

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 14/22

C08F 2/38 C08F 2/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410007362. X

[43] 公开日 2004年9月8日

[11] 公开号 CN 1526744A

[22] 申请日 2004. 3. 1

[21] 申请号 200410007362. X

[30] 优先权

[32] 2003. 3. 3 [33] FR [31] 03.02531

[71] 申请人 阿托菲纳公司

地址 法国上塞纳省皮托

[72] 发明人 帕特里克·卡普勒 维罗尼克·高思

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 封新琴

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 热稳定聚偏二氟乙烯的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或共聚物的方法,该方法利用偏二氟乙烯(VDF)及任选的共聚单体,在转移剂、作为自由基引发剂的过硫酸盐、任选的表面活性剂和任选的石蜡的存在下,于水分散液中的自由基聚合,其中:

a)在聚合开始、聚合期间或聚合之后加入乙酸钠,

b)任选在聚合之后加入烷基磺酸钾, c)得到 PVDF 水分散液, d)通过用空气在 120~220℃ 的温度下雾化得自 c) 中的分散液来收集 PVDF, 得自 c) 中的水分散液在雾化前不必用水洗涤。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

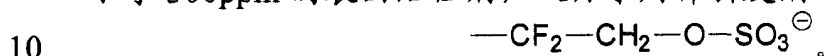
1. 一种制备聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或共聚物的方法, 该方法利用偏二氟乙烯(VDF)及任选的共聚单体, 在转移剂、作为自由基引发剂的过硫酸盐、任选的表面活性剂和任选的石蜡的存在下, 于水分散液中的自由基聚合, 其中:
- 5 a)在聚合开始、聚合期间或聚合之后加入乙酸钠,
b)任选在聚合之后加入烷基磺酸钾,
c)得到 PVDF 水分散液,
10 d)通过用空气在 120~220°C 的温度下雾化得自 c)中的分散液来收集 PVDF, 得自 c)中的水分散液在雾化前不必用水洗涤。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述表面活性剂选自下列通式所示的表面活性剂: $ZC_nF_{2n}COOM$, 式中 Z 为氟或氯原子, n 为 6~13 的整数, 及 M 为氢或碱金属原子或铵基或至少包含一个低烷基取代基的铵基。
- 15 3. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中所述乙酸钠相对于所制备的 PVDF 的比例为 50~600ppm。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中所述烷基磺酸钾选自乙基磺酸钾, 甲基磺酸钾, 异丙基磺酸钾和正丙基磺酸钾。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中所述烷基磺酸钾相对于所
20 制备的 PVDF 的比例为 0~300ppm。
6. 用于制备前述任一权利要求中所述的 PVDF 均聚物或共聚物的间歇式或半连续式方法, 其中:
- 向聚合反应器中加水, 任选的表面活性剂及任选的石蜡,
 - 将反应器脱气以除去氧气,
 - 25 ● 使反应器达到选定的温度, 并装填 VDF 和任选的共聚单体, 直至达到所需的压力,
 - 向反应器中引入转移剂, 或者整体性引入, 或者在聚合开始时引入一部分, 并在聚合期间引入一部分,
 - 一次性加入乙酸钠, 或者分若干次在聚合开始、聚合期间或聚合之后加入乙酸钠,
 - 30 ● 整体性或分步地加入过硫酸盐(引发剂)以引发聚合反应, 并通过添

加 VDF 或任选的共聚单体来补偿由此导致的压力降低,

- 在聚合过程中加入可能剩下的引发剂,
- 引入预定量的 VDF 和预定量的任选共聚单体之后, 将反应器脱气, 得到 PVDF 水分散液,

- 5
- 任选加入烷基磺酸钾,
 - 在 120~220°C 的温度下, 将 PVDF 水分散液引入空气雾化器中, 并收集 PVDF 粉末。

7. 一种 PVDF 均聚物或共聚物, 其包含乙酸钠, 任选的烷基磺酸钾, 小于 300ppm 的表面活性剂, 及源于用作引发剂的过硫酸盐的链末端:



8. 根据权利要求 7 的 PVDF, 其中所述表面活性剂选自下列通式所示的表面活性剂: $\text{ZC}_n\text{F}_{2n}\text{COOM}$, 式中 Z 为氟或氯原子, n 为 6~13 的整数, 及 M 为氢或碱金属原子或铵基或至少包含一个低烷基取代基的铵基。

9. 根据权利要求 7 和 8 中任一项的 PVDF, 其中所述乙酸钠的比例为
- 15 50~600ppm。

10. 根据权利要求 7~9 中任一项的 PVDF, 其中所述烷基磺酸钾选自乙基磺酸钾, 甲基磺酸钾, 异丙基磺酸钾和正丙基磺酸钾。

11. 根据权利要求 7~10 中任一项的 PVDF, 其中所述烷基磺酸钾相对于 PVDF 的比例为 0~300ppm。

20

热稳定聚偏二氟乙烯的制备方法

5

发明领域

已知基于偏二氟乙烯 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (VDF)的聚合物如聚偏二氟乙烯(PVDF)具有优越的机械稳定性,非常高的化学惰性,及良好的耐老化性。诸多应用领域采用这些品质。例如,用于制造化工或微电子工业中挤出或注射成型的部件,以密封外套形式用于气体或烃的输送,用于制备建筑领域中的保护性薄膜或涂料,及用于制备电气工程的保护性部件。

本发明涉及一种制备 PVDF 均聚物或共聚物的方法,更具体地,本发明涉及利用过硫酸盐作为引发剂,使偏二氟乙烯(VDF)及任选的共聚单体在水分散液中进行自由基聚合的方法,其中加入了乙酸钠。任选该聚合反应在表面活性添加剂(也称作乳化剂或表面活性剂)存在下进行。所得 PVDF 应当包含尽可能少的这种乳化剂,一般至多为 300ppm 量级。

背景技术

专利 US 4025709 公开了 VDF 在过硫酸钾引发剂,乙酸钠及分散剂存在下的聚合方法,其中该分散剂可以是全氟辛酸钠(实施例 1~3)或具有通式 $\text{Rf-C}_2\text{H}_4\text{-SO}_3\text{M}$ 的磺酸盐,式中 M 代表碱金属或铵。分散剂相对于所形成的 PVDF 的比例为 550~2200ppm。所得 PVDF 为胶乳形式,其需要在烘箱中干燥或通过离心分离,才能制得 PVDF。没有对胶乳和 PVDF 进行洗涤,因此 PVDF 包含在 550~2200ppm 的分散剂。与本发明相反,采用这种干燥方法没有除去表面活性剂或者除去的表面活性剂非常有限。

专利 EP 169328 (US 4569978)公开了存在过氧二碳酸二异丙酯(IPP)引发剂 and 不存在乙酸钠的情况下的 VDF 聚合方法。专利 EP 816397 公开了与上述相似的方法,只是采用二叔丁基过氧化物作为引发剂。

专利 EP 387938 公开了存在过硫酸铵引发剂和乙酸乙酯链转移剂但不存在乙酸钠或分散剂情况下的 VDF 聚合方法。

专利 US 595556 公开了存在氧化-还原对但不存在分散剂或乙酸钠情况下的 VDF 聚合方法。氧化剂可以是过硫酸盐。

根据上述方法制造的 PVDF 所表现出的热稳定性对于需要进行挤出, 压缩成型或注射成型转化的应用是不够的。

现有技术也公开了为了提高其热稳定性, 可以在 PVDF 中加盐。专利 FR 1298572 公开了包含钡盐或镉盐的 PVDF。专利 US 3728303 公开了存在过硫酸铵引发剂而不存在分散剂下的 VDF 聚合方法。随后将氯化钠, 氯化钾, 氯酸钠, 氯酸钾加入到 PVDF 中。专利 EP 870792 公开了存在过硫酸盐引发剂和存在全氟辛酸铵分散剂下的 VDF 聚合方法。在 VDF 聚合过程中加入硝酸钾, 或在将 PVDF 引入挤出机之前将硝酸钾加到 PVDF 中。专利 BE 9600257 (US 5929152) 公开了通过添加钼盐提高 PVDF 的热稳定性。

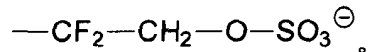
现在已经发现, 利用过硫酸钾作为引发剂在水分散液中进行聚合, 并且发现, 通过添加乙酸钠及任选的烷基磺酸钾, 可以得到热稳定性非常好的 PVDF, 条件是热稳定性不因不希望的表面活性剂残余物而削弱。任选在表面活性剂存在下进行聚合, 以增加每一聚合批次所制造的 PVDF 的量, 但是在这种情况下, 所得 PVDF 应包含水平足够低的表面活性剂残余物, 以便不影响热稳定性。为实现低水平的表面活性剂残余物, 将分散液雾化就足够了。这是因为如果雾化温度足够高, 表面活性剂具有被除去的性质。相对于 PVDF, 表面活性剂的重量含量应该小于 300ppm, 以避免恶化热稳定性。

发明内容

本发明涉及一种制备聚偏二氟乙烯(PVDF)均聚物或共聚物的方法, 该方法利用偏二氟乙烯(VDF)及任选的共聚单体, 在转移剂、作为自由基引发剂的过硫酸盐、任选的表面活性剂和任选的石蜡的存在下, 于水分散液中的自由基聚合, 其中:

- a) 在聚合开始、聚合期间或聚合之后加入乙酸钠,
- b) 任选在聚合之后加入烷基磺酸钾,
- c) 得到 PVDF 水分散液,
- d) 通过用空气在 120~220°C 的温度下雾化得自 c) 中的分散液来收集 PVDF, 得自 c) 中的水分散液在雾化前不必用水洗涤。

如此得到的 PVDF 包含乙酸钠和任选的烷基磺酸钾, 并且包含小于 300ppm 的表面活性剂。它还包含如下源于过硫酸盐引发剂的链末端:



该 PVDF 热稳定性非常好。本发明还涉及这种作为新产品的 PVDF。

根据表面活性剂的性质及其比例，该方法是指“乳液”法或者可以利用过硫酸盐作为引发剂的源于乳液(微悬浮，超细胶乳等)的任何其它方法，这些方法是本领域的技术人员众所周知的。在聚合结束后，将 PVDF 从水及所添加的可能残留的反应物中分离出来。

在乳液类型方法中，聚合物以胶乳形式存在，该胶乳由非常细的平均粒径通常小于 1 微米的颗粒组成。这种胶乳能通过除去部分水例如使用离心作用而凝结和任选地浓缩。聚合中任选使用的某些表面活性剂会导致热稳定性恶化，如果它们仍然存在于 PVDF 中。然后将胶乳干燥，并且通过使其与喷雾器中的热气体接触而同时除去表面活性剂，然后收集 PVDF 粉末。这种技术是已知的并且用于 PVDF 的制造工艺中。

根据其优选方式，本发明提供一种用于制造 PVDF 均聚物或共聚物的间歇式或半连续式方法，其中：

- 15 ● 向聚合反应器中加水，任选的表面活性剂及任选的石蜡，
- 将反应器脱气以除去氧气，
- 使反应器达到选定的温度，并装填 VDF 和任选的共聚单体，直至达到所需的压力，
- 20 ● 向反应器中引入转移剂，或者整体性引入，或者在聚合开始时引入一部分，并在聚合期间引入一部分，
- 一次性加入乙酸钠，或者分若干次在聚合开始、聚合期间或聚合之后加入乙酸钠，
- 整体性或分步地加入过硫酸盐(引发剂)以引发聚合反应，并通过添加 VDF 或任选的共聚单体来补偿由此导致的压力降低，
- 25 ● 在聚合过程中加入可能剩下的引发剂，
- 引入预定量的 VDF 和预定量的任选共聚单体之后，将反应器脱气，得到 PVDF 水分散液，
- 任选加入烷基磺酸钾，
- 在 120~220°C 的温度下，将 PVDF 水分散液引入空气雾化器中，并
- 30 收集 PVDF 粉末。

所选择的温度是足以聚合 VDF 的温度，该温度为 45~135°C，优选为

70~90°C。优选的压力为 35~125bar。

本领域的技术人员很容易确定制备单体分散所需要的水量，以及表面活性剂，引发剂和转移剂的用量。聚合是在搅拌反应器中进行的。

5

具体实施方式

关于可能的氟化共聚单体，优选这样的化合物，该化合物包含能够被自由基作用打开而聚合的乙烯基，该乙烯基包含直接与之相连的至少一个氟原子，一个氟烷基或一个氟烷氧基。可提及的共聚单体的实例包括氟乙烯；三氟乙烯(TREE)；氯三氟乙烯(CTEE)；1,2-二氟乙烯；四氟乙烯(TFE)；六氟乙烯(HFP)；全氟(烷基乙烯基醚)如全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)，全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)；全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)；全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)(PDD)；通式 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ 的产品，其中 X 是 SO_2F ， CO_2H ， CH_2OH ， CH_2OCN 或 CH_2OPO_3H ；通式 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ 的产品；通式 $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ 的产品，其中 n 是 1, 2, 3, 4 或 5；通式 $R_1CH_2OCF=CF_2$ 的产品，其中 R_1 是氢或 $F(CF_2)_z$ 和 z 是 1, 2, 3 或 4；通式 $R_3OCF=CH_2$ 的产品，其中 R_3 是 $F(CF_2)_z$ 和 z 是 1, 2, 3 或 4；全氟丁乙烯(PFBE)；3,3,3-三氟丙烯和 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。可以使用几种共聚单体。关于 PVDF 共聚物，VDF 的比例为至少 60 重量%每 40 重量%的共聚单体，优选为至少 85 重量%每 15 重量%的共聚单体。优选的共聚单体为 HFP，CTFE 和 TRFE。

关于乳液方法中的表面活性剂，优选使用源于有机酸或有机碱的离子型表面活性剂。专利 US 4025709，US 4569978，US 4360652，EP 626396 和 EP 0655468 公开了通过水乳化 VF_2 及其聚合合成 PVDF 的方法；其中可以找到大量的表面活性剂的分子式。

这些通式中可以提及的实例是 $ZC_nF_{2n}COOM$ ，式中 Z 是氟或氯原子，n 为 6~13 的整数，及 M 为氢或碱金属原子或铵基或包含至少一个低烷基取代基的铵基。

也可以提及通式 $F_3C(CF_2)_{n-2}CO_2Li$ 的全氟烷酸锂，式中 n=7, 8, 9 和 10。

在聚合开始和过程中引入的表面活性剂的总量可以在制造的 PVDF(基本等于使用的氟单体的总用量)的 0 和 5000ppm 之间。

使用全氟辛酸铵和全氟壬酸铵或它们的混合物是有利的,也就是说通式 $ZC_nF_{2n}COOM$ 的产物其中 Z 是 F, M 是铵, 及平均 n 是 8~9。

在引入的表面活性剂相对于 PVDF 的水平高于 300ppm 重量的情况下, 使用一种特殊的干燥方法是必需的, 该方法有可能部分地除去表面活性剂而不会除去其它现存的水溶性物质(乙酸钠和有可能的烷基磺酸钾)。当在水分散液中的 PVDF 没有经受水洗的时候, 该洗涤将同时将表面活性剂连同乙酸钠和有可能的烷基磺酸钾和一起除去, 所使用的干燥方法是雾化 PVDF 水分散液。这是因为已经发现在雾化中表面活性剂被从 PVDF 中除去或至少将它相对于 PVDF 的含量大大降低到 300ppm。用空气雾化是在 120~220°C 间实施的而 PVDF 水分散液的固含量在 15~30%是有利的。如果在聚合结束后分散液的固含量大于该范围, 可以向里面加入水以稀释。很明显地加入水不是洗涤; 实际上, 存在处理细分散液例如胶乳的方法, 其中胶乳被转化为乳状液或充气的浆, 水可以通过该充气的浆, 在这种乳状液中不残存有水, 然后接下来将这种乳状液稀释和干燥, 例如使用雾化。

当没有引入表面活性剂或当引入量小于 300ppm 时, 也有可能使用雾化实施干燥而回收 PVDF。

在 PVDF 中表面活性剂的比例是通过 NMR 分析确定的。

将石蜡随着表面活性剂一起加入是有利的。使用的石蜡具有 40~70°C 的熔点并且相对于氟单体的总量为 0.005~0.05 重量%。

关于引发剂也就是过硫酸盐, 碱性的过硫酸盐是有利的并且优选过硫酸钾或过硫酸铵。

所用的自由基引发剂相对于氟单体或氟单体们的总量是 50~600ppm。

NMR 分析证明了链末端:

25
$$-CF_2-CH_2-O-SO_3^{\ominus}$$

这些链末端的数量有可能通过每 1000VDF 单位的这些数量的比来确定。该水平取决于分子量和过硫酸盐的用量。根据本发明的聚合物具有每 1000VDF 单位 0.01 到 0.08 水平的上述链末端。

关于转移剂, 该术语用于表示使在聚合反应增长的时候限制聚合物的摩尔质量成为可能的任何产品。在现有技术中公开的用于制造 PVDF 的转移剂是合适的。它通常表现出对自由基反应敏感的氢键。可以涉及到例如丙酮异

丙醇，乙酸甲酯，乙酸乙酯，二乙醚，甲基叔丁基醚，正丁基乙酸酯，丙二酸二乙基酯，和二乙基碳酸酯以及多种氯氟烃化合物。转移剂的用量基本上取决于它的本质和在它存在下获得的聚合物级分所希望的平均摩尔质量，其决定了最终产物的平均粘度。优选地相对于制造的 PVDF，转移剂的用量为 5 0.05~5 重量%。

链终止现象可完全确认地产生 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{H}$ 和 $-\text{CF}_2-\text{CH}_3$ 端基。由转移反应再引发的新链产生的自由基的比例比由过硫酸盐分解产生的高。这就是为什么末端



仅仅代表了可检测到的所有链末端的 0.3~1%。

关于乙酸钠，使用三水合的乙酸盐 $\text{CH}_3-\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是有利的。以三水合物表示的比例相对于制造的 PVDF 在 50 和 600ppm 之间是有利的。由 15 乙酸钠引入的钠可以用 X-射线荧光测量，在表二中表示了钠相对于 PVDF 的 ppm 含量。

关于烷基磺酸钾($\text{R}-\text{SO}_3\text{K}$)，相对于制造的 PVDF 的重量比例可以在 0 和 300ppm 之间。这种磺酸盐的烷基 R 是直链型或支链型的并且具有 1~11 个碳原子。乙基，甲基，异丙基和正丁基都是优选的。使用 NMR 分析确定 20 在 PVDF 中的烷基磺酸盐的比例。

评价热稳定性：通过在 30bar 和 205°C 下压塑 6 分钟然后在 20°C 水中冷却制得一个 260x20x4mm 的片材。该片材接下来在 265°C 下在 Metrastat® PSD260 烘箱中再加热 1 小时。在这种热处理后，片材可能或多或少被着色了。该颜色使用泛黄测量确定。将片材放在校准的白陶瓷上然后使用用来计算泛黄指数的 ASTM D 1925 标准在 Minolta® CR 200 色度计的帮助下测量泛 25 黄指数。

也使用成型的片材评价热稳定性。由干燥胶乳而产生的粉末 Clextral® BC 21 双螺杆共转挤出机中在 230°C 的温度下，转速 120 转/分钟的条件 30 下造粒。挤棒模头使得制造 4mm 的颗粒成为可能。使用这些颗粒，将直径 65mm 厚度 3mm 的片材在 230°C 的温度下在 20bar 的压力下挤压 9 分钟和 120 分钟。片材的着色使用用来计算泛黄指数的 ASTM D 1925 标准在 Minolta® CR

200 色度计的帮助下测量泛黄指数。

实施例

实施例 1

在室温下向一个 30 升的反应器中引入下列物质：

- 5 17 升去离子水，
 2 克熔点为 60°C 的石蜡，
 1.8 克三水合乙酸钠。

- 在关闭和脱气后，开始搅拌且将反应器加热到 83°C。在引入 29 克乙酸
乙烯后，反应器用 VDF 加压到 85bar。在注射 180 克 0.5 重量%的过硫酸钾
10 溶液后，聚合反应开始且压力用 VDF 保持在 85bar。在引入 3500 克 VDF 后
加入另外的 147 克乙酸乙烯和 180 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液。在引入所
有 7600 克 VDF 后(时间=2 小时)，使压力降到 40bar 并将残留单体脱气。将
胶乳过滤并除去过量的石蜡。获得的胶乳重量为 28.8 公斤。干物质水平(或
固体含量)是 24%。将 100 克包含 0.5 克乙基磺酸钾的水溶液加入到胶乳中。
15 接下来将胶乳稀释到固含量 20%并使用 Niro Minor Production®雾化器在空
气进口的温度是 140°C 而空气出口是 85°C 下雾化。蒸发的水通过量为 7kg/h。
接下来将获得的粉末在 230°C 和 120 转/分钟下使用 Clextal® BC 21 挤出机
造粒。

20 实施例 2

在室温下向一个 30 升的反应器中引入下列物质：

- 17 升去离子水，
 2 克熔点为 60°C 的石蜡，
 22.6 克 15%的全氟辛酸铵溶液。

- 25 在关闭和脱气后，开始搅拌且将反应器加热到 83°C。在引入 88 克乙酸
乙烯后，反应器用 VDF 加压到 45bar。在注射 300 克 0.5 重量%的过硫酸钾
溶液后，聚合反应开始且压力用 VDF 保持在 45bar。在引入 1500 克 VDF 后
加入另外的 100 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液。在引入所有 8500 克 VDF 后(时
间=4 小时 30 分)，使压力降到 15bar 并将残留单体脱气。将胶乳过滤。获得
30 的胶乳重量为 26.4 公斤。干物质水平(或固体含量)是 30%。将 100 克包含 0.6
克乙基磺酸钾的水溶液和 2 克乙酸钠加入到胶乳中。接下来将胶乳稀释到固

含量 20%并使用 Niro Minor Production®雾化器在空气进口的温度是 140°C 而空气出口是 85°C 下雾化。蒸发的水通过量为 7kg/h。接下来将获得的粉末在 230°C 和 120 转/分钟下使用 Clextal® BC 21 挤出机造粒。

5 实施例 3

在室温下向一个 30 升的反应器中引入下列物质:

21 升去离子水,

1.4 克熔点为 60°C 的石蜡,

1.8 克三水合乙酸钠,

10 8.5 克 15%的全氟辛酸铵溶液。

在关闭和脱气后, 开始搅拌且将反应器加热到 83°C。在引入 2 克乙酸乙烯后, 反应器用 VDF 加压到 85bar。在注射 180 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液后, 聚合反应开始且压力用 VDF 保持在 85bar。在引入 3500 克 VDF 后加入另外的 147 克乙酸乙烯和 180 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液。在引入所
15 有 7600 克 VDF 后(时间=2 小时), 使压力降到 40bar 并将残留单体脱气。将胶乳过滤并除去过量的石蜡。获得的胶乳重量为 29.2 公斤。干物质水平(或固体含量)是 25%。接下来将胶乳稀释到固含量 20%并使用 Niro Minor Production®雾化器在空气进口的温度是 140°C 而空气出口是 85°C 下雾化。蒸发的水通过量为 7kg/h。接下来将获得的粉末在 230°C 和 120 转/分钟下使
20 用 Clextal® BC 21 挤出机造粒。

实施例 4

与实施例 3 类似, 仅有的区别是在雾化前向胶乳中加入 100 克包含 0.5 克乙基磺酸钾的水溶液。

25

实施例 5

与实施例 2 类似, 仅有的区别是没有加入 0.6 克乙基磺酸钾。

对比例 1

30 与实施例 1 类似, 区别仅在于既不加入乙酸钠, 也不加入乙基磺酸钾。

对比例 2

与实施例 1 类似；既不加入乙酸钠，也不加入乙基磺酸钾。相反，根据 EP 870972，在雾化之前，向胶乳中加入 100g 包含 7.2g 硝酸钠的水溶液。

5 实施例 6

在室温下向一个 30 升的反应器中引入下列物质：

17 升去离子水，

2 克熔点为 60°C 的石蜡，

52.8 克 15% 的全氟辛酸铵溶液。

- 10 在关闭和脱气后，开始搅拌且将反应器加热到 83°C。在引入 88 克乙酸乙烯后，反应器用 VDF 加压到 45bar。在注射 300 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液后，聚合反应开始，且用 VDF 保持压力为 45bar。在引入 1500 克 VDF 后加入另外的 100 克 0.5 重量%的过硫酸钾溶液。在引入所有 8500 克 VDF 后(时间=4 小时 30 分钟)，使压力降到 15bar 并将残留单体脱气。将胶乳过滤。
- 15 获得的胶乳重量为 26.4 公斤。干物质水平(或固体含量)是 30%。接下来将胶乳稀释到固含量 20%并使用 Niro Minor Production®雾化器在空气进口的温度是 140°C 而空气出口是 85°C 下雾化。蒸发的水通过量为 7kg/h。接下来将获得的粉末在 230°C 和 120 转/分钟下使用 Clextal® BC 21 挤出机造粒。

20 实施例 7

与实施例 6 相似。仅有的区别是在雾化前向胶乳中加入 100 克包含 0.6 克乙基磺酸钾的溶液

结果表示在下表 1 和 2 中。

表 1

例子	水 (kg)	总 VDF (kg)	表面活性剂 (g)	压力 (bars)	过硫酸盐 (g)	乙酸钠 (g)	乙基磺酸钾 (g)	PVDF (kg)	固含量	聚合时间
实施例 1	21	7600	0	85	1.8	1.8	0.5	7200	25%	2h ^a
实施例 2	17	8500	3.4	45	2.0	2.0	0.6	8000	30%	4.5h
实施例 3	21	7600	1.3	85	1.8	1.8	0	6800	24%	2h
实施例 4	21	7600	1.3	85	1.8	1.8	0.5	6800	24%	2h
实施例 5	17	8500	3.4	45	2.0	2.0	0	8000	30%	4.5h
对比例 1	21	7600	0	85	1.8	0	0	6800	24%	2h
对比例 2	21	7600	0	85	1.8	0	0	6800	24%	2h
实施例 6	17	8500	7.9	45	2	2	0	7900	30%	4.5h
实施例 7	17	8500	7.9	45	2	2	0.6	7900	30%	4.5h

表 2

例子	颗粒的可分析特征				热稳定性 YI		
	每1000VDF 的O-SO ₃ - 末端	残留的表 面活性剂 ppm/PVDF	Na ppm/PVDF	乙烯基 磺酸盐 ppm/PVDF	Metrastat 1h 265°C	板成型 2h 230°C	板成型 ^{**} 9min 230°C
实施例1	0.04	0	35	69	21	16	8
实施例2	0.04	120	36	70	25	15	8
实施例3	0.04	<50	38	0	42	25	10
实施例4	0.04	<50	40	60	20	15	7
实施例5	0.04	130	39	0	42	27	16
对比例1	0.04	0	0	0	50	40	30
对比例2	0.04	0	0	0	50	45	30
实施例6	0.04	190	40	0	40	23	13
实施例7	0.04	200	40	65	18	12	7

* “h”表示小时

5

** “min”表示分钟