的熔点下实施方法以避免树脂的烧结和熔合。优选地，将 PTFE 细粉树脂加热至小于约 200℃的温度从而避免负面地影响 PTFE 树脂的最终使用特性。在一个优选的实施例中，温度为约 20℃至约 100℃。

[0133] 对于为可熔融加工的含氟聚合物，方法可随着含氟聚合物被加热至低于或超过含氟聚合物树脂的熔点进行。优选地，用于可熔融加工的树脂的方法随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔点进行。优选地，使含氟聚合物树脂暴露于氟随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔融最高至约 400℃下进行。

[0134] 对于随着含氟聚合物树脂被加热至低于熔点加工，含氟聚合物树脂优选以颗粒形式被处理以提供期望的反应速率，诸如粉末、薄片、粒料或小珠。对于在低于熔点下加工的合适的装置为用于在搅动、翻转、或液化含氟聚合物树脂用以均匀地将树脂暴露于氟的同时，包含含氟聚合物树脂用于暴露于氟或氟 / 惰性气体混合物的罐或容器。例如，双锥共混机可被用于该目的。可用于移除可熔融加工的含氟聚合物中不稳定端基的设备和方法，例如公开于 Morgan 等人的 US 4,626,587 和 Imbalzano 等人的 US 4,743,658 中的那些可被用来在低于其熔点的温度下将含氟聚合物树脂暴露于氟。一般来讲，比通常所需用于移除不稳定端基更多的氟对减少热致变色至期望的水平是必要的，例如可需要至少 2 倍移除不稳定端基所需的量。所需的氟的量将依赖于变色程度，但通常期望使用化学计量过量的氟。

[0135] 为了加工被加热至超过熔点的含氟聚合物树脂，暴露于氟可通过多种方法来实现，具有反应性挤出为优选用于该预处理实施的方法。在反应性挤出中，暴露于氟执行的同时，熔融聚合物在熔融挤出机中被加工。当含氟聚合物薄片通过熔融挤塑加工成薄片或粒料时，制造方法中方便的一点为实施该预处理的方法。可使用各种类型的挤出机，诸如单螺杆挤出机或多螺杆挤出机。还适宜地使用挤出机的组合。优选地，挤出机包括混合元件以提高介于气体和熔化的含氟聚合物树脂之间的质量传递。对于该预处理的实施，挤出机适宜地配有一个或多个端口用于进料氟或氟 / 惰性气体混合物以用于接触含氟聚合物。另外优选提供真空口用于去除挥发物。可用于稳定可熔融加工的含氟聚合物的设备和方法，例如，公开于 Chapman 等人的 US 6,838,545 实例 2 中的那些可被用来将含氟聚合物在超过其熔点的温度下暴露于氟。类似于在低于熔点下进行的方法，一般地，比通常所需用于移除不稳定端基更多的氟对减少热致变色至期望的水平是必要的，例如可需要至少 2 倍移除不稳定端基所需的量。所需的氟的量将依赖于变色程度，但通常期望使用化学计量过量的氟。在期望比挤出机所提供的暴露于氟更长停留时间的情况下，捏合机，诸如公开于 Hiraga 等人的 US 6,664,337 中的表面更新型捏合机可被用于进行该预处理的方法。

[0136] 另一个优选的预处理包括加热含氟聚合物至约 160℃至约 400℃的温度，并且将受热的含氟聚合物树脂暴露于氧源。在该预处理的一个实施例中，加热所述含氟聚合物通过对流加热进行，诸如在烘箱中。优选地，在烘箱中所用的热传递气体为氧源或包括如在下

文中将讨论的氧源。如果需要，热传递气体可被循环以改善热传递，并且热传递气体可包括水蒸汽以增加其湿度。

[0137] 该预处理有利地用于可熔融加工的含氟聚合物树脂。该方法可随着可熔融加工的含氟聚合物树脂被加热至低于或高于含氟聚合物树脂的熔点进行。优选地，用于可熔融加工的树脂的方法随着含氟聚合物树脂被加热至超过其熔点进行。

[0138] 该预处理还有利地用于为非可熔融加工的 PTFE 含氟聚合物树脂（包括改性的 PTFE 树脂）。对于 PTFE 树脂优选的是在低于它们的熔点下加工。最优选地，PTFE 树脂被加热至低于 200℃的温度。

[0139] 根据该预处理，含氟聚合物可为各种物理形式用于加工。对于在低于含氟聚合物树脂熔点下加工，含氟聚合物的物理形式将对实现在热致变色上期望的减少所需的时间上具有更大的影响。优选为了在低于熔点下加工，含氟聚合物树脂被加工成细分的形式以促进暴露在氧源中，诸如通过在熔融加工成薄片或粒料之前使用从含氟聚合物分离回收，也被称为薄片的粉末。对于在超过熔点加工，含氟聚合物树脂的物理形式通常不那么重要，因为当加热时，含氟聚合物树脂将熔化并且熔合。尽管薄片或粒料也可被用于超过熔点的加工，在熔融加工成薄片或粒料之前，适宜地使用从含氟聚合物的分离回收的粉末。含氟聚合物树脂可为湿形式或干燥形式。如果使用湿含氟聚合物树脂，当它被加热时，导致湿含氟聚合物树脂的干燥。

[0140] 对于该预处理，含氟聚合物树脂可被包含在合适的材料，诸如铝、不锈钢、或诸如以商标 Monel® 出售的高镍合金的开口容器中。优选地，使用具有浅深度的平底锅或托盘以促进暴露在氧气中以及得自氧源的氧气质量传递至含氟聚合物树脂中。

[0141] 可进行预处理使得含氟聚合物树脂在静态条件或动态条件下。如果含氟聚合物在超过熔点加工，所述方法优选以含氟聚合物树脂在静态条件下进行，如果在低于熔点下加工，优选以含氟聚合物树脂在动态条件下进行。“静态条件”是指含氟聚合物未经受搅拌，诸如通过搅动或摇动，尽管用于对流加热的热传递气体可如上文注释的那样流通。在静态条件下，可发生树脂的一些沉降，或者如果在超过熔点进行，可发生熔化的树脂在容器内的一些流动。“动态条件”是指方法在移动含氟聚合物树脂的同时进行，诸如通过搅动或摇动或剧烈地使热传递气体穿过含氟聚合物树脂，这可另外使含氟聚合物树脂移动。热传递和质量传递可通过使用动态条件促进，这可通过例如流化床反应器或通过另外流动的气体穿过聚合物床提供。

[0142] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。氧源优选为热传递气体或为热传递气体的组分。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。例如，当氧源为空气时，热空气箱可被用于进行所述方法。氧气或臭氧可被供应至热空气箱以提供富氧气体，即分别为富氧空气或含臭氧气体，即富臭氧空气。

[0143] 进行该预处理必要的时间将随着多种因素变化，所述因素包括所用的温度，所用的氧源、热传递气体的循环速度和含氟聚合物树脂的物理形式。一般来讲，对于在低于含氟

聚合物熔点进行的方法的处理时间显著地比对于在超过熔点进行的方法的那些更长。例如，含氟聚合物树脂使用空气作为氧源在低于熔点下处理可需要加工达约 1 至 25 天以实现期望的颜色减少。对于使用空气作为氧源在超过熔点进行的方法的时间大致可在约 15 分钟至约 10 小时变化。

[0144] 超过熔点处理的树脂通常导致形成含氟聚合物树脂的固体块，所述固体块可被短切成适宜尺寸的片以进料于熔融挤出机用于后续的加工。

[0145] 另一个优选的预处理包括熔融挤出含氟聚合物树脂以产生熔化的含氟聚合物树脂，并且在熔融挤出期间将熔化的含氟聚合物树脂暴露于氧源。如用于该预处理的“熔融挤出”是指熔化含氟聚合物树脂，并将熔化的含氟聚合物树脂经受含氟聚合物树脂的混合。优选地，熔融挤出提供足够的剪切以提供氧源有效地暴露于熔化的含氟聚合物树脂。为了对该预处理进行熔融挤塑，可使用各种设备。优选地，熔化的含氟聚合物树脂在熔融挤出机中加工。分离后的含氟聚合物薄片通常通过熔融挤塑被加工成薄片或粒料，并且在实施该预处理的方法的制造过程中这是方便的要点。可使用各种类型的挤出机，诸如单螺杆或多螺杆挤出机。还适宜地使用挤出机的组合。优选地，熔融挤出机提供高剪切区域，诸如通过包括捏合块区域，或混合元件以向熔化的含氟聚合物树脂赋予高剪切。在期望比挤出机所能提供的更长停留时间的情况下，捏合机，诸如公开于 Hiraga 等人的 US 6,664,337 中的表面更新型捏合机可被用于进行该预处理。

[0146] 对于该预处理的方法的实施，挤出机或捏合机被适宜地配有一个或多个端口用于注入氧源以暴露于含氟聚合物。另外优选提供真空口用于去除挥发物。可用于稳定可熔融加工的含氟聚合物的设备和方法，例如描述于 Chapman 等人的 US 6,838,545 中的那些，可被用于进行该预处理的方法。

[0147] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0148] 在该预处理的实施中，氧源可被注入至熔融挤出设备的适当端口，并且熔化的含氟聚合物树脂因此暴露于氧源。熔融聚合物暴露于氧源的位置可被称为反应区。在优选的用于该预处理的实施的具有由捏合块或混合元件提供的至少一个高剪切区域的熔融挤出机中，熔化的含氟聚合物树脂在高剪切区域被暴露于氧源，即反应区为高剪切区域。优选地，该预处理的方法在多个阶段中进行，即，挤出机具有多于一个反应区用于使熔化的含氟聚合物暴露于氧源。所需的氧源的量将随着由含氟聚合物树脂表现出的热致变色的程度变化。通常希望使用化学计量过量的氧源。

[0149] 另一个优选的预处理包括在干燥期间使湿含氟聚合物树脂暴露于氧源用于该预处理的湿含氟聚合物树脂优选为与分散体分开的未分散的含氟聚合物。已知用于干燥含氟聚合物树脂的任何各种设备可被用于该预处理。在此类设备中，受热的干燥空气，通常空气被用作热传递介质以加热含氟聚合物树脂并且从而在干燥期间带走水蒸气以及从含氟聚合物树脂移除化学品。优选根据该预处理，所用的干燥空气为氧源或包括如下讨论的氧源。

[0150] 可进行该预处理的方法使得含氟聚合物树脂在静态条件或动态条件下干燥。“静

态条件”是指在干燥期间含氟聚合物未经受搅拌，诸如通过搅动或摇动，尽管在设备中干燥，诸如在烘箱中盘式干燥，由于对流导致干燥空气流通。“动态条件”是指方法在移动含氟聚合物树脂的同时进行，诸如通过搅动或摇动或剧烈地使热干燥气体穿过含氟聚合物树脂，这可另外使含氟聚合物树脂移动。热传递和质量传递可通过使用动态条件促进，例如使干燥气体流动穿过聚合物床。优选地，该预处理的方法在动态条件下进行。用于在动态条件下干燥的优选的设备和方法条件由 Egres，Jr 等人在 US 5,391,709 中公开，其中湿含氟聚合物树脂作为在织物上的薄床沉积，并且通过将加热的空气穿过所述床干燥，优选从顶部至底部。

[0151] 如用于该预处理，“氧源”是指任何可用氧的化学来源。“可用氧”是指能够作为氧化剂反应的氧。优选地，氧气为空气，富氧气体或含臭氧气体。“富氧气体”是指纯氧气和包含按体积计大于约 21％氧气的气体混合物，优选富氧空气。优选地，富氧气体包含按体积计至少约 22％的氧气。“含臭氧气体”是指纯臭氧和含臭氧的气体混合物，优选富臭氧空气。优选地，气体混合物中臭氧的含量按体积计为至少约 10ppm 臭氧。

[0152] 用于该预处理实施的一种优选的氧源为含臭氧气体，优选富臭氧空气。富臭氧空气作为干燥气体可通过使用臭氧发生器提供，当其被供应给所用的干燥装置时，所述臭氧发生器将臭氧提供到干燥空气中。另一种优选的氧源为富氧气体，优选富氧空气。当其被供应给所用的干燥装置时，富氧空气作为干燥气体可通过将氧气提供到干燥空气中提供。富氧空气还可通过半渗透的聚合物膜分离系统提供。

[0153] 在干燥期间干燥气体的温度可在约 100℃至约 300℃的范围内。较高温度的干燥气体缩短干燥时间并有利于减少热致变色。然而，干燥气体的温度不应导致含氟聚合物树脂的温度达到或超过将致使含氟聚合物熔合的熔点。对于可熔融加工的含氟聚合物，优选的干燥气体温度为低于含氟聚合物的熔点 160℃至约 10℃。PTFE 树脂的最终用途特性可被远低于其熔点的温度负面地影响。优选地，PTFE 树脂使用干燥气体在约 100℃至约 200℃，更优选约 150℃至约 180℃的温度下干燥。

[0154] 进行该预处理方法所必要的时间将根据包括正被干燥的湿含氟聚合物树脂的厚度、所用的温度、所用的氧源和干燥气体的流通速率的因素而改变。当含臭氧气体用作氧源时，热致变色的减少可在标准的干燥时间内实现，优选在约 15 分钟至 10 小时的范围内。如果需要，预处理可在含氟聚合物树脂干燥后继续，为的是减少热致变色。

[0155] 如果需要可使用多于一种的预处理，并且此类预处理可在水性含氟聚合物分散体、含氟聚合物树脂或两者上实施。

[0156] 如果需要可使用多于一种的预处理，并且此类预处理可在水性含氟聚合物分散体、含氟聚合物树脂或两者上实施。

[0157] 本发明的方法可用于含氟聚合物树脂，所述树脂可表现出热致变色的从轻微到严重范围的变色。方法尤其可用于水性含氟聚合物分散体，包含导致热致变色的烃表面活性剂，优选水性含氟聚合物分散体在烃表面活性剂的存在下聚合。

[0158] 当含氟聚合物树脂相比于等同的商业含氟聚合物在处理之前表现出显著热致变色时，本发明的方法尤其可用。当含氟聚合物树脂具有比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的等同商业品质的含氟聚合物树脂的 L* 值低至少约 4 个 L 单位的初始热致变色值 (L^*_i) 时，使用本发明是有利的。当 L^*_i 值低于此类等同的含氟聚合物树脂的 L* 值至少约

5 个单位时，使用本发明更有利，当 L^*_i 值比此类等同的含氟聚合物树脂的 L* 值低至少约 8 个单位时，使用本发明甚至更有利，当 L^*_i 比此类等同的含氟聚合物树脂的 L* 值低至少约 12 个单位时，使用本发明还更有利，并且当 L^*_i 值比此类等同的含氟聚合物树脂的 L* 值低至少约 20 个单位时，使用本发明最有利。

[0159] 在含氟聚合物树脂根据本发明的方法处理后，所得的含氟聚合物树脂适用于适于特定类型的含氟聚合物树脂的最终用途应用。通过使用本发明所产生的含氟聚合物树脂表现出减少的热致变色而不具有对最终使用特性的有害影响。

[0160] 测试方法

[0161] 聚合物颗粒的原生分散体粒度 (RDPS) 使用由 Malvern，Worcestershire，United Kingdom 的 Malvern Instruments 制造的 Zetasizer Nano-S 系列动态光散射系统测量。用于分析的样品使用去离子水，在 10×10×45mm 聚苯乙烯一次性比色管中被稀释成由制造商推荐的水平，所述样品已被认为通过将其穿过亚微米过滤器基本上不含颗粒。将样品置于 Zetasizer 中用于 Dv(50) 的测定。Dv(50) 是基于容积粒度分布的中值粒度，即存在 50％体积的粒群比其小的粒度。

[0162] 可熔融加工的含氟聚合物的熔点 (T_m) 根据 ASTM D 4591-07 程序通过差示扫描量热仪 (DSC) 测量，具有熔融温度以第二次熔融的吸热峰峰值温度报道。对于 PTFE 均聚物，熔点另外通过 DSC 测定。未熔融的 PTFE 均聚物首先以 10℃的加热速率由室温加热至 380℃，并且报道的熔融温度为第一次熔融的吸热峰峰值温度。

[0163] 共聚单体含量使用傅立叶转化红外 (FTIR) 光谱仪，根据公开于美国专利 4,743,658 的第 5 栏，第 9-23 行测量，具有下列变动。膜在液压式压机下猝灭，保持在环境条件。共聚单体含量由在 2428cm^{-1} 波段处的适当峰值与含氟聚合物厚度的比率计算，使用最少三个得自由氟 19NMR 建立真实的共聚单体含量的树脂的其它膜校准。例如，％ HFP 含量由在 982cm^{-1} 波段处 HFP 的吸收率确定，并且 PEVE 含量由在 1090cm^{-1} 波段处 PEVE 的吸收率确定。

[0164] 根据如下改进的 ASTM D 1238-10 测量可熔融加工的含氟聚合物的熔体流动速率 (MFR)：圆筒、孔和活塞梢由 Haynes Stellite Co. 生产的耐腐蚀合金 Haynes Stellite 19 制成。将 5.0g 样品装入保持在 372℃ ±1℃下的 9.53mm(0.375 英寸）内径圆筒中，如 ASTM D 2116-07 中针对 FEP 以及 ASTM D3307-10 中针对 PFA 所公开的。在样品加入到圆筒中五分钟之后，在 5000 克负载（活塞加上砝码）下，使其通过直径 2.10mm(0.0825 英寸）、长 8.00mm(0.315 英寸）的直角边缘孔口挤出。其它含氟聚合物根据 ASTM D1238-10 以对于具体的聚合物标准的条件测量。

[0165] 热致变色的测量

[0166] 1) 颜色测定

[0167] 含氟聚合物树脂样品的 L* 值使用 CIELAB 色标测定，其细节公布于 CIE 出版物 15.2(1986) 中。CIE L*a*b*(CIELAB) 为由国际照明委员会 (French Commission internationale de l′ éclairage) 指定的色彩空间。它描述了对人眼可见的所有颜色。CIELAB 的三个坐标表示色彩的明度 (L*)，它的位置介于红 / 品红和绿之间 (a*)，并且它的位置介于黄和蓝之间 (b*)。

[0168] 2) PTFE 样品制备和测量

[0169] 下列程序用于表征 PTFE 聚合物，包括改性的 PTFE 聚合物的热致变色。使用均由 Wabash，Indiana 的 Carver，Inc. 制造的 Carver 不锈钢粒料模具（部件 #2090-0）和 Carver 手动液压式压机（型号 4350）形成 4.0 克压缩的 PTFE 粉末薄片。在模具组件的底部放置 29mm 直径的 0.1mm 厚的聚酯薄膜盘。将 4 克干燥的 PTFE 粉末均匀地铺展在模具开口内，倾注到模具中并均匀地分布。将第二个 29mm 的盘放在 PTFE 的顶部上，并且将顶部柱塞放在组件内。将模具组件放置在压机中，并且逐步施加压力直至获得 8.27MPa(1200psi)。压力保持 30 秒然后释放。从压机中移除薄片模具，并且从模具中移除薄片。将聚酯薄膜在后续的烧结之前从薄片上剥离。通常对于每个聚合物样品，模塑两个薄片。

[0170] 将电炉加热至 385 ℃。将欲被烧结的薄片放置在 4 英寸 ×5 英寸 (10.2cm×12.7cm)，2 英寸 (5.1cm) 深度的矩形铝托盘中。将托盘放置在加热炉达 10 分钟，那之后将它们移到环境温度用于冷却。

[0171] 如上所述加工的 4 克薄片使用由 Reston，Virginia 的 Hunter Associates Laboratory，Inc. 制成的 HunterLab ColorQuest XE 评估颜色。将 ColorQuest XE 传感器标准化，具有以下设定，模式 :RSIN，区域视图 :大，以及孔尺寸 :2.54cm。采用 CIELAB 色标，使用所述仪器测定含氟聚合物树脂样品的 L* 值。

[0172] 为了进行测试，仪器被配置成使用 CIELAB 标度，具有 D65 照明体和 10° 观察仪。由该色度计报道的 L* 值用于表示发展的颜色，具有 100 的 L* 表示完全反射的扩散片（白色）并且 0 的 L* 表示黑色。

[0173] 使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的等同含氟聚合物树脂用作标准以用于颜色测量。对于本专利申请展示关于 PTFE 含氟聚合物发明的实例，使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂作为分散体聚合表面活性剂制成的等同商业品质的 PTFE 产品为 TEFLON® 601A。使用上述测量方法，对于 TEFLON® 601A 所得的颜色量度为 $L^*_{Std\text{-}PTFE}$ = 87.3

[0174] 3) 可熔融加工的含氟聚合物样品制备和测量

[0175] 下列程序用于表征可熔融加工的含氟聚合物，诸如 FEP 和 PFA 在加热时的变色。在 20.32cm(8.00 英寸）乘 20.32cm(8.00 英寸）乘 0.254mm(0.010 英寸）厚的金属薄片的中间上割出 10.16cm(4.00 英寸）乘 10.16cm(4.00 英寸）的开口以形成模套。将模套放在 20.32cm(8.00 英寸）乘 20.32cm(8.00 英寸）乘 1.59mm(1/16 英寸）厚的模塑板上，并且用比模套略大的 Kapton® 膜覆盖。如果必须的话，聚合物样品通过减少尺寸制备成不大于 1mm 厚并且干燥。将 6.00 克的聚合物样品均匀地铺在模具开口内。将比模套略大的第二片 Kapton® 膜放在样品的顶部上，并且将具有与第一个相同尺寸的第二个模塑板放在 Kapton® 膜的顶部上以形成模具组件。将模具组件放在由 El Monte，California 的 Pasadena Hydraulics Incorporated 制造的，设置在 350℃的型号 SP-210C-X4A-21，P-H-I 20 吨热压机内。密闭热压机使得盘仅接触模具组件并且保持 5 分钟。然后将热压机上的压力增加至 34.5MPa(5,000psi) 并保持另外的 1 分钟。然后经过 10 秒的时间跨度，将热压机上的压力由 34.5MPa(5,000psi) 增加至 137.9MPa(20,000psi)，并在达到 137.9MPa(20,000psi) 后保持另外的 50 秒。从热压机上移除模具组件，放在介于由

Pasadena Hydraulics Incorporated 制造的，保持在环境温度的型号 P-210H,P-H-I 20 吨热压机框之间，压力增加至 137.9MPa(20,000psi)，并且模具组件保留在原处达 5 分钟以冷却。然后从环境温度的压机中移除模具组件，并将样品膜从模具组件中移除。选择没有气泡的样品膜区域，并且使用由 Harrison，New Jersey 的 C.S.Osborne and Company 制造的 1-1/8 英寸弓形打孔器压模出 2.86cm(1-1/8 英寸）圆圈。将每个具有 0.254mm(0.010 英寸）标称厚度和 0.37 克标称重量的六个薄膜圆圈组装在彼此的顶部上，以创建具有 2.2+/-0.1 克合并重量的叠堆。

[0176] 膜叠堆被放在由 Reston,Virginia 的 Hunter Associates Laboratory,Inc. 制造的 HunterLab ColorFlex 分光光度计内，并且 L* 使用 2.54cm(1.00 英寸）孔和具有 D65 照明体以及 10° 观察仪的 CIELAB 标度测量。

[0177] 使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的等同含氟聚合物树脂用作标准以用于颜色测量。对于在展示关于 FEP 含氟聚合物树脂的发明的本专利申请的实例中，使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂作为分散体聚合表面活性剂制得的等同商业品质的 FEP 树脂为 DuPont TEFLON® 6100FEP。使用上述测量方法，对于 DuPont TEFLON® 6100FEP 所得的颜色量度为 $L^*_{Std-FEP}$ = 79.7。

[0178] 4) 相对于标准 L* 的%变化用于表征含氟聚合物树脂在如下列公式所定义的处理后在热致变色上的变化

[0179] L* 的%变化= $(L^*_t-L^*_i)/(L^*_{std}-L^*_i)\times 100$

[0180] L^*_i = 初始热致变色值，使用本发明所公开的用于含氟聚合物类型的测试方法测量的关于含氟聚合物树脂在处理以减少热致变色之前的在 CIELAB 标度上对于 L 的测量值。

[0181] L^*_t = 处理过的热致变色值，使用本发明所公开的用于含氟聚合物类型的测试方法测量的关于含氟聚合物树脂在处理以减少热致变色之后的在 CIELAB 标度上对于 L 的测量值。

[0182] PTFE 标准物：测量的 $L^*_{Std-PTFE}$ = 87.3

[0183] FEP 标准物：测量的 $L^*_{Std-FEP}$ = 79.7

[0184] 实例

[0185] 用于干燥 PTFE 聚合物的装置

[0186] 用于模拟商业上干燥 PTFE 细粉的实验室烘干机被构造为如下：将 4 英寸 (10.16cm) 长度的不锈钢管在一端绞出螺纹并且用标准不锈钢管帽拧上。在管帽的中央钻一个 1.75 英寸 (4.45cm) 的孔，穿过该孔引入热源和空气源。将标准 4 英寸 (10.16cm) 管接头沿着径向轴锯成两半，并且将一片的被锯端对接焊接至与管的管帽相对的末端。该组件的总体长度为约 30 英寸 (76.2cm)，并且组件用管帽在顶部安装在竖直位置。为添加控制热电偶，在组件底部上方 1.75 英寸 (4.45cm) 位置处将 4 英寸管组件钻孔并且钻孔攻螺，以用于 1/4 英寸 (6.35mm) 管配件。拧进 1/8 英寸 (3.175mm)Swagelok 配件的 1/4 英寸 (6.35mm) 阳管被拧进组件，并且钻通以允许欲被延伸的 1/8 英寸 (3.175mm)J- 型热电偶的顶端穿过配件并固定在管的径向中心。为了加入另一种气体，4 英寸 (10.16cm) 管组件在距热电偶口 180° 位置，并且在组件底部上方高出 3.75 英寸 (9.5cm) 处被钻孔攻螺成 1/4 英寸 (6.35mm) 管配件。拧进 1/4 英寸 (6.35mm)Swagelok 配件的 1/4 英寸 (6.35mm) 阳管被拧进组件，并且钻通以允许欲被延伸的 1/4 英寸 (6.35mm) 不锈钢管的开口端穿过配件并固

定在管的径向中心。整个管组件用能够轻易耐受 200℃连续使用的耐热绝缘封装。

[0187] 用于承载聚合物的烘干机基座组件被构造为如下 :4 英寸 (10.16cm) 不锈钢管沿着径向轴被锯成两半,并且将一片的被锯端点焊上具有 1.3mm 线径和 2.1mm 正方形开口的不锈钢筛网。将聚醚醚酮 (PEEK) 或尼龙 6,6 织物的过滤介质切割成 4 英寸 (10.16cm) 盘,并放在筛网基座上。将 4 英寸 (10.16cm) 的不锈钢筛网盘放在过滤织物顶部上以将其牢固地保持在适当的位置。所用的织物包括具有美国专利 5,391,709 中描述的特性的尼龙 6,6 织物和 PEEK 织物。在操作中,将约 1/4 英寸 (6.35mm) 的聚合物均匀地铺放在整个滤床上,并且将烘干机基座组件螺旋进入管组件的底部。

[0188] 用于该干燥装置的热源和空气源为由 Racine, WI 的 Master Appliance Corp. 制造的 Master 热风枪,型号 HG-751B。该热风枪的端部可被紧密地引进,并且由在管组件顶部的帽中的孔支撑。气流的控制通过调节热风枪进气口上的阻尼器设法完成。温度的控制由 Fairmont WV 的 Electronic Control Systems,Inc. 制造的 ECS Model 800-377 控制器来保持。如下进行控制器对热风枪的适应 :移除热风枪的双极电源开关。对热风枪的所有电力经由 ECS 控制器路径。鼓风机电力由 ECS 控制器开 / 关切换直接提供。加热器电路直接连接到 ECS 控制器输出。定位在聚合物床上方的管组件上的热电偶用作控制器测量装置。

[0189] 上述装置通常用于在 170℃下干燥 PTFE 细粉达 1 小时,并可易于保持那个温度,精确至 ±1℃。

[0190] 用于干燥 FEP 聚合物的装置

[0191] 使用设计与用于干燥 PTFE 聚合物的装置中所述那些相类似的装置,不同的是标度是增加的,使得烘干机床组件的直径为 8 英寸 (20.32cm),并且不锈钢筛网为 USA 标准测试筛号 20 目。除非另外说明,否则所述装置用于以 180℃空气将 FEP 干燥两小时,并且可易于保持那个温度,精确至 ±1℃。典型的聚合物负载为 18 克干重的聚合物。

[0192] 通过添加三个均匀间距的喷嘴来形成第二烘干机床组件,所述喷嘴的中心线位于聚合物床上方 3.0cm。所述喷嘴可用于将额外的气体引入到干燥空气中。许多可能的构型之一为将由 A2Z Ozone(Louisville,Kentucky) 制造的 AQUA-6 便携式臭氧发生器连接至每个喷嘴。

[0193] 10 瓦 UVC 光源

[0194] 对于使用 10 瓦 UVC 光源的实验,由 Danner Manufacturing, Inc.(Islandia, NY) 制造的 10 瓦 Pondmaster 沉入式紫外线澄清器 / 杀菌器装置,获得 254nm 灯。常常用于水产养殖工业的这些装置,由 4 个主要组分组成 :(1) 提供适当电源的镇流器。(2) 启动时发出 UVC 辐射的低压汞蒸气灯。(3) 保护灯和电子器件以避免水损坏,同时允许短波长 UV 光通过的石英管。(4) 在一端钻孔攻螺以用螺钉固定在镇流器上并且提供围绕石英管的密封,从而保护灯和电子器件避免渗水的黑色塑性外壳。还设计外壳,以允许水从受保护的灯的一端流向另一端,从而防止危害性 UV 光逸出所述外壳。对于该实验的目的,取下塑料外壳,并且用锯子去除螺纹端。然后将螺口适配器螺纹连接回至镇流器,从而将石英管与镇流器密封,但除去了黑色塑性 UV 护罩。如此,所述光源可用于间歇 (即非穿流) 实验。

[0195] 用具有至多 20.0 毫瓦 /cm^2(mW/cm^2) 读数能力的仪表,通过将三个传感器 (245nm UVC、310nm UVB 和 365nm UVA) 放置在距石英保护管四英寸处,测定光强度。测量 :UVC 为 1.06mW/cm^2,UVB 为 33.7mW/cm^2,并且 UVA 为 19.2mW/cm^2。

[0196] 450 瓦 Hanovia 灯光源

[0197] 对于使用 450 瓦特 Hanovia 灯的实验，由 Fairfield，New Jersey 的 Hanovia，Inc. 制造的型号 PC451.050450 瓦特的中压水银蒸气灯使用具有如下的设置：Ace Glass Incorporated，Model 6386-20，2000ml 的带夹套滤波器反应器主体配有 Ace Glass，Inc. 型号 5846-60 底部 PTFE 插头，其中凹陷部被加工以支撑 48mm 直径、带夹套的浸入式光阱。所述光阱连接至具有足够能力以使离开光阱的冷却剂温度保持低于 40℃的循环冷却浴。所述灯用适当匹配的电源如 Ace Glass 7830-58 型运作。可使用石英光阱 (Ace Glass 部件号 7874-23) 或硼硅酸盐光阱 (Ace Glass 部件号 7875-30)，然而硼硅酸盐由于过滤 UVC 或 UVB 波段的部分紫外线，可能降低效率。

[0198] 用具有至多 20.0 毫瓦 /cm^2(mW/cm^2) 读数能力的仪表，通过将三个传感器 (245nm UVC(UVP UVX-25 型)、310nm UVB(UVP UVX-31 型) 和 365nm UVA(UVP UVX36 型)) 放置在距硼硅酸盐光阱 3.5 英寸处，测定光强度。当 Hanovia 450 瓦灯完全变热时，UVC 读数为 10.11mW/cm^2，UVB 读数为 9.37mW/cm^2，并且 UVA 读数为 17.0mW/cm^2。

[0199] 当用石英光阱进行类似测量时，即使在 Hanovia 450 瓦灯完全变热之前，光强度也足够强，以致达到所用曝光表的最大测量能力。

[0200] 章节 A 实例：使用紫外线和氧源处理含氟聚合物分散体以减少含氟聚合物树脂变色

[0201] 含氟聚合物制备

[0202] PTFE-1 制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0203] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器速度设为 65RPM。将 20ml 包含 1.0g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0204] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 11.67g 的 70％活性二琥珀酸过氧化物 (DSP)，0.167g 的 APS 和 488.3g 的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 100g 的 TFE 已被进料，包含 5733ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 216ppm 的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以 4ml/min 的速率被泵送到高压釜中，直至已加入 185ml 的表面活性剂溶液。自引发起大约 70 分钟后，已将 1500g 的 TFE 加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为 18-19 重量％。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 208nm。

[0205] PTFF-2：制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0206] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水和 250g 蜡。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.085g Pluronic® 31R1 和 0.2g 亚硫酸钠。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至

30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器速度设为 65RPM。将 70ml 包含 0.5g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入高压釜中。

[0207] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 16.67g(70％活性）过氧化二琥珀酸 (DSP)、0.167g APS 和 488.3g 去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 300gTFE 已被进料后，将包含 0.8 重量％ SDS 烃增稳表面活性剂的水性表面活性剂溶液以 2ml/min 速率泵至高压釜中，直至从引发后已加入总计 2200g TFE。自引发起大约 150 分钟后，已将 2200g TFE 和 270ml 增稳表面活性剂溶液加入到高压釜中。停止搅拌器，将高压釜放空至大气压力，并且将分散体排出。由此获得的分散体包含 26-27 重量％的 PTFE 聚合物。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 210nm。

[0208] PTFE 分散体的分离

[0209] 向内部尺寸为深 17cm 且直径 13cm 的干净玻璃树脂釜中加入 600g 5 重量％分散体。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色 PTFE 聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为 265 转每分钟 (RPM)，并且向树脂釜缓慢加入 20ml 的 20 重量％的碳酸铵水性溶液。在距时间零点 1 分钟处，搅拌速度升高至 565RPM 并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入 600ml 的冷（约 6℃）去离子水。以 240RPM 搅拌浆液达 5 分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0210] 将陶瓷过滤漏斗 (10cm 内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将 30cm 乘 30cm 不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml 另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0211] FEP：烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0212] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。将包含 500ml 脱气去离子水、0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 430psig(3.07MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含

2.20 重量%过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由 10psi(69kPa) 反应器压降示出的聚合反应已开始（即引发）之后，以二十比一的 TFE 与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中，以用于剩余的聚合反应。引发时，还开始以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率将额外的 TFE 加入到反应器中，所述速率受限以防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望限值，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0213] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，然后从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.4ml/min，然后从引发后，在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.6ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.gml/min，导致在反应期间，总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为 201 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0214] 分散体的固含量为 20.07 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量％的 HFP 含量，1.18 重量％的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0215] FEP 分散体的分离

[0216] 分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn,Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0217] 热致变色

[0218] 干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于下列实例中所用的聚合物类型的热致变色的测量。

[0219] 比较例 1 ：具有烃增稳表面活性剂未处理的 PTFE

[0220] 用去离子水将一定量的如上所述的 PTFE-1 分散体稀释至 5 重量％固体。经由上述方法 (PTFE 分散体的分离）使分散体凝聚和分离。然后如此获得的聚合物使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时（用于干燥 PTFE 聚合物的装置）。如测试方法 PTFE 热致变色测量中所述，将干燥聚合物进行热致变色表征。L^*_i 的所得值为 43.9，示出在热处理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0221] 比较例 2 ：PTFF- 仅 UVC3 小时

[0222] 向玻璃烧杯中加入 153g 如上所述的具有 19.61％固体的 PTFE-1 分散体。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。将由此制得的共 1800g 分散体加入

到 2000ml 带夹套的树脂釜中。温和搅拌下将分散体加热至 40℃。将两个 10 瓦 254nm UV 灯浸没于分散体中。使所述灯供能 3 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离，在 PTFE 聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定热致变色。该聚合物的所得 L* 为 36.7，由此给出 -16.6％的负 L* 的％变化。所测量的颜色示于表 1 中。

[0223] 实例 1 :PTFE UVC，臭氧注入，3 小时 -

[0224] 向玻璃烧杯中加入 153g 如上所述的具有 19.6％固体的 PTFE-1 分散体。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。将由此制得的共 1800g 分散体加入到 2000ml 带夹套的树脂釜中。在经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入富含臭氧的空气的辅助搅拌下，将所述分散体加热至 40℃。如此注入的臭氧由 Clearwater Technologies，Inc.Model CD-10 臭氧发生器提供，所述发生器在最大功率操作，具有空气 100cc/min 的进料速率。将两个如 10 瓦 UVC 光源中所述的 10 瓦 254nm UV 灯浸没于所述分散体中。使所述灯供能 3 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离，在 PTFE 聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定热致变色。该聚合物的所得 L* 为 62.4，其中 L* 的％变化为 42.6％，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0225] 实例 2 :PTFE UVC，O_2 注入，3 小时

[0226] 重复实例 1，不同的是暴露于 UVC 光期间将纯氧注入到分散体中。所得 L* 为 60.1，提供 37.3％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0227] 实例 3 :PTFE UVC，空气注入，3 小时

[0228] 重复实例 1，不同的是暴露于 UVC 光期间将空气注入到分散体中。所得 L* 为 54.7，提供 24.9％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0229] 实例 4 :PTFE，UVC，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，O_2 注入，3 小时，60℃

[0230] 向玻璃烧杯中加入 155g 如上所述的具有 19.4％固体的 PTFE-1 分散体和 1.0g 30 重量％过氧化氢。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。将由此制得的共 1800g 分散体加入到 2000ml 带夹套的树脂釜中。在经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入 100cc/min 氧气的辅助搅拌下，将所述分散体加热至 60℃。将两个如 10 瓦 UVC 光源中所述的 10 瓦 254nm UV 灯浸没于所述分散体中。使所述灯供能 3 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离，在 PTFE 聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定热致变色。该聚合物的所得 L* 为 75.9，提供 73.7％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0231] 实例 5 :PTFE，UVC，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，O_2 注入，3 小时，40℃

[0232] 重复实例 4，不同的是将分散体加热至 40℃。所得 L* 为 78.1，提供 78.8％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0233] 实例 6 :PTFE，UVC，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，无注入，3 小时，40℃

[0234] 重复实例 5，不同的是暴露于 UVC 光期间无气体注入到分散体中。所得 L* 为 75.6，具有 73.0％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0235] 实例 7 :PTFE，Habovia450 瓦，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，空气注入，30min，硼硅酸盐光阱

[0236] 向玻璃烧杯中加入 153g 具有 19.6％固体的 PTFE-1 分散体。将 1.0g 30 重量％过氧化氢加入到所述分散体中。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重

量%。将共1200g由此制得的分散体加入到2000ml反应器中，所述反应器连接上文450瓦Hanovia灯光源描述中所述的硼硅酸盐光阱。

[0237] 通过经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入空气，搅拌所述分散体。将450瓦Hanovia灯放入到光阱中，并且供能30分钟。处理后，所得分散体温度从环境温度升至33℃。如上所述使分散体凝聚并且分离，在PTFE聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定热致变色。该聚合物的所得L*为51.8，由此提供18.2%的L*的%变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0238] 实例8:PTFE，Hanovia 450瓦，聚合物上1重量%H_2O_2，空气注入，30min，石英光阱

[0239] 重复实例7，不同的是使用上述石英光阱，而不是硼硅酸盐光阱。所得L*为79.5，提供82.0%的L*的%变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0240] 实例9:PTFE，Hanovia 450瓦，聚合物上1重量%H_2O_2，空气注入，30min，石英光阱，PTFE

[0241] 向玻璃烧杯中加入113.2g具有26.5%固体的PTFE-2分散体。将1.0g30重量%过氧化氢加入到所述分散体中。用去离子水将净重提高至600g，从而将固体%降至5重量%。将共1200g由此制得的分散体加入到2000ml反应器中，所述反应器连接上文450瓦Hanovia灯光源描述中所述的石英光阱。通过经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入空气，搅拌所述分散体。将450瓦Hanovia灯放入到光阱中，并且供能30分钟。处理后，所得分散体温度从环境温度升至37℃。如上所述使分散体凝聚并且分离，在PTFE聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定变色。该聚合物的所得L*为60.4，提供38.0%的L*的%变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0242] 表1:PTFE

[0243]

实例	L*	L*的%变化
比较例1(未处理)	43.9	
比较例2	36.7	-16.6%
实例1	62.4	42.6%
实例2	60.1	37.3%
实例3	54.7	24.9%
实例4	75.9	73.7%
实例5	78.1	78.8%
实例6	75.6	73.0%
实例7	51.8	18.2%

实例 8	79.5	82.0%
实例 9	60.4	38.0%

[0244] 比较例 3 :具有烃增稳表面活性剂的 FEP- 无处理

[0245] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体,并且通过透过由 Auburn,Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。将固体在“用于干燥 FEP 聚合物的装置”下所述的设备中用 180℃空气干燥 2 小时。将干燥粉末模塑以制得彩色膜,如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_i 的所得值为 44.8,示出未处理的聚合物热加工时聚合物变色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0246] 实例 10 :FEP :用 UVC+ 臭氧注入处理

[0247] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体,并且在水浴中预热至 40℃。通过使用脱气去离子水将 0.0150g $FeSO_4$-$7H_2O$ 稀释至 100ml,制得新鲜的 $FeSO_4$ 溶液。将 1200ml FEP 分散体、4ml $FeSO_4$ 溶液和 2ml 30 重量% H_2O_2 加入到具有 10.4cm 内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中,所述反应器具有循环通过反应器夹套的 40℃水,并且将内容物混合。将两个由 LabGlass 生产的部件号为 8680-130 的注射管放入反应器中,并且每个注射管连接至由 A2Z Ozone(Louisville,Kentucky) 制造的 AQUA-6 便携式臭氧发生器,所述注射管各自具有 12mm 直径乘 24mm 长的微泡烧结玻璃圆柱体。打开臭氧发生器,并且用于将 1.18 标准 L/min(2.5 标准 ft^3/h) 富含臭氧的空气鼓泡通过所述分散体。使所述分散体平衡 5 分钟。将如 10 瓦 UVC 光源中所述的 10 瓦 UVC 灯放置于反应器中。将 UVC 灯打开以照亮分散体,同时注入富含臭氧的空气,并且将温度控制在 40℃。三小时后,灯熄灭并且停止注入气体。如比较例 3 中所述,将所述分散体凝聚、过滤、干燥并且模塑。该聚合物的所得 L* 为 58.4,其中 L* 的%变化为 39.0%,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0248] 实例 11 :用 UVC+ 氧气注入处理

[0249] 采用与实例 9 相同的条件进行处理,不同的是将 1.0 标准 L/min 氧气替代臭氧鼓泡通过由 Ace Glass 生产的部件号为 7196-20 的注射管,所述注射管具有 25mm 直径微泡烧结玻璃盘式注射管。该聚合物的所得 L* 为 55.2,其中 L* 的%变化为 29.8%,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0250] 表 2 :FEP

[0251]

实例	L*	L* 的%变化
比较例 3(无处理)	44.8	
实例 10	58.4	39.0%
实例 11	55.2	29.8%

[0252] 章节 B 实例：在光催化剂存在下使用光照和氧源处理含氟聚合物分散体以减少含氟聚合物树脂变色

[0253] 含氟聚合物制备

[0254] PTFE-1 制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0255] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器设定为 65RPM。将 20ml 包含 1.0g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0256] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 11.67g 的 70％活性二琥珀酸过氧化物 (DSP)，0.167g 的 APS 和 488.3g 的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 100g 的 TFE 已被进料，包含 5733ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 216ppm 的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以 4ml/min 的速率被泵送到高压釜中，直至已加入 185ml 的表面活性剂溶液。自引发起大约 70 分钟后，已将 1500g 的 TFE 加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为 18-19 重量％。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 208nm。

[0257] PTFE-2：制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0258] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水和 250g 蜡。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.085g Pluronic® 31R1 和 0.2g 亚硫酸钠。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器设定为 65RPM。将 70ml 包含 0.5g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入高压釜中。

[0259] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 16.67g(70％活性) 过氧化二琥珀酸 (DSP)、0.167g APS 和 488.3g 去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 300gTFE 已被进料后，将包含 0.8 重量％ SDS 烃增稳表面活性剂的水性表面活性剂溶液以 2ml/min 速率泵至高压釜中，直至从引发后已加入总计 2200g TFE。自引发起大约 150 分钟后，已将 2200g TFE 和 270ml 增稳表面活性剂溶液加入到高压釜中。停止搅拌器，将高压釜放空至大气压力，并且将分散体排出。由此获得的分散体包含 26-27 重量％的 PTFE 聚合物。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 210nm。

[0260] PTFE 分散体的分离

[0261] 向内部尺寸为深 17cm 且直径 13cm 的干净玻璃树脂釜中加入 600g 5 重量％分散

体。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色 PTFE 聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为 265 转每分钟 (RPM)，并且向树脂釜缓慢加入 20ml 的 20 重量％的碳酸铵水性溶液。在距时间零点 1 分钟处，搅拌速度升高至 565RPM 并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入 600ml 的冷（约 6℃）去离子水。以 240RPM 搅拌浆液达 5 分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0262] 将陶瓷过滤漏斗（10cm 内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将 30cm 乘 30cm 不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml 另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0263] FEP：烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0264] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。将包含 500ml 脱气去离子水、0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 430psig(3.07MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由 10psi(69kPa) 反应器压降示出的聚合反应已开始（即引发）之后，以二十比一的 TFE 与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中，以用于剩余的聚合反应。引发时，还开始以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率将额外的 TFE 加入到反应器中，所述速率受限以防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望限值，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0265] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，然后从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.4ml/min，然后从引发后，在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.6ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.8ml/min，导致在反应期间，总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为 201 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进

料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0266] 分散体的固含量为 20.07 重量%，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量%的 HFP 含量，1.18 重量%的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0267] FEP 分散体的分离

[0268] 分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0269] 热致变色

[0270] 干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于用于下列实例的聚合物类型测量热致变色。

[0271] 比较例 1：具有烃增稳表面活性剂未处理的 PTFE

[0272] 用去离子水将一定量的如上所述的 PTFE-1 分散体稀释至 5 重量%固体。分散体被凝聚并且经由上文所述的方法分离（处理过的 PTFE 分散体的分离）。然后如此获得的聚合物使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时（用于干燥 PTFE 聚合物的装置）。如描述于测试方法中，关于 PTFE 热致变色的测量，表征干燥的聚合物的热致变色。L^*_i 的所得值为 43.9，示出在热处理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0273] 实例 1：PTFE，UVC，H_2O_2，TiO_2，O_2 注入，1 小时，60℃

[0274] 向玻璃烧杯添加 153g 具有 19.6%固体的 PTFE-1。1.0g 的 30 重量%过氧化氢 [聚合物上 1 重量% H_2O_2] 和 Degussa P25TiO2，Kontrollnummer 1263 的 3.0g 的 0.05 重量%水性分散体被添加到烧杯中。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体%降至 5 重量%。将由此制得的共 1800g 分散体加入到 2000ml 带夹套的树脂釜中。在经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入 100cc/min 氧气的辅助搅拌下，将所述分散体加热至 30℃。将两个 10 瓦 254nm UV 灯浸没于分散体中。使所述灯供能 1 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离，在 PTFE 聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定热致变色。该聚合物的所得 L* 为 55.2，其中 L* 的%变化为 26.0%，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0275] 实例 2：PTFE，Hanovia 450 瓦，H_2O_2，ZnO，空气注入，30min，硼硅酸盐光阱，

[0276] 向玻璃烧杯中加入具有 26.5%固体的 113.2g 的 PTFE-2。将 1.0g 的 30 重量%过氧化氢 [聚合物上 1 重量% H_2O_2] 加入到分散体中。还将 3.0g 的 0.05 重量%购自 Inframat Advanced Materials，产品 #30N-0801 的氧化锌纳米粉末（～30nm）的水性分散体加入到分散体中。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体%降至 5 重量%。将共 1200g 由此制得的分散体加入到 2000ml 反应器中，所述反应器用上文所述的石英光阱附连（所述的 450 瓦特 Hanovia 灯实验设置）通过经由两个多孔玻璃微泡注射管连续注入空气，搅拌所述分

散体。将 450 瓦特 Hanovia 石英卤素灯放置在光阱中并且供能达 30 分钟。处理后，所得分散体温度从环境温度升至 37℃。如上所述使分散体凝聚并且分离，在 PTFE 聚合物干燥所用设备中干燥，最后评定变色。所得的聚合物表现出 66.9 的 L*，其中 L* 的%变化为 53.0%，示出处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0277] 表 1 :PTFE

[0278]

实例	L*	L* 的%变化
比较例 1(未处理)	43.9	
实例 1	55.2	26.0%
实例 2	66.9	53.0%

[0279] 比较例 2 :FEP- 未处理

[0280] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。将固体在用于干燥 FEP 聚合物的装置下所述的设备中用 180℃空气干燥 2 小时。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_i 的所得值为 44.8，示出未处理的聚合物热加工时聚合物变色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0281] 实例 3 :FEP，UVC，TiO_2，H_2O_2，O_2 注入，3 小时，40℃

[0282] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体，并且在水浴中预热至 40℃。通过超声处理用去离子水稀释成 6ml 的批号 P1S1-18C1 的 0.0030g 的 Degussa P-25TiO_2 产生 TiO_2 溶液。将 1200ml 的 FEP 分散体，所有 6ml 的 TiO_2 溶液，和 2ml 的 30 重量% H_2O_2[至聚合物上 0.97 重量% H_2O_2] 加入到具有 10.4cm 内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有水循环通过反应器夹套的 40℃，并且将内容物混合。将具有 25mm 直径的小泡烧结玻璃盘式注入管，由 Ace Glass 以部件编号 7196-20 生产的注入管置于反应器中，并且 1.0 标准 L/min 的氧气被鼓泡穿过分散体。使所述分散体平衡 5 分钟。将如 10 瓦 UVC 光源中所述的 10 瓦 UVC 灯放置于反应器中。将 UVC 灯打开以照亮分散体，同时用氧气注入并且将温度控制在 40℃。三小时后，灯熄灭并且停止注入。凝聚分散体，过滤、干燥并如比较例 2 中所述的模塑。该聚合物的所得 L* 为 50.6，其中 L* 的%变化为 16.6，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0283] 实例 4 :FEP，UVC，TiO_2，H_2O_2，O_2 注入，6 小时，25℃

[0284] 处理使用与实例 3 相同的条件进行，不同的是循环水浴温度减小至 25℃并且照亮时间增大至六小时。该聚合物的所得 L* 为 62.5，其中 L* 的%变化为 50.7，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0285] 实例 5 :FEP，UVC，TiO_2，H_2O_2，O_2 注入，3 小时，25℃

[0286] 处理使用与实例 4 相同的条件进行，不同的是照亮时间减小至三小时并且使用 Degussa P-25TiO_2，检验号 1263。该聚合物的所得 L* 为 63.3，其中 L* 的%变化为 50.3，示

出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0287] 表 2 :FEP

[0288]

实例	L*	L* 的%变化
比较例 2	44.8	
实例 3	50.6	16.6%
实例 4	62.5	50.7%
实例 5	63.3	53.0%

[0289] 章节 C 实例 :使用过氧化氢处理含氟聚合物分散体以减少含氟聚合物树脂变色

[0290] 含氟聚合物制备

[0291] FEP :烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0292] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃,同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm,并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm,同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm,并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。将包含 500ml 脱气去离子水、0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌,将反应器加热至 80℃,排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm,并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后,将 HFP 缓慢加入到所述反应器中,直至压力为 430psig(3.07MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量%过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由 10psi(69kPa) 反应器压降示出的聚合反应已开始 (即引发) 之后,以二十比一的 TFE 与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中,以用于剩余的聚合反应。引发时,还开始以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率将额外的 TFE 加入到反应器中,所述速率受限以防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望限值,直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外,从开端开始,在反应持续时间内,将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0293] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料,包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30%氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后,在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后,水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min,然后从引发后,在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后,增加至 0.4ml/min,然后从引发后,在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后,增加至 0.6ml/min,并且从引发后,在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后,最终增加至 0.8ml/min,导致在反应期间,总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后,总的反应时间为 201 分钟,在那期间,加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时,停止 TFE 进料、PEVE 进

料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0294] 分散体的固含量为 20.07 重量%，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量%的 HFP 含量，1.18 重量%的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0295] FEP 分散体的分离

[0296] 分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0297] 热致变色

[0298] 干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于用于下列实例的聚合物类型测量热致变色。

[0299] 比较例 1：具有烃增稳表面活性剂的 FEP- 无处理

[0300] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。将固体在设定为 150℃的循环空气烘箱中干燥 16 小时以制得干粉。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_i 的所得值为 25.9，表明未处理的聚合物热加工时聚合物变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0301] 实例 1

[0302] 用去离子水将如上文 1 所述聚合的水性 FEP 分散体稀释至 5 重量%固体。将 1200ml FEP 分散体和 2ml 30 重量% H_2O_2 加入到具有 13.3cm(5-1/4 英寸) 内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有循环通过反应器夹套的 50℃水。具有四个 3.18cm(1.25 英寸长的平坦叶片的叶轮被设定为 45° 角，并且由 LabGlass 以部件编号 8680-130 生产的每根具有 12mm 直径乘 24mm 长的两根注入管，小气泡、烧结玻璃圆筒被放入反应器中。将注射管连接至气源，所述气源通过由 W.A.Hammond Drierite Company(Xenia，Ohio) 生产的 Drierite 27068 型气体纯化柱，并且调节所述气源以递送 1.42 标准 L/min(3.0 标准 ft^3/h)。将搅拌设定为 60rpm。搅拌 5 分钟后，分散体温度为 48.5℃，并且启动反应定时器。反应七小时后，加入 42ml 去离子水和 2ml 30 重量% H_2O_2 以替代蒸发损失，获得聚合物上共 1.95 重量% H_2O_2。16 小时后，通过停止搅拌器、终止气流、中断热水循环使反应终止，然后将分散体从反应器中取出。如比较例 1 中所述，将所述分散体凝聚、过滤、干燥并且模塑。该聚合物的所得 L* 为 37.4，其中 L* 的%变化为 21.4%，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0303] 实例 2

[0304] 采用与实例 1 相同的条件进行处理，不同的是在处理前加入 4ml 新鲜 $FeSO_4$ 溶液，并且在处理期间加入 86ml 去离子水，所述 FeSO4 溶液通过使用脱气去离子水将 0.0150g

$FeSO_4$-$7H_2O$ 稀释至 100ml 制得。该聚合物的所得 L* 为 46.9，其中 L* 的%变化为 39.0%，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0305] 表 1

[0306]

实例	L*	L* 的%变化
比较例 - 无处理	25.9	
实例 1	37.4	21.4%
实例 2	46.9	39.0%

[0307] 章节 D 实例：使用次氯酸盐和亚硝酸盐处理含氟聚合物分散体以减少含氟聚合物树脂变色

[0308] 含氟聚合物制备

[0309] PTFE-1：制备并分离烃稳定的 PTFE 分散体

[0310] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器设定为 65RPM。将 20ml 包含 1.0g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0311] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 11.67g 的 70%活性二琥珀酸过氧化物 (DSP)，0.167g 的 APS 和 488.3g 的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 100g 的 TFE 已被进料，包含 5733ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 216ppm 的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以 4ml/min 的速率被泵送到高压釜中，直至已加入 185ml 的表面活性剂溶液。自引发起大约 70 分钟后，已将 1500g 的 TFE 加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为 18-19 重量%。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 208nm。

[0312] 向具有内部维度 17cm 深和 13cm 直径的一个干净的玻璃树脂釜中装入 600g 5 重量%的分散体。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色 PTFE 聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为 265 转每分钟 (RPM)，并且向树脂釜缓慢加入 20ml 的 20 重量%的碳酸铵水性溶液。在距时间零点 1 分钟处，搅拌速度升高至 565RPM 并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入 600ml 的冷（约 6℃）去离子水。以 240RPM 搅拌浆液达 5 分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0313] 将陶瓷过滤漏斗（10cm 内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将 30cm 乘 30cm 不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml 另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0314] PTFE-2 ：制备并分离烃稳定的 PTFE 分散体

[0315] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 42 磅 (19.1kg) 去离子水和 850g 的石蜡。以 50rpm 搅拌的同时，添加 100ml 的 0.1％去离子的、去除空气的 Pluronic® 31R1 嵌段共聚物表面活性剂 (BASF) 水性溶液。将反应器的内容物加热至 103℃，将搅拌速率设定为 20rpm，并且排放阀完全打开达 1 分钟。在闭合排放阀后，用氮气将反应器增压至介于 15 和 20psig(205 和 339kPa) 之间。将搅拌速率设定为 50rpm，并且将反应器内容物冷却至 85℃。搅拌速率被设定为 20rpm，并且反应器用 TFE 吹扫，并且排放至约 5psig(136kPa) 三次。搅拌速率恢复到 50rpm，然后将用脱氧的软化水制备的 100ml 的 0.1％ APS 溶液以 80ml/min 注入。添加 TFE 直至压力为 380psig(2.72MPa)。然后，包含 20.0g 的 DSP 用脱氧的软化水稀释成 1000ml 的 150ml 的引发剂水溶液以 80ml/min 添加。一旦实现 10psi(69kPa) 压力降，TFE 以足以保持 370psig(2.65MPa) 的速率添加。随着初始增压，在 1.0lb(0.45kg) 的 TFE 已被添加之后，600ml 的包含 24.0g 的 SDS、0.1g 的硫酸铁 (II) 七水合物和 0.02g 的用脱氧的软化水稀释成 1000ml 的 18M 硫酸的水性溶液以 30ml/min 速率添加。随着初始增压，在 4.0lbs(1.8kg) 的 TFE 已被添加之后，100ml 的包含 20.0g 的 DSP 的用脱氧的软化水稀释成 1000ml 的引发剂水溶液以 3ml/min 添加。随着初始增压，在总计 22lbs(10.0kg) 的 TFE 已被添加之后，TFE 停止添加并且排空反应器。反应器的内容物被放出，并且移除上清液蜡。分散体的固含量为 37.99 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 215.0nm。分散体被稀释成 14％固体并且在剧烈搅拌下凝聚。凝聚的分散体（细粉）从液体中分离并在 150℃下干燥达 3 天。根据描述于美国专利 4,036,802 中的方法测量的所得的 PTFE 均聚物的标准比重 (SSG) 被确定为 2.1796。

[0316] 热致变色

[0317] 除非另外指明，干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于用于下列实例的聚合物类型测量热致变色。

[0318] 比较例 1 ：具有烃增稳表面活性剂未处理的 PTFE

[0319] 用去离子水将一定量的如上所制备的 PTFE-1 分散体稀释至 5 重量％固体。分散体被凝聚并且经由上文所述的方法分离（处理过的 PTFE 分散体的分离）。然后如此获得的聚合物使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时（用于干燥 PTFE 聚合物的装置）。如描述于测试方法中，关于 PTFE 热致变色的测量，表征干燥的聚合物的热致变色。L^*_i 的所得值为 43.9，示出在热处理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0320] 实例 1 ：PTFE，0.33-0.5 重量％聚合物上 NaOCl，1 小时，环境温度

[0321] 向玻璃树脂釜添加 155g 的 PTFE-1 如上文制备的具有 19.4％固体的分散体。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。向分散体添加 1.0g 的 10-15 重

量%次氯酸钠溶液[聚合物上0.33-0.5重量%NaOCl]。分散体用附连有6.9cm直径,具有45°向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速IKA Works,Inc.,RW20数字顶置式搅拌器以240rpm搅拌达1小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离,在用于干燥PTFE聚合物的装置中干燥,并最终用于变色评估。该聚合物的所得L*为57.2,提供30.6%的L*的%变化,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0322] 实例2:PTFE,0.33-0.5重量%NaOCl聚合物上,1小时,50℃

[0323] 基本上重复实例1的步骤不同的是分散体在50℃下处理而不是室温。向2000ml带夹套的树脂釜添加具有19.6%固含量的305g的PTFE分散体。带有去离子水的净重提高到1188g。分散体被加热至50℃的同时以240rpm搅拌。一旦达到温度,2.0g的10-15重量%NaOCl水性溶液被添加到树脂釜[聚合物上0.33-0.5重量%]。分散体温度保持恒定并且搅拌持续达1小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离,在用于干燥PTFE聚合物的装置中干燥,并最终用于变色评估。该聚合物的所得L*为53.9,提供23.0%的L*的%变化,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0324] 实例3:PTFE,0.16-0.25重量%NaOCl聚合物上,1小时,50℃

[0325] 重复实例2的步骤,不同的是1.0g的10-15重量%NaOCl[聚合物上0.16-0.25重量%NaOCl]被添加到分散体中。该聚合物的所得L*为53.1,提供21.2%的L*的%变化,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0326] 实例4:PTFE,0.33-0.5重量%聚合物上NaOCl,5min,环境温度。

[0327] 重复实例1的步骤,不同的是分散体在开始凝聚作用和分离步骤之前仅混合达5分钟。该聚合物的所得L*为56.4,提供28.8%的L*的%变化,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0328] 实例5:PTFE,0.11-0.17重量%聚合物上NaOCl,1小时,环境温度

[0329] 重复实例1步骤,添加的NaOCl溶液的量由1.0g减少至0.33g[聚合物上0.11-0.17重量%NaOCl]。该聚合物的所得L*为53.2,提供21.4%的L*的%变化,示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表1中。

[0330] 表1:PTFE-NaOCl

[0331]

实例	L*	L*的%变化
比较例1(未处理)	43.9	
实例1	57.2	30.6%
实例2	53.9	23.0%
实例3	53.1	21.2%
实例4	56.4	28.8%
实例5	53.2	21.4%

[0332] 比较例2:具有烃增稳表面活性剂未处理的PTFE

[0333] 向 2L 配有四个金属导流板的玻璃反应器中填充 604.0ml 的软化水和 396.0ml 的 PTFE-2 分散体（密度＝ 1.270，37.99％固体）。用配有四个刀片的搅拌杆的机械搅拌器以 550rpm 搅拌混合物。分散体在 7 ： 45 胶凝，在 8 ： 51 破碎，并且搅拌达总计 10 ： 51，包括 2 分钟的后破碎期间。所得的润湿粉末穿过干酪包布过滤，并用 1000ml 的软化水洗涤 2 次。在类似于上述设计的，不同的是比例被增大的装置中进行干燥，使得烘干机床组件直径为 8 英寸 (20.32cm)，并且不锈钢筛网为 USA 标准测试筛号 20 目。140g 的润湿粉末被铺展在 0.25 英寸深度处配有 PEEK 过滤器的 20 目钢制筛网内。将筛网置于干燥装置中，并在 175℃干燥 23 分钟，具有 50-75ft/min 空气流。

[0334] 如在测试方法，对于 PTFE 的热致变色的测量中所述的表征干燥的聚合物的热致变色，不同的是使用具有 1.0 英寸直径孔的 Hunter Lab ColorFlex 评估薄片的颜色。L^*_i 的所得值为 51.4，示出在热处理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0335] 实例 6 ：PTFE，用 5.0g $NaNO_2$ 凝聚，3.32％，基于 PTFE 的重量。

[0336] 向 2L 配有四个金属导流板的玻璃反应器填充 604.0ml 的软化水和 5.0g 的亚硝酸钠 (3.32％，基于 PTFE 重量）。在轻轻地搅动达五分钟后，添加 396.0ml 的 PTFE-2 分散体（密度＝ 1.270，37.99％固体）。用配有四个刀片的搅拌杆的机械搅拌器以 550rpm 搅拌混合物。分散体在 0 ： 05 时胶凝，在 1 ： 00 时破碎，并且搅拌到总计 3 ： 00，包括 2 分钟的后破碎期间。所得的润湿粉末穿过干酪包布过滤，并用 1000ml 的软化水洗涤 2 次。如在比较例 2 中所述进行干燥。如在测试方法，对于 PTFE 的热致变色的测量中所述的表征干燥的聚合物的热致变色，不同的是使用具有 1.0 英寸直径孔的 Hunter Lab ColorFlex 评估薄片的颜色。该聚合物的所得 L* 为 84.9，提供 93.3％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0337] 实例 7 ：PTFE，用 2.5g $NaNO_2$ 凝聚，1.67％，基于 PTFE 重量

[0338] 重复实例 6 的步骤，不同的是仅加入 2.5g 的 $NaNO_2$ (1.67％，基于 PTFE 的重量）。该聚合物的所得 L* 为 83.5，提供 89.4％的 L* 的％变化，示出处理后显著改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0339] 表 2 ：PTFE-$NaNO_2$

[0340]

实例	L*	L* 的％变化
比较例 1（未处理）	51.4	
实例 6	84.9	93.3％
实例 7	83.5	89.4％

[0341] 章节 E 实例 ：使用高 PH 和氧源处理含氟聚合物分散体以减少含氟聚合物树脂变色

[0342] 含氟聚合物制备

[0343] PTFE-1 制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0344] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离

子脱气水。向高压釜中加入额外的500g去离子脱气水，其包含0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此2次。将高压釜搅拌器设定为65RPM。将20ml包含1.0g过硫酸铵(APS)每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0345] 将高压釜加热至90℃，并且将TFE加入高压釜中，以使高压釜压力达到400psig(2.86MPa)。以80ml/min将150ml引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由11.67g的70％活性二琥珀酸过氧化物(DSP)，0.167g的APS和488.3g的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降10psi(69kPa)时，高压釜压力用TFE恢复至400psig(2.86MPa)并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后100g的TFE已被进料，包含5733ppm的SDS烃稳定表面活性剂和216ppm的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以4ml/min的速率被泵送到高压釜中，直至已加入185ml的表面活性剂溶液。自引发起大约70分钟后，已将1500g的TFE加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为18-19重量％。Dv(50)原生分散体粒度(RDPS)为208nm。

[0346] PTFE分散体的分离

[0347] 向具有内部维度17cm深和13cm直径的一个干净的玻璃树脂釜中装入600g 5重量％的分散体。分散体用附连有6.9cm直径，具有45°向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速IKA Works，Inc.，RW20数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色PTFE聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为265转每分钟(RPM)，并且向树脂釜缓慢加入20ml的20重量％的碳酸铵水性溶液。在距时间零点1分钟处，搅拌速度升高至565RPM并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入600ml的冷（约6℃）去离子水。以240RPM搅拌浆液达5分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0348] 将陶瓷过滤漏斗(10cm内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将30cm乘30cm不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0349] FEP：制备TFE/HFP/PEVE烃稳定的分散体

[0350] 向水平放置的长度与直径的比率为约1.5并且容水量为10加仑(37.9L)的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入60磅(27.2kg)去离子水。然后将反应器温度增加至103℃，同时以46rpm搅拌。将搅拌速度减小至20rpm，并且将反应器放空60秒。用氮气将反应器压力增加至15psig(103kPa)。将搅拌速度增加至46rpm，同时冷却至80℃。将搅拌速度减小至20rpm并且抽吸2psig(14kPa)的真空。包含500ml的脱气去离子水的0.5克Pluronic® 31R1溶液和0.3g的亚硫酸钠的溶液吸进反应器中。反应器以20rpm桨式搅拌，将反应器加热至80℃，排空并用TFE吹扫三次。将搅拌速度增加至46rpm，并且然后将反应器温度增加至103℃。在温度在103℃处变得稳定后，将HFP缓慢加入到所述反应

器中，直至压力为 430psig(2.96MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.34MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后，在聚合反应已经开始后，如由反应器中 10psi(70kPa) 的压力下降，即引发所指出的那样，该相同的引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液二十比一的质量比被泵送到反应器中，用于剩下的聚合反应。在引发的开始，另外的 TFE 以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率被另外添加到反应器中，受到限制是为了防止反应器超过 650psig(4.48MPa) 的最大期望的极限，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0351] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，然后从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.4ml/min，然后从引发后，在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.6ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.8ml/min，导致在反应期间，总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为 201 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0352] 分散体的固含量为 20.07 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量％的 HFP 含量，1.18 重量％的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0353] FEP 分散体的分离

[0354] 分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0355] 热致变色

[0356] 干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于用于下列实例的聚合物类型测量热致变色。

[0357] 比较例 1：具有烃增稳表面活性剂未处理的 PTFE

[0358] 如上文所制备的一定量的 PTFE 分散体用去离子水稀释至 5 重量％固体。分散体被凝聚并且经由上文所述的方法分离（处理过的 PTFE 分散体的分离）。然后如此获得的聚合物使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时（用于干燥 PTFE 聚合物的装置）。如描述于测试方法中，关于 PTFE 热致变色的测量，表征干燥的聚合物的热致变色。L^*_i 的所得值为 43.9，示出在热处理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0359] 实例 1 :PTFE,NaOH pH = 10,臭氧,2.17 小时 @75℃

[0360] 向 2000ml 带夹套的树脂釜中加入 483.6g 的如上文所述的具有 18.6 重量%固含量的 PTFE 分散体。带有去离子水的净重提高到 1800g。当以 300rpm 搅拌时,通过设置夹套循环浴槽的适当温度将分散体加热至 75℃。一旦温度到了,通过向树脂釜中添加约 8 滴 50 重量%氢氧化钠溶液调节分散体的 pH 至 10。分散体穿过 25mm 直径烧结的玻璃、小气泡、注入管随着富臭氧的空气被注入。如此注入的臭氧由 Clearwater Technologies,Inc. Model CD-10 臭氧发生器提供,所述发生器在最大功率操作,具有空气 100cc/min 的进料速率。分散体温度保持恒定并且搅拌持续达 2.17 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离,在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中干燥,并最终用于变色评估。该聚合物的所得 L* 为 61.7,其中 L* 的%变化为 41.0%,示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0361] 实例 2 :PTFE,NaOH pH = 10,臭氧,在 50℃下 3.0 小时

[0362] 重复实例 1 的程序,除了分散体被加热至 50℃而不是 75℃以外,并且处理进行达 3 小时而不是 2.17 小时。该聚合物的所得 L* 为 59.3,其中 L* 的%变化为 35.5%,示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0363] 实例 3 :PTFE,NaOH pH = 10,氧气,在 50℃下 3.0 小时

[0364] 向 2000ml 带夹套的树脂釜添加 465g 的如上文所述的具有 19.4 重量%固含量的 PTFE 分散体。带有去离子水的净重提高到 1800g。当以 300rpm 搅拌时,通过设置夹套循环浴槽的适当温度将分散体加热至 50℃。一旦温度到了,通过向树脂釜中添加约 8 滴 50 重量%氢氧化钠溶液调节分散体的 pH 至 9.9。分散体穿过 25mm 直径烧结的玻璃、小气泡注入管随着氧气被注入。分散体温度保持恒定并且搅拌持续达 3.0 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离,在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中干燥,并最终用于变色评估。该聚合物的所得 L* 为 54.2,其中 L* 的%变化为 23.7%,示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0365] 实例 4 :PTFE,NaOH pH = 9,氧气,在 50℃下 3.0 小时

[0366] 重复实例 3 的程序,不同的是分散体的 pH 用约 4 滴 50 重量%氢氧化钠溶液仅升高至 9。该聚合物的所得 L* 为 51.0,其中 L* 的%变化为 16.4%,示出在处理后具有改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0367] 实例 5 :PTFE,KOH pH = 10,氧气,在 50℃下 3.0 小时

[0368] 重复实例 3 的程序,不同的是分散体的 pH 用约 65 滴 10 重量%氢氧化钾而不是用氢氧化钠升高至 10。该聚合物的所得 L* 为 53.0,其中 L* 的%变化为 21.0%,示出在处理后具有改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0369] 表 1 :PTFE

[0370]

实例	L*	L* 的%变化
比较例 1(未处理)	43.9	
实例 1	61.7	41.0%

实例 2	59.3	35.5%
实例 3	54.2	23.7%
实例 4	51.0	16.4%
实例 5	53.0	21.0%

[0371] 比较例 2 :未处理

[0372] 如 FEP 聚合反应实例 1 中所述聚合的水性 FEP 分散体用去离子水稀释至 5 重量% 固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体,并且通过透过由 Auburn,Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO1 50P1 SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。将固体在设定为 150℃的循环空气烘箱中干燥 16 小时以制得干粉。将干燥粉末模塑以制得彩色膜,如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_i 的所得值为 25.9,示出在热处理未处理过的聚合物时,聚合物的变色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0373] 实例 6 :FEP,pH10,NaOH,H_2O_2,臭氧,在 50C 下 3 小时

[0374] 如上所述聚合的水性 FEP 分散体用去离子水稀释至 5 重量%固体,并且在水浴中预加热至 50℃。用 9 滴 50% NaOH 滴定 1200ml 的 FEP 分散体以增加 pH 至 10。添加 2ml 的 30 重量% H_2O_2。[0.97 重量% H202 至聚合物]。将分散体转移到具有 13.3cm(5-1/4 英寸) 内径的 2000ml 带夹套的玻璃反应器中,其具有循环穿过反应器夹套的 50℃水。具有四个 3.18cm(1.25 英寸长的平坦叶片的叶轮被设定为 45° 角,并且由 LabGlass 以部件编号 8680-130 生产的每根具有 12mm 直径乘 24mm 长的两根注入管,小气泡、烧结玻璃圆筒被放入反应器中。将搅拌设定为 60rpm。每个注入管连接至由 Louisville, Kentucky 的 A2Z Ozone 制造的 AQUA-6 便携式臭氧发生器上。打开臭氧发生器并且用于鼓泡 1.18 标准 L/min(2.5 标准 ft^3/hr) 的臭氧穿过分散体。混合 5 分钟后,分散体温度为 49.2℃,并且启动反应定时器。反应在 3 小时后通过停止搅拌,停止臭氧流,终止热水循环,然后从反应器中移除分散体。凝聚分散体,过滤、干燥并如比较例 2 中所述的模塑。该聚合物的所得 L* 为 31.9,其中 L* 的%变化为 11.2%,示出在处理后具有改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0375] 表 2 :FEP

[0376]

实例	L*	L 的%变化
比较例 2(未处理)	25.9	
实例 6	31.9	11.2%

[0377] 章节 F 实例 :含氟聚合物树脂的氟化以减少变色

[0378] 含氟聚合物制备

[0379] FEP :烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0380] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有

水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。将包含 500ml 脱气去离子水、0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 470psig(3.34MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后，在聚合反应已经开始后，如由反应器中 10psi(69kPa) 的压力下降，即引发所指出的那样，该相同的引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液二十三比一的质量比被泵送到反应器中，用于剩下的聚合反应。在引发的开始，另外的 TFE 以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的目标速率被另外添加到反应器中，受到限制是为了防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望的极限，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从引发开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.2ml/min 的速率加入到反应器中。

[0381] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,182ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,755ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.4ml/min，导致在反应期间，总计 28ml 的表面活性剂溶液被添加。在反应期间，反应器中的压力达到 650psig(4.58MPa) 的最高期望的极限，并且 TFE 进料速率由目标速率降低以控制压力。在聚合物引发后，总的反应时间为 266 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 52ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 100ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0382] 分散体的固含量为 20.30 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 146.8nm。在清洁高压釜时，回收 542 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 16.4g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，11.11 重量％的 HFP 含量，和 1.27 重量％的 PEVE 含量，和 247.5℃的熔点。

[0383] 实例 1：使含氟聚合物树脂暴露于氟

[0384] 如上所述聚合的水性 FEP 分散体在受热的玻璃反应器中凝聚。在水浴中 1250ml 的分散体被加热至 85℃，然后转移到 2,000ml 带夹套的具有四个由 Vineland,NJ 的 Lab Glass 生产的内部导流板的玻璃反应器中，其中温度通过循环 85℃的水穿过夹套来保持。两个高剪切叶轮以 2,470rpm 转动达 3600 秒，导致分散体分离成聚合物相和水相。通过透过由 Auburn,Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。聚合物相在设定为 150℃的循环空气烘箱干燥 40 小时以制得干粉。

[0385] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 L*(L^*_i = 30.5) 对于未处理过的颜色的基础值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 49 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。

[0386] 干燥粉末通过将其挤出穿过给配有口模的 3.81cm(1.5 英寸）单螺杆挤出机提供原料的 28mm 双螺杆挤出机粒化。双螺杆挤出机用作树脂熔化器，并且进行就 FEP 而言的主链稳定化。单螺杆挤出机用作熔体泵以产生穿过任选的筛网组合和口模的移动树脂必要的压力。上文所述的挤出设备为得自 Coperion Corporation 的“Kombiplast”挤出机。耐腐蚀材料用于与聚合物熔体接触的那些部件。双螺杆挤出机具有两个并排设置的共转螺杆。螺杆构型被设计成具有相互啮合外形和紧密的间隙，导致它们可自我擦拭。螺杆构型包括捏合块和输送螺杆轴衬。双螺杆挤出机注入设计来在低剪切速率产生压力用于过滤和粒料形成的单螺杆熔体泵。熔融聚合物穿过 0.95cm(3/8 英寸）口模孔。然后熔体股条在水浴中猝灭以产生被短切以产生粒料的固体股条。

[0387] 挤出机用设定为 350℃的筒体温度和对于双螺杆挤出机 200rpm 的螺杆转速和对于单螺杆挤出机 20rpm 的螺杆转速下操作。聚合物粉末以 9.07kg/hr(20lb/hr) 进料。

[0388] 氟化反应器用于通过使它们暴露于氟进一步处理粒料。氟化反应器为配有气体入口和排气接管以及电热炉的改进的双锥共混机，如描述于 US 4,626,587。反应器以静态模式操作。氟化在 190℃下进行，具有以氟 / 氮 4/96 体积％比率操作 30 分钟，以氟 / 氮 7/93 体积％比率操作 30 分钟，然后以氟 / 氮 10/90 体积％比率操作 360 分钟。在循环的最后，停止氟流，关闭电热套并放空反应器。残余的氟用氮从反应器中吹出。重复该循环。

[0389] 挤出的粒料和氟化的粒料被模制以产生彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。测量示于表 1 中。暴露于氟之后所获得的 L*(L^*_t) 为 72.2，其中 L* 的％变化为 84.8％，指示出具有超过起始粉末的大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。还值得注意的是，挤出机的条件随着更高的温度、更高的剪切速率和更长的停留时间比模塑操作以产生膜测试薄片的条件更苛刻。挤出机的更苛刻的条件导致相比于模塑粉末样品在聚合物树脂暴露于氟之前，挤出的粒料的测试薄片表现出 L* 初始降低。

[0390] 表 1

[0391]

状态	L*	L* 的％变化
起始的粉末	30.5	-
挤出的粒料	19.2	-23.0％
氟化的粒料	72.2	84.8％

[0392] 章节 G 实例：使用预处理和含氟聚合物树脂的氟化以减少变色

[0393] 含氟聚合物制备

[0394] FEP-1：烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0395] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应

器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。包含 500ml 的脱气去离子水的 0.5 克 Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 的亚硫酸钠的溶液吸进反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 470psig(3.34MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后，在聚合反应已经开始后，如由反应器中 10psi(69kPa) 的压力下降，即引发所指出的那样，该相同的引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液二十三比一的质量比被泵送到反应器中，用于剩下的聚合反应。在引发的开始，另外的 TFE 以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的目标速率被另外添加到反应器中，受到限制是为了防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望的极限，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从引发开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.2ml/min 的速率加入到反应器中。

[0396] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,182ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,755ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.4ml/min，导致在反应期间，总计 28ml 的表面活性剂溶液被添加。在反应期间，反应器中的压力达到 650psig(4.58MPa) 的最高期望的极限，并且 TFE 进料速率由目标速率降低以控制压力。在聚合物引发后，总的反应时间为 266 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 52ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 100ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0397] 分散体的固含量为 20.30 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 146.8nm。在清洁高压釜时，回收 542 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 16.4g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，11.11 重量％的 HFP 含量，和 1.27 重量％的 PEVE 含量，和 247.5℃的熔点。

[0398] FEP-2：烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0399] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psi(87.6kPa)。包含 500ml 的脱气去离子水的 0.5 克 Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 的亚硫酸钠的溶液吸进反应器中。反应器以 20rpm

桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 430psig(3.07MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由 10psi(69kPa) 反应器压降示出的聚合反应已开始（即引发）之后，以二十比一的 TFE 与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中，以用于剩余的聚合反应。引发时，还开始以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率将额外的 TFE 加入到反应器中，所述速率受限以防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望限值，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0400] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，然后从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.4ml/min，然后从引发后，在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.6ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.8ml/min，导致在反应期间，总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为 201 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0401] 分散体的固含量为 20.07 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量％的 HFP 含量，1.18 重量％的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0402] 热致变色

[0403] 经干燥的聚合物如上文测试方法章节中所述的如测量适用于用于下列实例的聚合物类型热致变色表征。

[0404] 实例 1：通过暴露于氧气随后通过暴露于氟预处理含氟聚合物树脂

[0405] 如上文聚合的水性 FEP-1 分散体在受热的玻璃反应器中凝聚。在水浴中 1250ml 的分散体被加热至 85℃，然后转移到 2,000ml 带夹套的具有四个由 Vineland,NJ 的 Lab Glass 生产的内部导流板的玻璃反应器中，其中温度通过循环 85℃的水穿过夹套来保持。两个高剪切叶轮以 2,470rpm 转动达 3600 秒，导致分散体分离成聚合物相和水相。通过透过由 Auburn,Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。聚合物相在设定为 150℃的循环空气烘箱干燥 40 小时以制得干粉。

[0406] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 $L^*(L^*_i = 30.5)$ 对于未处理过的颜色的基础

值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 49 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。所测量的颜色示出为表 1 中的“起始的粉末”。

[0407] 所有的实验用配有注入探头的 25mm 双螺杆挤出机进行，所述探头为具有与在反应区中的挤出机筒体的表面齐平的纵向镗孔开口，并且真空口连接至氟 / 氢氟酸洗擦系统。双螺杆挤出机向配有口模的 3.81cm(1.5 英寸) 单螺杆挤出机供料。双螺杆挤出机用作树脂熔化器和端基反应器，其中进行期望的端基，并且就 FEP 而言，主链的稳定化。单螺杆挤出机用作熔体泵以产生穿过任选的筛网组合和口模的移动树脂必要的压力。

[0408] 上文所述的挤出设备为得自 Coperion Corporation 的“Kombiplast”挤出机。耐腐蚀材料用于与聚合物熔体和氟化剂接触的那些部件。双螺杆挤出机具有两个并排设置的共转螺杆。螺杆构型被设计成具有相互啮合外形和紧密的间隙，导致它们可自我擦拭。螺杆构型包括捏合块、混合元件和输送螺杆轴衬。挤出机的第一个 19.4 长度 / 直径 (L/D，D 为轴衬的直径) 为熔融区。这里包含进料、固体输送和捏合块区域。捏合块区域提供高剪切并且确保聚合物正确的熔融。熔融区域随着形成熔体密封的左旋的轴衬 (向后泵送) 结束，并且确保最终捏合块完整的填充。试剂在该区域后被立即注入。下一个 20.7L/D 包含注入、混合和反应区，具有多个混合元件并且组成挤出机的反应区。所用的混合元件和它们的布置组成四个工作区，具有 TME 元件之后是带有单个 ZME 元件的工作区。下一个 5.4L/D 包含真空提取区 (脱挥发份区)，该区连接至根据正在进行的反应，设计来中和 F_2、HF 和其它反应产物的洗擦系统。真空提取区遵循常规的设计，所述设计包括提供自由体积的熔融促进单元，使得熔融聚合物暴露于低于大气压的压力，这阻止反应性和腐蚀性气体逸出至大气环境中。真空在介于 55-90kPa 真空度 (8 和 13psia) 之间操作。底切轴衬 (SK) 为在挤出机真空提取区域提供促进元件的有效途径。最终 3.3L/D 用于提供真空密封和抽吸熔融聚合物至单螺杆挤出机。化学反应主要发生在介于注射喷嘴和包含混合区的真空口之间的区域中。就 FEP 而言的主链稳定性发生在捏合块区和混合区两者中。双螺杆挤出机注入设计来在低剪切速率产生压力用于过滤和粒料形成的单螺杆熔体泵。熔融聚合物穿过 0.95cm(3/8 英寸) 口模孔。然后熔体股条在水浴中猝灭以产生固体股条。然后股条被短切以产生粒料。

[0409] 双螺杆挤出机用 350℃的筒体温度和 200rpm 螺杆转速操作。单螺杆挤出机用 350℃的筒体温度和 20rpm 螺杆转速操作。聚合物以 18kg/hr 被供应给挤出机。

[0410] 干燥、压缩空气以氧气对聚合物 0.10 重量％的比率被通过喷嘴注入至注入区。粒料在设定为 150℃的循环热空气箱干燥 40 小时以移除任何残余的水分。

[0411] 与得自空气注入的氧气反应制备的粒料在相同的条件下穿过挤出机再次处理，不同的是空气被替换为 10 体积％氟和 90 体积％氮的气体。气体以氟对聚合物 0.08 重量％的比率被注入。

[0412] 将用空气注入制得的粒料和用空气注入之后是氟注入制得的粒料模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色示于表 1。在用空气注入预处理之后获得的 L*(L^*_t) 为 71.2，其中 L* 的％变化为 82.7％，示出具有超过起始的粉末的改善的颜色。在后续暴露于氟获得的 L*(L^*_t) 为 79.5，其中 L* 的％变化为 99.6％，示出当两者预处理和氟化合并时甚至更大的改善。

[0413] 表 1

[0414]

状态	L*	L*的%变化
起始的粉末	30.5	
用空气注入制得的粒料	71.2	82.7%
用空气注入之后是氟注入制得的粒料	79.5	99.6%

[0415] 实例 2：预处理含氟聚合物分散体加上预处理含氟聚合物树脂，随后含氟聚合物树脂暴露于氟

[0416] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP-2 分散体稀释至 5 重量%固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。将固体在设定为 150℃的循环空气烘箱中干燥 16 小时以制得干粉。

[0417] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 $L^*(L^*_i = 25.9)$ 对于未处理过的颜色的基础值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 53 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。所测量的颜色示出为表 2 中的“起始的粉末”。

[0418] 分散体预处理：上文所述的 1200ml 的 5 重量%固体 FEP 分散体在水浴中预加热至 50℃。分散体和 2ml30 重量% H_2O_2 加入到具有 13.3cm(5-1/4 英寸）内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有循环通过反应器夹套的 50℃水。具有四个 3.18cm(1.25 英寸）长的平坦叶片的叶轮被设定为 45° 角，并且由 LabGlass 以部件编号 8680-130 生产的每根具有 12mm 直径乘 24mm 长的两根注入管，小气泡、烧结玻璃圆筒被放入反应器中。将注射管连接至气源，所述气源通过由 W.A.Hammond Drierite Company(Xenia，Ohio) 生产的 Drierite 27068 型气体纯化柱，并且调节所述气源以递送 1.42 标准 L/min(3.0 标准 ft^3/h)。将搅拌设定为 60rpm。搅拌 5 分钟后，分散体温度为 48.5℃，并且启动反应定时器。反应七小时后，加入 42ml 去离子水和 2ml30 重量% H_2O_2 以替代蒸发损失。16 小时后，通过停止搅拌器、终止气流、中断热水循环使反应终止，然后将分散体从反应器中取出。分散体如上文所述被凝聚、过滤、干燥和模塑。测量的着色示出于表 2 中“H_2O_2 处理后的粉末”。

[0419] 树脂预处理：在“用于干燥 FEP 聚合物的装置”中所述的具有使用三个由 Louisville，Kentucky 的 A2Z Ozone 制造的 AQUA-6 便携式臭氧发生器，穿过在聚合物床上三个均匀分布的喷嘴来排放臭氧设备中，固体用 180℃富臭氧空气干燥达 2 小时。用臭氧干燥含氟聚合物树脂为在含氟聚合物暴露于氟之前树脂的另一种预处理。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，并且如上文测试方法中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色测量。所测量的颜色示出于表 2 中“臭氧干燥后的粉末”。重复干燥以产生 10kg 的干燥粉末。

[0420] 干燥粉末通过将其挤出穿过给配有口模的 3.81cm(1.5 英寸）单螺杆挤出机提供原料的 28mm 双螺杆挤出机粒化。双螺杆挤出机用作树脂熔化器，并且进行就 FEP 而言的主链稳定化。单螺杆挤出机用作熔体泵以产生穿过任选的筛网组合和口模的移动树脂必要的

压力。上文所述的挤出设备为得自 Coperion Corporation 的“Kombiplast”挤出机。耐腐蚀材料用于与聚合物熔体接触的那些部件。双螺杆挤出机具有两个并排设置的共转螺杆。螺杆构型被设计成具有相互啮合外形和紧密的间隙，导致它们可自我擦拭。螺杆构型包括捏合块和输送螺杆轴衬。双螺杆挤出机注入设计来在低剪切速率产生压力用于过滤和粒料形成的单螺杆熔体泵。熔融聚合物穿过 0.95cm(3/8 英寸）口模孔。然后熔体股条在水浴中猝灭以产生固体股条。然后股条被短切以产生粒料。

[0421] 挤出机用设定为 350℃的筒体温度和对于双螺杆挤出机 200rpm 的螺杆转速和对于单螺杆挤出机 20rpm 的螺杆转速下操作。聚合物粉末以 9.07kg/hr(20lb/hr) 进料。

[0422] 氟暴露：氟化反应器用于进一步处理粒料。氟化反应器为配有气体入口和排气接管以及电热炉的改进的双锥共混机，如描述于 US 4,626,587。反应器以静态模式操作。氟化在 190℃下进行，具有以氟 / 氮 4/96 体积％比率操作 30 分钟，以氟 / 氮 7/93 体积％比率操作 30 分钟，然后以氟 / 氮 10/90 体积％比率操作 360 分钟。在循环的最后，停止氟流，关闭电热套并放空反应器。残余的氟用氮从反应器中吹出。

[0423] 将预处理之前的粉末、H_2O_2 之后的粉末（分散体预处理）、臭氧干燥（树脂预处理）之后的粉末、挤出的粒料和氟化的粒料模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色。所测量的颜色示于表 2 中。分散体预处理和含氟聚合物树脂分离后获得的 L* 为 37.4，其中 L* 的％变化为 21.4％，示出用 H_2O_2 预处理分散体之后具有大大改善的颜色。后续的用臭氧干燥之后获得的 L* 为 67.6，其中 L* 的％变化为 77.5％，示出当使用该第二预处理时，具有相当改善的颜色。在后续暴露于氟获得的 L* 为 75.9，其中 L* 的％变化为 92.9％，示出当预处理（多个预处理）和氟化合并时甚至更大的改善。还值得注意的是，挤出机的条件随着更高的温度、更高的剪切速率和更长的停留时间比模塑操作以产生膜测试薄片的条件更苛刻。挤出机的更苛刻的条件导致相比于模塑粉末样品在聚合物树脂暴露于氟之前，挤出的粒料的测试薄片表现出 L* 初始降低。

[0424] 表 2

[0425]

状态	L*	L*的%变化 相对于原料
起始的粉末	25.9	-
H_2O_2 处理之后的粉末（分散体预处理）	37.4	21.4%
臭氧干燥后的粉末 （树脂预处理）	67.6	77.5%
挤出的粒料	61.9	66.9%
氟化的粒料	75.9	92.9%

[0426] 章节 H 实例：使用加热和氧源处理含氟聚合物树脂以减少变色

[0427] 用于动态干燥 PTFE 聚合物的装置

[0428] 用于模拟商业上干燥 PTFE 细粉的实验室烘干机被构造为如下：将 4 英寸 (10.16cm) 长度的不锈钢管在一端绞出螺纹并且用标准不锈钢管帽拧上。在管帽的中央钻一个 1.75 英寸 (4.45cm) 的孔，穿过该孔引入热源和空气源。标准 4″ (10.16cm) 管接头沿着径向轴被锯掉一半，并且将一片的被锯端对接焊接在管帽向背对的管的末端。该组件的

总体长度为约 30 英寸 (76.2cm)，并且组件用管帽在顶部安装在竖直位置。为了添加控制热电偶，4″ 管组件在组件底部上方 1.75 英寸 (4.45cm) 位置被钻孔攻螺成 1/4 英寸 (6.35mm) 管接头。拧进 1/8 英寸 (3.175mm) Swagelok 配件的 1/4 英寸 (6.35mm) 阳管被拧进组件，并且钻通以允许欲被延伸的 1/8 英寸 (3.175mm) J- 型热电偶的顶端穿过配件并固定在管的径向中心。为了加入另一种气体，4 英寸 (10.16cm) 管组件在距热电偶口 180° 位置，并且在组件底部上方高出 3.75 英寸 (9.5cm) 处被钻孔攻螺成 1/4 英寸 (6.35mm) 管配件。拧进 1/4 英寸 (6.35mm) Swagelok 配件的 1/4 英寸 (6.35mm) 阳管被拧进组件，并且钻通以允许欲被延伸的 1/4 英寸 (6.35mm) 不锈钢管的开口端穿过配件并固定在管的径向中心。整个管组件用能够轻易耐受 200℃连续使用的耐热绝缘封装。

[0429] 用于承载聚合物的烘干机基座组件被构造为如下 :4″ (10.16cm) 不锈钢管沿着径向轴被锯掉一半，并且将一片的被锯端点焊上具有 1.0mm 线径和 31mm 正方形开口的不锈钢筛网。将聚醚醚酮 (PEEK) 或尼龙 6,6 织物的过滤介质切割成 4 英寸 (10.16cm) 盘，并放在筛网基座上。将 4 英寸 (10.16cm) 的不锈钢筛网盘放在过滤织物顶部上以将其牢固地保持在适当的位置。所用的织物包括具有美国专利 5,391,709 中描述的特性的尼龙 6,6 织物和 PEEK 织物。在操作中，将约 1/4 英寸 (6.35mm) 的聚合物均匀地铺放在整个滤床上，并且将烘干机基座组件螺旋进入管组件的底部。

[0430] 用于该干燥装置的热源和空气源为由 Racine，WI 的 Master Appliance Corp. 制造的 Master 热风枪，型号 HG-751B。该热风枪的端部可被紧密地引进，并且由在管组件顶部的帽中的孔支撑。气流的控制通过调节热风枪进气口上的阻尼器设法完成。温度的控制由 Fairmont WV 的 Electronic Control Systems，Inc. 制造的 ECS Model 800-377 控制器来保持。如下进行控制器对热风枪的适应 :移除热风枪的双极电源开关。对热风枪的所有电力经由 ECS 控制器路径。鼓风机电力由 ECS 控制器开 / 关切换直接提供。加热器电路直接连接到 ECS 控制器输出。定位在聚合物床上方的管组件上的热电偶用作控制器测量装置。

[0431] 上述装置通常用于在 170℃下干燥 PTFE 细粉达 1 小时，并可易于保持那个温度，精确至 ±1℃。

[0432] 用于动态干燥 FEP 聚合物的装置

[0433] 使用设计与用于动态干燥 PTFE 聚合物的设备中所述那些相类似的设备，不同的是增加标度，使得烘干机床组件直径为 8 英寸 (20.32cm)，并且不锈钢筛网为 USA 标准测试筛号 20 目。除非另外说明，否则所述装置用于以 180℃空气将 FEP 干燥两小时，并且可易于保持那个温度，精确至 ±1℃。典型的聚合物负载为 18 克干重的聚合物。

[0434] 通过添加三个均匀间距的喷嘴来形成第二烘干机床组件，所述喷嘴的中心线位于聚合物床上方 3.0cm。所述喷嘴可用于将额外的气体引入到干燥空气中。许多可能的构型之一为将由 A2Z Ozone(Louisville,Kentucky) 制造的 AQUA-6 便携式臭氧发生器连接至每个喷嘴。

[0435] 含氟聚合物制备

[0436] FEP 1 :烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0437] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60

秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm,同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm,并且真空被拉至 12.7psia(88kPa)。包含 500ml 脱气的去离子水、0.5 克的 Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 的亚硫酸钠的溶液被吸进反应器。反应器以 20rpm 桨式搅拌,将反应器加热至 80℃,排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm,并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后,将 HFP 缓慢加入到所述反应器中,直至压力为 470psig(3.34MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量%过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后,在聚合反应已经开始后,如由反应器中 10psi(69kPa) 的压力下降,即引发所指出的那样,该相同的引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液二十三比一的质量比被泵送到反应器中,用于剩下的聚合反应。在引发的开始,另外的 TFE 以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的目标速率被另外添加到反应器中,受到限制是为了防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望的极限,直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外,从引发开始,在反应持续时间内,将液体 PEVE 以 0.2ml/min 的速率加入到反应器中。

[0438] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料,包含 45,182ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,755ppm 的 30%氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后,在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后,水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min,并且从引发后,在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后,最终增加至 0.4ml/min,导致在反应期间,总计 28ml 的表面活性剂溶液被添加。在反应期间,反应器中的压力达到 650psig(4.58MPa) 的最高期望的极限,并且 TFE 进料速率由目标速率降低以控制压力。在聚合物引发后,总的反应时间为 266 分钟,在那期间,加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 52ml 的 PEVE。在反应阶段结束时,停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料 ;将额外的 100ml 表面活性剂溶液加入到反应器中,并且将反应器冷却,同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时,将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后,用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时,在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。分散体的固含量为 20.30 重量%,并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 146.8nm。在清洁高压釜时,回收 542 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 16.4g/10min 的熔体流动速率 (MFR),11.11 重量%的 HFP 含量,和 1.27 重量%的 PEVE 含量,和 247.5℃的熔点。

[0439] FEP 2 :烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0440] 使用与如制备 FEP 1 中相同的条件进行聚合反应,不同的是在反应期间总计的 TFE 进料、PEVE 泵送速率、泵送的引发剂速率和水性表面活性剂溶液添加。从引发开始,以 0.3ml/min 的速率向反应器添加液体 PEVE,并且在加入 64ml 的 PEVE 以后停止。从引发开始,在整个反应期间,引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液十八比一的质量比被泵送到反应器中。水性表面活性剂溶液包含 45,175ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,917ppm 的 30%氢氧化铵溶液。修改水性表面活性剂溶液泵送计划表使得从引发后,在 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料以后,包水性性表面活性剂的溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中,然后从引发后,在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后,水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min,导致在反应期间,总计 50ml 的表面活性剂溶液被添加。在反应期间,反应器中

的压力达到650psig(4.58MPa)的最高期望的极限，并且TFE进料速率由目标速率降低以限制压力。在聚合物引发后，总的反应时间为311分钟，在那期间，加入了10.2lb(4.63kg)的TFE和64ml的PEVE。在反应周期的最后，向反应器中加入另外的100ml表面活性剂溶液。

[0441] 分散体的固含量为17.64重量%，并且Dv(50)原生分散体粒度(RDPS)为174.1nm，298克的湿凝结物通过清洁高压釜被回收。TFE/HFP/PEVE三元共聚物(FEP)具有20.1g/10min的熔体流动速率(MFR)，10.27重量%的HFP含量，和1.27重量%的PEVE含量，和251.2℃的熔点。

[0442] FEP 3：烃稳定的TFE/HFP/PEVE分散体的制备

[0443] 向水平放置的长度与直径的比率为约1.5并且容水量为10加仑(37.9L)的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入60磅(27.2kg)去离子水。然后将反应器温度增加至103℃，同时以46rpm搅拌。将搅拌速度减小至20rpm，并且将反应器放空60秒。用氮气将反应器压力增加至15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至46rpm，同时冷却至80℃。将搅拌器速度减小至20rpm，并且真空被拉至12.7psia(88kPa)。包含500ml脱气的去离子水、0.5克的Pluronic® 31R1溶液和0.3g的亚硫酸钠的溶液被吸进反应器。反应器以20rpm桨式搅拌，将反应器加热至80℃，排空并用TFE吹扫三次。将搅拌速度增加至46rpm，并且然后将反应器温度增加至103℃。在温度在103℃处变得稳定后，将HFP缓慢加入到所述反应器中，直至压力为430psig(3.07MPa)。将112ml的液体PEVE注入到反应器中。随后将TFE加入到反应器中以实现630psig(4.45MPa)的最终压力。然后将80ml新鲜配制的包含2.20重量%过硫酸铵(APS)的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由10psi(69kPa)反应器压降示出的聚合反应已开始(即引发)之后，以二十比一的TFE与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中，以用于剩余的聚合反应。引发时，还开始以0.06lb/min(0.03kg/min)的速率将额外的TFE加入到反应器中，所述速率受限以防止反应器超过650psig(4.58MPa)的最大期望限值，直至引发后向反应器中加入总计12.0lb(5.44kg)的TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体PEVE以0.3ml/min的速率加入到反应器中。

[0444] 从引发后4.0lb(1.8kg)的TFE已被进料，包含45,176ppm的SDS烃稳定表面活性剂和60,834ppm的30%氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以0.2ml/min的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在6.0lb(2.7kg)的TFE已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至0.3ml/min，然后从引发后，在8.0lb(3.6kg)的TFE已被进料以后，增加至0.4ml/min，然后从引发后，在10.0lb(4.5kg)的TFE已被进料以后，增加至0.6ml/min，并且从引发后，在11.0lb(5.0kg)的TFE已被进料以后，最终增加至0.8ml/min，导致在反应期间，总计47ml的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为201分钟，在那期间，加入了12.0lb(5.44kg)的TFE和60ml的PEVE。在反应阶段结束时，停止TFE进料、PEVE进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的25ml表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0445] 分散体的固含量为20.07重量%，并且Dv(50)原生分散体粒度(RDPS)为143.2nm。在清洁高压釜时，回收703克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE三元共聚物(FEP)具有

29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量％的 HFP 含量，1.18 重量％的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0446] PTFE 制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0447] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器设定为 65RPM。将 20ml 包含 1.0g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0448] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 11.67g 的 70％活性二琥珀酸过氧化物 (DSP)，0.167g 的 APS 和 488.3g 的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 100g 的 TFE 已被进料，包含 5733ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 216ppm 的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以 4ml/min 的速率被泵送到高压釜中，直至已加入 185ml 的表面活性剂溶液。自引发起大约 70 分钟后，已将 1500g 的 TFE 加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为 18-19 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 208nm。

[0449] PTFE 分散体的分离

[0450] 向具有内部维度 17cm 深和 13cm 直径的一个干净的玻璃树脂釜中装入 600g 5 重量％的分散体。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色 PTFE 聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为 265 转每分钟 (RPM)，并且向树脂釜缓慢加入 20ml 的 20 重量％的碳酸铵水性溶液。在距时间零点 1 分钟处，搅拌速度升高至 565RPM 并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入 600ml 的冷（约 6℃）去离子水。以 240RPM 搅拌浆液达 5 分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0451] 将陶瓷过滤漏斗 (10cm 内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将 30cm 乘 30cm 不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml 另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0452] 实例 1：低于熔点加热 FEP

[0453] 如上所述聚合的水性 FEP 1 分散体在受热的玻璃反应器中凝聚。在水浴中，将 1250ml 的分散体加热至 85℃，然后转移到 2,000ml 带夹套的具有四个由 Vineland，NJ 的 Lab Glass 生产的内部导流板的玻璃反应器中，其中温度通过循环 85℃的热水穿过夹套来保持。两个高剪切叶轮以 2,470rpm 转动达 3600 秒，导致分散体分离成聚合物相和水相。通过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型号的 150 微米目

的滤袋过滤内容物。聚合物在设定为 150℃的循环空气烘箱干燥 40 小时以制得干粉。

[0454] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 L*(L^*_i = 30.5) 对于未处理过的颜色的基础值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 49 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。

[0455] 将每个包含 7.0 克的干粉的四个样品放在 7.62cm(3.00 英寸）直径的一次性铝盘中。该盘被放在 Fisher Scientific 型号 126 实验室热空气箱中。打开空气风扇以引入 154 标准升 / 小时 (5.45 标准 ft^3/ 小时）的空气（补充空气）。调节温度设定点使得放在烘箱中盘的正上方的热电偶读数为 235℃。盘在 5、9、14 和 21 天后被移除。未处理过的和烤过的粉末使用如描述于 ASTM D 2116-07 第 11 段的标准条件贯穿熔融指数测定仪以模拟在熔融加工时经历的条件。观察并记录挤出物条的颜色。由贯穿测定仪产生的每个样品以及尚未通过测定仪的粉末被模塑以制得彩色膜，如在测试方法中关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量所述。如上文所述在测试方法章节中所阐述的测定相对于 FEP 标准的 L* 和 L* 的％变化。观察和测量示于表 I 中。21 天后，对于在低于含氟聚合物熔点的温度暴露于氧源（空气）的含氟聚合物，发现超过未处理过的含氟聚合物 81.1％的改善。另外要注意的是在测定仪中比存在于模塑操作以产生膜测试薄片有更高的温度。在低于融点的温度下，在将干粉暴露于氧源之前，在测定仪中更高的温度导致挤出的条的测试薄片相比于模塑粉末样品表现出在 L* 上初始降低。

[0456] 表 1

[0457]

空气焙烧时间（天）	测定仪挤出物外观	L*	L*的%变化
未贯穿测定仪		30.5	-
0	褐色	7.4	-47.0%
5	淡褐色	45.0	29.5%
9	浅棕褐色	55.4	50.6%
14	轻微变色	63.1	66.3%
21	透明	70.4	81.1%

[0458] 实例 2 :超过熔点加热 FEP

[0459] 如上所述聚合的水性 FEP-2 分散体通过在由 Baltimore，Maryland 的 Hedwin Corporation 制造的 20 升 Cubitainer® 中冷冻分散体凝聚。将 Cubitainer® 放在由 Cincinnati，Ohio 的 Environmental Equipment 制造的 So-Low CH25-13 型号的冷冻机中，其保持在 -30℃并且冷冻达 40 小时。然后移除 Cubitainer® 并使其解冻达 40 小时。通过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型号的 150 微米目的滤袋过滤内容物。将固体在设定为 150℃的循环空气烘箱中干燥 40 小时以制得干粉。

[0460] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 L*(L^*_i = 35.6) 对于未处理过的颜色的基础值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 44 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。

[0461] 40.1 克的干粉被均匀分布在具有渐缩的侧面的为 17.15cm(6.75 英寸）乘 7.62cm(3.00 英寸）乘 5.72cm(2.25 英寸）深的 #637 一次性的铝盘中。盘被放在 Fisher Scientific 126 型号的实验室烘箱中。打开空气风扇以引入 154 标准升 / 小时 (5.45 标准 ft^3/ 小时）的空气（补充空气）。调节温度设定点使得放在烘箱中盘的正上方的热电偶读数为 365℃。2 小时后移除盘并使其冷却。所得的聚合物为薄型、起泡的白色块。移除聚合物并且模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。如上文所述在测试方法章节中所阐述的测定相对于 FEP 标准的 L* 和 L* 的％变化。测量示于表 2 中。对于在超过含氟聚合物熔点的温度下将含氟聚合物暴露于氧源（空气），发现超过未处理过的含氟聚合物 93.9％的改善。

[0462] 表 2

[0463]

状态	L*	L* 的％变化
起始的粉末	35.6	
焙烧后	77.0	93.9％

[0464] 实例 3 ：使用动态干燥来干燥 FEP

[0465] 用去离子水将如上所述聚合的水性 FEP-3 分散体稀释至 5 重量％固体。分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0466] 固体的一部分在设定为 150℃的循环空气烘箱干燥 40 小时以制得干粉。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_i 的所得值为 25.9，表明未处理的聚合物热加工时聚合物变色。测量示于表 3 中。

[0467] 通过在 8 英寸 (20.32cm) 直径 PEEK 织物上均匀分布干重 18 克的聚合物将另一部分的固体干燥，所述织物具有描述于美国专利 5,391,709 中的特性，其由 USA 标准试验筛编号 20 目不锈钢筛网支撑，以及在上文所述的用于可熔融加工的含氟聚合物的干燥装置中，用 180℃的空气通过聚合物床达 2 小时。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_t 的所得值为 44.8，提供 35.1％的 L* 的％变化，示出尽管显著更短的干燥时间，通过具有 180℃空气的聚合物的动态干燥而改善。测量示于表 3 中。

[0468] 通过在 8 英寸 (20.32cm) 直径 PEEK 织物上均匀分布干重 18 克的聚合物将另一部分的固体干燥，所述织物具有描述于美国专利 5,391,709 中的特性，其由 USA 标准试验筛编号 20 目不锈钢筛网支撑，并且通过由 Louisville，，Kentucky 的 A2Z Ozone 制造的三个 AQUA-6 便携式臭氧发生器供应的 180℃富臭氧的空气通过聚合物床达 2 小时。将干燥粉末模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。L^*_t 的所得值为 55.8，提供 55.6％的 L* 的％变化，示出尽管显著更短的干燥时间，通过具有 180℃空气的聚合物的动态臭氧干燥而改善。

[0469] 表 3

[0470]

状态	L*	L*的%变化
150℃静态空气干燥	25.9	
180℃动态空气干燥	44.8	35.1%
180℃动态臭氧干燥	55.8	55.6%

[0471] 实例 4 :PTFE 使用动态干燥来干燥

[0472] 用去离子水将如上所述聚合的水性 PTFE 分散体稀释至 5 重量%固体。经由上述方法 (PTFE 分散体的分离) 使分散体凝聚和分离。

[0473] 固体的一部分在设定为 170℃的循环空气烘箱干燥达 2 小时从而产生干粉。如测试方法 PTFE 热致变色测量中所述,将干燥聚合物进行热致变色表征。L^*_i 的所得值为 37.7,示出在热处理未处理过的聚合物时,聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 4 中。

[0474] 然后另一部分的固体使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时 (用于干燥 PTFE 聚合物的装置)。如测试方法 PTFE 热致变色测量中所述,将干燥聚合物进行热致变色表征。L^*_t 的所得值为 43.9,提供 7.9%的 L* 的%变化,示出尽管更短的干燥时间,通过具有 170℃空气的聚合物的动态干燥而改善。测量示于表 4 中。

[0475] 然后另一部分的固体使用上文所述的 PTFE 干燥机 (用于 PTFE 聚合物干燥的装置),用添加富臭氧空气在 170℃下干燥达 30 分钟。在干燥时间期间,100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在全功率设置下操作的 Clearwater Technologies,Inc.Model CD-10 臭氧发生器产生。L^*_t 的所得值为 65.9,提供 50.7%的 L* 的%变化,示出通过用 170℃臭氧动态干燥聚合物而改善。测量示于表 4 中。

[0476] 表 4

[0477]

状态	L*	L*的%变化
150℃静态空气干燥	37.7	
180℃动态空气干燥	43.9	7.9%
180℃动态臭氧干燥	65.9	50.7%

[0478] 章节 I 实例 :使用熔融挤塑和暴露于氧源处理含氟聚合物树脂以减少变色

[0479] 含氟聚合物制备

[0480] FEP 1 :烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0481] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃,同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm,并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm,同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm,并且抽真空至 12.7psia(88kPa)。将包含 500mL 脱气去离子水、

0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm 桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 470psig(3.34MPa)。将 112mL 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80mL 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后，在聚合反应已经开始后，如由反应器中 10psi(69kPa) 的压力下降，即引发所指出的那样，该相同的引发剂溶液以 TFE 对引发剂溶液二十三比一的质量比被泵送到反应器中，用于剩下的聚合反应。在引发的开始，另外的 TFE 以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的目标速率被另外添加到反应器中，受到限制是为了防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望的极限，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从引发开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.2mL/min 的速率加入到反应器中。

[0482] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,182ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,755ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.4ml/min，导致在反应期间，总计 28ml 的表面活性剂溶液被添加。在反应期间，反应器中的压力达到 650psig(4.58MPa) 的最高期望的极限，并且 TFE 进料速率由目标速率降低以控制压力。在聚合物引发后，总的反应时间为 266 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 52ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 100ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。分散体的固含量为 20.30 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 146.8nm。在清洁高压釜时，回收 542 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 16.4g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，11.11 重量％的 HFP 含量，和 1.27 重量％的 PEVE 含量，和 247.5℃的熔点。

[0483] 实例 1：FEP 的氧化反应性挤出

[0484] 如上所述聚合的水性 FEP 分散体在受热的玻璃反应器中凝聚。将 1250ml 的分散体在水浴中加热至 85℃，然后转移到 2,000ml 带夹套的具有四个由 Vineland，NJ 的 Lab Glass 生产的内部导流板的玻璃反应器中，其中温度通过循环 85℃的水穿过夹套来保持。两个高剪切叶轮以 2,470rpm 转动达 3600 秒，导致分散体分离成聚合物相和水相。通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。聚合物相在设定为 150℃的循环空气烘箱干燥达 40 小时以制得干粉。

[0485] 将干燥粉末的样品模塑以制得彩色膜，如上文测试方法章节中所述的如测量关于可熔融加工的含氟聚合物的热致变色，以建立 $L^*(L^*_i = 30.5)$ 对于未处理过的颜色的基础值，所述值比使用全氟辛酸铵含氟表面活性剂制造的商业品质的 FEP 含氟聚合物树脂的 L* 值低超过 49 个 L 单元，其中用于该样品的标准为 79.7。

[0486] 所有的实验用配有注入探头的 25mm 双螺杆挤出机进行，所述探头为具有与在反应区中的挤出机筒体的表面齐平的纵向镗孔开口，并且真空口连接至氟 / 氢氟酸洗擦系统。双螺杆挤出机向配有口模的 3.81cm(1.5 英寸) 单螺杆挤出机供料。双螺杆挤出机用作树脂熔化器和端基反应器，其中进行期望的端基和主链的稳定化。单螺杆挤出机用作熔体泵以产生穿过任选的筛网组合和口模的移动树脂必要的压力。

[0487] 上文所述的挤出设备为得自 Coperion Corporation 的“Kombiplast”挤出机。耐腐蚀材料用于与聚合物熔体和氟化剂接触的那些部件。双螺杆挤出机具有两个并排设置的共转螺杆。螺杆构型被设计成具有相互啮合外形和紧密的间隙，导致它们可自我擦拭。螺杆构型包括捏合块、混合元件和输送螺杆轴衬。挤出机的第一个 19.4 长度 / 直径 (L/D，D 为轴衬的直径) 为熔融区。这里包含进料、固体输送和捏合块区域。捏合块区域提供高剪切并且确保聚合物正确的熔融。熔融区域随着形成熔体密封的左旋的轴衬 (向后泵送) 结束，并且确保最终捏合块完整的填充。试剂在该区域后被立即注入。下一个 20.7L/D 包含注入、混合和反应区，具有多个混合元件并且组成挤出机的反应区。所用的混合元件和它们的布置组成四个工作区，具有 TME 元件之后是带有单个 ZME 元件的工作区。下一个 5.4L/D 包含真空提取区 (脱挥发份区)，该区连接至根据正在进行的反应，设计来中和 F_2、HF 和其它反应产物的洗擦系统。真空提取区遵循常规的设计，所述设计包括提供自由体积的熔融促进单元，使得熔融聚合物暴露于低于大气压的压力，这阻止反应性和腐蚀性气体逸出至大气环境中。真空在介于 55-90kPa 真空度 (8 和 13psia) 之间操作。底切轴衬 (SK) 为在挤出机真空提取区域提供促进元件的有效途径。最终 3.3L/D 用于提供真空密封和抽吸熔融聚合物至单螺杆挤出机。化学反应主要发生在介于注射喷嘴和包含混合区的真空口之间的区域中。就 FEP 而言的主链稳定性发生在捏合块区和混合区两者中。双螺杆挤出机注入设计来在低剪切速率产生压力用于过滤和粒料形成的单螺杆熔体泵。熔融聚合物穿过 0.95cm(3/8 英寸) 口模孔。然后熔体股条在水浴中猝灭以产生固体股条。然后股条被短切以产生粒料。

[0488] 双螺杆挤出机用 350℃筒体温度和 200rpm 螺杆转速操作。单螺杆挤出机用筒体 350℃温度和 20rpm 螺杆转速操作。聚合物以 18kg/hr 被供应给挤出机。干燥、压缩空气以氧气对聚合物 0.10 重量％的比率被通过喷嘴注入至注入区。

[0489] 用空气产生的粒料被模塑以制得彩色膜，如描述于测试方法关于可熔融加工的含氟聚合物热致变色的测量。发现对于在熔融挤出的同时暴露的于空气注入的含氟聚合物，L* 为 71.2，具有 82.7％ L* 的％变化。所测量的颜色示于表 1 中。

[0490] 表 1

[0491]

状态	L*	L* 的％变化
起始的粉末	30.5	-
用空气注入制得的粒料	71.2	82.7％

[0492] 章节 J 实例：干燥湿含氟聚合物树脂并暴露于氧源以减少变色

[0493] 含氟聚合物制备

[0494] PTFE- 制备烃稳定的 PTFE 分散体

[0495] 向具备两桨叶搅拌器的 12 升水平放置的带夹套不锈钢高压釜中加入 5200g 去离子脱气水。向高压釜中加入额外的 500g 去离子脱气水，其包含 0.12g Pluronic® 31R1。将高压釜密封并且在真空下放置。用氮气将高压釜压力升高至 30psig(308kPa)，然后放空至大气压。用氮气加压高压釜，然后放空，再如此 2 次。将高压釜搅拌器速度设为 65RPM。将 20ml 包含 1.0g 过硫酸铵 (APS) 每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到高压釜中。

[0496] 将高压釜加热至 90℃，并且将 TFE 加入高压釜中，以使高压釜压力达到 400psig(2.86MPa)。以 80ml/min 将 150ml 引发剂溶液加入到高压釜中，所述引发剂溶液由 11.67g 的 70％活性二琥珀酸过氧化物 (DSP)，0.167g 的 APS 和 488.3g 的去离子水组成。当高压釜压力由在注入引发剂溶液期间观察到的最大压力下降 10psi(69kPa) 时，高压釜压力用 TFE 恢复至 400psig(2.86MPa) 并且在聚合反应持续时间内保持在那个压力下。从引发后 100g 的 TFE 已被进料，包含 5733ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 216ppm 的硫酸铁七水合物的水性表面活性剂溶液以 4ml/min 的速率被泵送到高压釜中，直至已加入 185ml 的表面活性剂溶液。自引发起大约 70 分钟后，已将 1500g 的 TFE 加入至高压釜中。停止搅拌，将高压釜放空至大气压，并且将分散体冷却并排出。分散体的固含量为 18-19 重量％。Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 208nm。

[0497] PTFE 分散体的分离

[0498] 向内部尺寸为深 17cm 且直径 13cm 的干净玻璃树脂釜中加入 600g 5 重量％分散体。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器搅拌。执行下列序列直至分散体已完全凝聚，如通过从澄清水相中分离白色 PTFE 聚合物所指出的那样：在时间零点，将搅拌速度设定为 265 转每分钟 (RPM)，并且向树脂釜中缓慢加入 20ml 的 20 重量％的碳酸铵水性溶液。在距时间零点 1 分钟处，搅拌速度升高至 565RPM 并保持直至分散体完全凝聚。一旦凝聚，澄清水相通过抽吸去除，并且加入 600ml 的冷（约 6℃）去离子水。以 240RPM 搅拌浆液达 5 分钟，直至搅拌停止，并且从树脂釜内移除洗涤水。再重复该洗涤程序两次，其中最终的洗涤水通过如下所指出的那样真空过滤与聚合物分开。

[0499] 将陶瓷过滤漏斗 (10cm 内直径）放在具有橡胶密封面的真空烧瓶上。将 30cm 乘 30cm 不起毛的尼龙滤布放在过滤漏斗中，并且经洗涤的聚合物和水倾注到漏斗中。将真空接至真空烧瓶，并且一旦洗涤水被移除，1200ml 另外的去离子水被倾注到聚合物上，并且被抽吸穿过聚合物进入真空烧瓶中。将如此凝聚的、洗涤的且分离的聚合物从滤布上移除以用于进一步加工。

[0500] FEP：烃稳定的 TFE/HFP/PEVE 分散体的制备

[0501] 向水平放置的长度与直径的比率为约 1.5 并且容水量为 10 加仑 (37.9L) 的带有水夹套的桨式搅拌的圆柱形不锈钢反应器中加入 60 磅 (27.2kg) 去离子水。然后将反应器温度增加至 103℃，同时以 46rpm 搅拌。将搅拌速度减小至 20rpm，并且将反应器放空 60 秒。用氮气将反应器压力增加至 15psig(205kPa)。将搅拌速度增加至 46rpm，同时冷却至 80℃。将搅拌器速度减小至 20rpm，并且抽真空至 12.7psia(88kPa)。将包含 500ml 脱气去离子水、0.5g Pluronic® 31R1 溶液和 0.3g 亚硫酸钠的溶液抽入到反应器中。反应器以 20rpm

桨式搅拌，将反应器加热至 80℃，排空并用 TFE 吹扫三次。将搅拌速度增加至 46rpm，并且然后将反应器温度增加至 103℃。在温度在 103℃处变得稳定后，将 HFP 缓慢加入到所述反应器中，直至压力为 430psig(3.07MPa)。将 112ml 的液体 PEVE 注入到反应器中。随后将 TFE 加入到反应器中以实现 630psig(4.45MPa) 的最终压力。然后将 80ml 新鲜配制的包含 2.20 重量％过硫酸铵 (APS) 的引发剂水溶液加入到反应器中。然后在由 10psi(69kPa) 反应器压降示出的聚合反应已开始（即引发）之后，以二十比一的 TFE 与引发剂溶液质量比将相同的引发剂溶液泵送到反应器中，以用于剩余的聚合反应。引发时，还开始以 0.06lb/min(0.03kg/min) 的速率将额外的 TFE 加入到反应器中，所述速率受限以防止反应器超过 650psig(4.58MPa) 的最大期望限值，直至引发后向反应器中加入总计 12.0lb(5.44kg) 的 TFE。此外，从开端开始，在反应持续时间内，将液体 PEVE 以 0.3ml/min 的速率加入到反应器中。

[0502] 从引发后 4.0lb(1.8kg) 的 TFE 已被进料，包含 45,176ppm 的 SDS 烃稳定表面活性剂和 60,834ppm 的 30％氢氧化铵溶液的水性表面活性剂溶液以 0.2ml/min 的速率被泵送到高压釜中。从引发后，在 6.0lb(2.7kg) 的 TFE 已被进料以后，水性表面活性剂溶液泵送速率增加至 0.3ml/min，然后从引发后，在 8.0lb(3.6kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.4ml/min，然后从引发后，在 10.0lb(4.5kg) 的 TFE 已被进料以后，增加至 0.6ml/min，并且从引发后，在 11.0lb(5.0kg) 的 TFE 已被进料以后，最终增加至 0.8ml/min，导致在反应期间，总计 47ml 的表面活性剂溶液被添加。在聚合物引发后，总的反应时间为 201 分钟，在那期间，加入了 12.0lb(5.44kg) 的 TFE 和 60ml 的 PEVE。在反应阶段结束时，停止 TFE 进料、PEVE 进料、引发剂进料和表面活性剂溶液进料；将额外的 25ml 表面活性剂溶液加入到反应器中，并且将反应器冷却，同时保持搅拌。当反应器内容物的温度达到 90℃时，将反应器缓慢放空。在放空至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以移除残余单体。在进一步冷却时，在低于 70℃的温度下将分散体从反应器中排出。

[0503] 分散体的固含量为 20.07 重量％，并且 Dv(50) 原生分散体粒度 (RDPS) 为 143.2nm。在清洁高压釜时，回收 703 克的湿凝结物。TFE/HFP/PEVE 三元共聚物 (FEP) 具有 29.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR)，9.83 重量％的 HFP 含量，1.18 重量％的 PEVE 含量，和 256.1℃的熔点。

[0504] FEP 分散体的分离

[0505] 分散体通过将分散体在 -30℃下冷冻 16 小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由 Auburn，Maine 的 The Strainrite Companies 制造的 NMO150P1SHS 型 150 微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。

[0506] 热致变色

[0507] 干燥的聚合物如上文测试方法中所述的表征 - 如适用于用于下列实例的聚合物类型测量热致变色。

[0508] 比较例 1：具有烃增稳表面活性剂未处理的 PTFE

[0509] 用去离子水将一定量的如上所述的 PTFE 分散体稀释至 5 重量％固体。经由上述方法 (PTFE 分散体的分离）使分散体凝聚和分离。然后如此获得的聚合物使用上文在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时。如测试方法 PTFE 热致变色测量中所述，将干燥聚合物进行热致变色表征。L^*_i 的所得值为 43.9，示出在热处

理未处理过的聚合物时，聚合物的极度变色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0510] 实例 1a :PTFE PTFE，以 1/2 功率用臭氧干燥

[0511] 用去离子水将一定量的如上所述的 PTFE 分散体稀释至 5 重量％固体。经由上述方法 (PTFE 分散体的凝聚和分离) 使分散体凝聚和分离。然后如此获得的聚合物使用上文所述的 PTFE 干燥机在 170℃下干燥达 1 小时 (用于干燥 PTFE 聚合物的装置)。在干燥时间期间，100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在 1/2 功率设置下操作的 Clearwater Technologies，Inc. Model CD-10 臭氧发生器产生。如描述于测试方法关于 PTFE 的热致变色的测量来表征干燥的聚合物。该聚合物的所得 L* 为 63.7，其中 L* 的％变化为 45.6％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0512] 实例 1b :PTFE，以全功率用臭氧干燥

[0513] 重复实例 1，不同的是臭氧发生器以全功率操作。该聚合物的所得 L* 为 65.9，其中 L* 的％变化为 50.7％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0514] 比较例 2 :PTFE，UVC，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，O_2 注入，3 小时，60℃

[0515] 向玻璃烧杯中加入 155g 如上制备的具有 19.4％固体的 PTFE 分散体和 1.0g 30 重量％过氧化氢。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。将由此制得的共 1800g 分散体加入到 2000ml 带夹套的树脂釜中。在经由两个多孔玻璃微泡曝气管连续注入 100cc/min 氧气的辅助搅拌下，将所述分散体加热至 60℃。将两个 10 瓦 254nm UV 灯浸没于分散体中。使所述灯供能 3 小时。如上所述凝聚并且分离 1200g 处理过的分散体。仅使用空气作为干燥气体，在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中在 170℃下干燥所得的湿聚合物的一半达 1 小时。如描述于测试方法关于 PTFE 的热致变色的测量来表征干燥的聚合物。该聚合物的所得 L* 为 75.9，其中 L* 的％变化为 73.7％。所测量的颜色示于表 1 中。

[0516] 实例 2 :PTFE，UVC，聚合物上 1 重量％ H_2O_2，O_2 注入，3 小时，60℃

[0517] 由比较例 2 在凝聚和分离之后获得的剩余的湿聚合物的一半在上文所述的用于干燥 PTFE 聚合物的装置中，随着添加富臭氧空气干燥。在 170℃干燥时间期间，100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在全功率设置下操作的 Clearwater Technologies，Inc. Model CD-10 臭氧发生器产生。干燥的聚合物表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 84.9，其中 L* 的％变化为 94.5％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0518] 比较例 3 :PTFE，0.33-0.5 重量％聚合物上 NaOCl，1 小时，环境温度

[0519] 向玻璃树脂釜添加 155g 的如上所述具有 19.4％固体的 PTFE 分散体。用去离子水将净重提高至 600g，从而将固体％降至 5 重量％。向分散体添加 1.0g 的 10-15 重量％次氯酸钠溶液。分散体用附连有 6.9cm 直径，具有 45° 向下泵送间距的圆边三个刀片叶轮的变速 IKA Works，Inc.，RW20 数字顶置式搅拌器以 240rpm 搅拌达 1 小时。如上所述使所得处理过的分散体凝聚并且分离，仅使用环境空气作为干燥气体在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中干燥，并最终表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 57.2，其中 L* 的％变化为 30.6％。所测量的颜色示于表 1 中。

[0520] 实例 3 :PTFE，0.33-0.5 重量％聚合物上 NaOCl，1 小时，环境温度

[0521] 重复比较例 3 的程序，并且在凝聚作用和分离后，润湿聚合物在用于干燥 PTFE

聚合物的装置中，随着添加富臭氧空气干燥。在 170℃干燥时间期间，100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在全功率设置下操作的 Clearwater Technologies，Inc. Model CD-10 臭氧发生器产生。干燥的聚合物表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 84.9，其中 L* 的％变化为 94.5％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0522] 比较例 4 ：PTFE，NaOH pH ＝ 9.9，氧气，在 50℃下 3.0 小时

[0523] 向 2000ml 带夹套的树脂釜添加 465g 的如上文所述的具有 19.4 重量％固含量的 PTFE 分散体。带有去离子水的净重提高到 1800g。当以 300rpm 搅拌时，通过设置夹套循环浴槽的适当温度将分散体加热至 50℃。一旦达到温度，通过向树脂釜添加约 8 滴 50 重量％氢氧化钠溶液调节分散体的 pH 至 9.9。分散体通过 25mm 直径多孔玻璃微泡曝气管用氧气曝气。分散体温度保持恒定并且搅拌持续达 3.0 小时。如上所述凝聚并且分离 1200g 处理过的分散体。仅使用空气作为干燥气体，在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中在 170℃下干燥所得的润湿聚合物的一半达一小时。干燥的聚合物表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 54.2，其中 L* 的％变化为 23.7％。所测量的颜色示于表 1 中。

[0524] 实例 4 ：PTFE，NaOH pH ＝ 9.9，氧气，在 50℃下 3.0 小时

[0525] 由比较例 4 在凝聚作用和分离之后获得的剩余的润湿聚合物的一半在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中，在 170℃下随着添加富臭氧空气干燥达 1 小时。在干燥时间期间，100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在全功率设置下操作的 Clearwater Technologies，Inc. Model CD-10 臭氧发生器产生。表征干燥的聚合物的热致变色。该聚合物的所得 L* 为 81.3，其中 L* 的％变化为 86.2％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0526] 比较例 5(PTFE，NaOH pH ＝ 9.9，氧气，在 50℃下 1.0 小时

[0527] 向 2000ml 带夹套的树脂釜添加 310g 的如上文所述的具有 19.4 重量％固含量的 PTFE 分散体。带有去离子水的净重提高至 1200g。当以 300rpm 搅拌时，通过设置夹套循环浴槽的适当温度将分散体加热至 50℃。一旦温度到了，通过向树脂釜中添加约 5 滴 50 重量％氢氧化钠溶液调节分散体的 pH 至 9.9。分散体穿过 25mm 直径多孔玻璃微泡曝气管用氧气曝气。分散体温度保持恒定并且搅拌持续达 1.0 小时。如上所述凝聚并且分离处理过的分散体。仅使用空气作为干燥气体，在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中在 170℃下干燥所得的润湿聚合物的一半达一小时。干燥的聚合物表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 49.3，其中 L* 的％变化为 12.4％。所测量的颜色示于表 1 中。

[0528] 实例 5 ：PTFE，NaOH pH ＝ 9.9，氧气，在 50℃下 1.0 小时

[0529] 由比较例 5 在凝聚作用和分离之后获得的剩余的润湿聚合物的一半在用于干燥 PTFE 聚合物的装置中，在 170℃下随着添加富臭氧空气干燥达一小时。在干燥时间期间，100cc/min 的富臭氧空气被引入至烘干机中。臭氧通过将 100cc/min 的空气穿过在全功率设置下操作的 Clearwater Technologies，Inc. Model CD-10 臭氧发生器产生。干燥的聚合物表征热致变色。该聚合物的所得 L* 为 75.5，其中 L* 的％变化为 72.8％，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 1 中。

[0530] 表 1

[0531]

实例	L*用空气干燥	L*的%变化	L*用富臭氧空气干燥	用富臭氧空气的L的%变化
比较例1（未处理）	43.9			
实例1a	-	-	63.7	45.6%
实例1b	-	-	65.9	50.7%
比较例2	75.9	73.7%	-	-
实例2	-	-	84.9	94.5%
比较例3	57.2	30.6%	-	-
实例3	-	-	84.9	94.5%
比较例4	54.2	23.7%	-	-
实例4	-	-	81.3	86.2%
比较例5	49.3	12.4%	-	-
实例5	-	-	75.5	72.8%

[0532] 比较例6:FEP-未处理

[0533] 用去离子水将如上所述聚合的水性FEP分散体稀释至5重量%固体。分散体通过将分散体在-30℃下冷冻16小时进行凝聚。解冻分散体，并且通过透过由Auburn，Maine的The Strainrite Companies制造的NMO150P1SHS型150微米网孔滤袋过滤将水从固体中分离。分开固体以允许样品将通过多余一种的技术干燥。

[0534] 聚合物的第一部分在描述于用于干燥FEP聚合物固体的装置中，仅使用空气作为干燥气体的设备，用180℃空气干燥达2小时。将干燥粉末模塑以制得彩色膜以表征热致变色，如描述于上文测试方法章节，如对于FEP热致变色的测量。该聚合物的所得L*为44.8。所测量的颜色示于表2中。

[0535] 实例7:FEP-臭氧干燥

[0536] 在比较例6中所制备的另一部分聚合物在描述于用于干燥FEP聚合物的装置中，用具有三个均匀分布的喷嘴的烘干机床组件的设备，用臭氧富集的180℃空气干燥达2小时。每个喷嘴连接至由Louisville，Kentucky的A2Z Ozone制造的AQUA-6便携式臭氧发生器，其在干燥方法期间操作。该聚合物的所得L*为55.8，其中L*的%变化为31.5%，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表2中。

[0537] 实例8:FEP-用UVC+臭氧注入预处理

[0538] 如比较例6所述聚合的水性FEP分散体用去离子水稀释至5重量%固体，并且在水浴中预加热至40℃。通过使用脱气去离子水将0.0150g$FeSO_4$-$7H_2O$稀释至100ml，制得新鲜的$FeSO_4$溶液。将1200mlFEP分散体、4ml$FeSO_4$溶液和2ml30重量%H_2O_2加入到具有10.4cm内径的2000ml带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有循环通过反应器夹套的40℃水，并且将内容物混合。将两个由LabGlass生产的部件号为8680-130的曝气管放入反应器中，并且每个曝气管连接至上文所述的AQUA-6便携式臭氧发生器，所述曝气管各自具有12mm直径乘24mm长的微泡烧结玻璃圆柱体。打开臭氧发生器，并且用于将1.18标准L/min(2.5标准ft^3/h)富含臭氧的空气鼓泡通过所述分散体。使所述分散体平衡5分钟。将如10瓦UVC光源中所述的10瓦UVC灯放置于反应器中。将UVC灯打开以照亮分散体，同时用富臭氧空气注入并且控制温度在40℃。三小时后，灯熄灭并且停止富臭氧空气。如比较

例 6 中所述的凝聚、过滤、干燥及模塑分散体，从而比较介于仅用空气和富臭氧空气干燥之间的差异。对于仅用空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 58.4，其中 L* 的%变化为 39.0%。对于用富臭氧空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 76.2，其中 L* 的%变化为 90.0%，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0539] 实例 9 :FEP- 用 UVC+ 氧气注入预处理

[0540] 采用与实例 8 相同的条件进行处理，不同的是将 1.0 标准 L/min 氧气替代臭氧鼓泡通过由 Ace Glass 生产的部件号为 7196-20 的，具有 25mm 直径微泡烧结玻璃盘式曝气管。干燥的聚合物表征热致变色。

[0541] 对于仅用空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 55.2，其中 L* 的%变化为 29.8%。对于用富臭氧空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 60.4，其中 L* 的%变化为 44.7%，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0542] 实例 10 :FEP- 用 H_2O_2 处理来预处理

[0543] 如比较例 6 所述聚合的水性 FEP 分散体用去离子水稀释至 5 重量%固体。1200ml 的 FEP 分散体在水浴中预加热至 50℃。将预加热的分散体和 2ml30 重量% H_2O_2 加入到具有 13.3cm(5-1/4 英寸）内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有循环通过反应器夹套的 50℃水。将具有四个 3.18cm(1.25 英寸）长的平坦叶片的叶轮设定为 45° 角，并且由 LabGlass 以部件编号 8680-130 生产的每根具有 12mm 直径乘 24mm 长的两根曝气管，小气泡、烧结玻璃圆筒放入反应器中。将曝气管连接至气源，所述气源通过由 W.A.Hammond Drierite Company(Xenia，Ohio) 生产的 Drierite 27068 型气体纯化柱，并且调节所述气源以递送 1.42 标准 L/min(3.0 标准 ft^3/h)。将搅拌设定为 60rpm。混合 5 分钟后，分散体温度为 49.5℃，并且反应定时器启动。反应 45 分钟后，50ml 的去离子水和 2ml 的 30 重量% H_2O_2 被添加以弥补蒸发的损失。16 小时后，通过停止搅拌器、终止气流、中断热水循环使反应终止，然后将分散体从反应器中取出。如比较例 6 中所述的凝聚、过滤、干燥及模塑分散体，从而比较介于仅用空气和富臭氧空气干燥之间的差异。对于仅用空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 35.2，其中 L* 的%变化为 -27.5%。对于用富臭氧空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 63.7，其中 L* 的%变化为 54.2%，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。值得注意的是在该实例中的预处理导致在单独空气中干燥的聚合物相比于未处理过的聚合物表现出在 L* 值上剧烈下降。然而，在富臭氧空气中干燥预加热的聚合物导致比在富臭氧空气中干燥而不预处理的聚合物在 L* 上更大的%变化（参见显示出 L* = 31.5%的%变化的比较例 6)。这表明当用富臭氧的空气干燥聚合物时，用 H_2O_2 预处理分散体在改善热致变色方面赋予更多的有益效果。

[0544] 实例 11 :FEP- 用 UVC+ 催化剂 + 氧气注入预处理

[0545] 如比较例 6 所述聚合的水性 FEP 分散体用去离子水稀释至 5 重量%固体，并且在水浴中预加热至 40℃。通过超声处理用去离子水稀释成 6ml 的批次检验号 1263 的 0.0030g 的 Degussa P-25TiO_2 产生 TiO_2 溶液。将 1200ml 的 FEP 分散体，所有 6ml 的 TiO_2 溶液和 2ml 的 30 重量% H_2O_2 加入到具有 10.4cm 内径的 2000ml 带夹套玻璃反应器中，所述反应器具有循环通过反应器夹套的 40℃水，并且将内容物混合。将具有 25mm 直径的小泡烧结玻璃盘式曝气管，由 Ace Glass 以部件编号 7196-20 生产的曝气管置于反应器中，并且 1.0 标准 L/min 的氧气鼓泡穿过分散体。使所述分散体平衡 5 分钟。将如 10 瓦 UVC 光源中所述

的 10 瓦 UVC 灯放置于反应器中。将 UVC 灯打开以照亮分散体，同时用氧气注入并且将温度控制在 40℃。三小时后，灯熄灭并且停止曝气。如比较例 6 中所述的凝聚、过滤、干燥及模塑分散体，从而比较介于仅用空气和富臭氧空气干燥之间的差异。对于仅用空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 63.3，其中 L* 的%变化为 53.0%。对于用富臭氧空气干燥的聚合物所获得的 L* 为 79.0，其中 L* 的%变化为 98.0%，示出在处理后具有大大改善的颜色。所测量的颜色示于表 2 中。

[0546] 表 2

[0547]

实例	L*用空气干燥	L 的%变化	L*用富臭氧空气干燥	用富臭氧空气的 L 的%变化
比较例 6（未处理）	44.8	-	-	-
实例 7	-	-	55.8	31.5%
实例 8	58.4	39.0%	76.2	90.0%
实例 9	55.2	29.8%	60.4	44.7%
实例 10	35.2	-27.5%	63.7	54.2%
实例 11	63.3	53.0%	79.0	98.0%