



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111727227 A

(43) 申请公布日 2020.09.29

(21) 申请号 201980013754.1

(22) 申请日 2019.02.15

(30) 优先权数据

18156883.3 2018.02.15 EP

62/712,810 2018.07.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/018142 2019.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/161153 EN 2019.08.22

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 克劳斯·辛策 哈拉尔德·卡斯帕

延斯·施罗泰恩

蒂尔曼·兹普利斯

弗洛里安·约胡姆

迈克尔·达达拉斯 福士达夫

景乃勇 卡尔·D·韦兰德特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

*G09D 127/18* (2006.01)

*G08F 214/26* (2006.01)

*G08F 2/24* (2006.01)

*G08J 5/00* (2006.01)

*G08L 27/18* (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

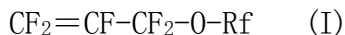
(54) 发明名称

含氟聚合物、含氟聚合物组合物和含氟聚合物分散体

(57) 摘要

本发明涉及一种四氟乙烯共聚物,该四氟乙烯共聚物具有约240°C至325°C的熔点、0.5-80克/10分钟的熔体流动指数(在372°C和5kg载荷下的MFI)并且具有至少70重量%的衍生自四氟乙烯的单元,并且还包含衍生自至少一种对应于以下通式的全氟化烷基烯丙基醚(PAAE)共聚单体的单元: $CF_2=CF-CF_2-O-R_f$  (I) 其中R<sub>f</sub>为具有1至10个碳原子的全氟化烷基残基,并且其中该残基的烷基链可被氧原子间断一次或多于一次,并且还任选地包含衍生自全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)以及它们的组合物的单元,并且其中衍生自PAAE以及任选的PMVE、PEVE或它们的组合物的单元的含量为至少1.0重量%。

1. 一种四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有约240°C至325°C的熔点、0.5-80克/10分钟的熔体流动指数(在372°C和5kg载荷下的MFI)并且具有至少70重量%的衍生自四氟乙烯的单元,并且还具具有衍生自至少一种对应于以下通式的全氟化烯丙基醚(PAAE)共聚单体的单元:



其中Rf为具有1至10个碳原子的全氟化烷基残基,并且其中所述残基的烷基链可被氧原子间断一次或多于一次,并且其中所述聚合物任选地还包含衍生自全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)以及它们的组合物的单元,并且其中衍生自PAAE和任选地衍生自PMVE、PEVE的单元的总含量为至少1.0重量%、优选至少1.5重量%。

2. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有在265°C至325°C之间的熔点、在1至80g/10分钟之间的熔体流动指数,并且还包含至少90重量%的衍生自TFE的单元,并且还具具有至少17MPa的拉伸强度和至少230%的断裂伸长率。

3. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有在265°C至325°C之间的熔点、在1至80g/10分钟之间的熔体流动指数,并且还包含至少90重量%、优选至少95重量%的衍生自TFE的单元,并且还具具有至少17MPa的拉伸强度和至少230%的断裂伸长率,并且其中所述聚合物包含PAAE,其中Rf选自:全氟甲基(-CF<sub>3</sub>)、全氟乙基(-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、全氟丙基(-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)和全氟丁基(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>),优选-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>或-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>。

4. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,其中所述聚合物包含选自CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>(MA-3)的PAAE。

5. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有在240°C至280°C之间的熔点、在0.8至80g/10分钟之间的熔体流动指数并且还包含衍生自六氟丙烯的重复单元。

6. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物包含约75重量%至约99重量%、优选最多98.5重量%的衍生自四氟乙烯的单元和0.1重量%至6重量%的衍生自至少一种或多种PAAE的单元和0重量%至最多6重量%的衍生自PMVE、PEVE或它们的组合物的单元以及0重量%至最多8重量%的衍生自HFP的单元,其中所述聚合物的总重量为100重量%。

7. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物含有小于50ppb的全氟化辛酸或其盐。

8. 根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有总量小于300ppb的全氟化链烷C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>酸或它们的盐。

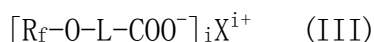
9. 一种组合物,所述组合物包含根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述组合物具有总含量小于300ppb的全氟化链烷C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>酸或它们的盐(基于所述组合物的含氟聚合物含量),或所述组合物含有小于50ppb的全氟化辛酸或其盐或两者。

11. 根据权利要求9所述的组合物,所述组合物还包含一种或多种弹性体。

12. 根据权利要求9所述的组合物,所述组合物为水性分散体。

13. 根据权利要求9所述的组合物,所述组合物为还包含一种或多种对应于以下通式的全氟化表面活性剂的水性分散体



其中L表示直链、支链或环状的部分氟化或完全氟化的烷亚基基团或脂族烃基团,  $R_f$ 表示部分氟化或完全氟化的脂族基团或者被氧醚原子间断一次或多于一次的部分氟化或完全氟化的脂族基团,  $X^{i+}$ 表示具有化合价i的阳离子, 并且i为1、2或3。

14. 根据权利要求9所述的组合物, 所述组合物为水性分散体并且还包含一种或多种非氟化非离子型乳化剂。

15. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述组合物包含一种或多种氟化弹性体, 并且其中优选地, 所述组合物为粒子的固体组合物。

16. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述组合物包含一种或多种碳基填料。

17. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述组合物包含5重量%至35重量%的含氟聚合物和20重量%至90重量%的一种或多种碳基填料以及0重量%至50重量%的一种或多种任选成分, 条件是所述成分的总量为100重量%。

18. 一种用于制备根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物的方法, 所述方法包括在不添加任何全氟化链烷酸乳化剂的情况下, 通过水性乳液聚合来共聚四氟乙烯、一种或多种PAAE以及任选的PMVE、PEVE或它们的组合物。

19. 一种成型制品, 所述成型制品包含根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物。

20. 根据权利要求19所述的制品, 所述制品选自管、软管、线缆、泵、阀、晶片、容器、盖、电极、热交换器、双极板以及它们的部件。

21. 一种涂层, 所述涂层包含根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物。

22. 一种制造涂层的方法, 所述方法包括提供包含根据权利要求12所述的分散体的组合物, 并且将所述组合物施加至基材并去除水。

23. 一种制造包含根据权利要求1所述的四氟乙烯共聚物和一种或多种含氟弹性体的共混物的方法, 所述方法包括 (i) 提供包含所述四氟乙烯共聚物的水性分散体, (ii) 提供包含所述一种或多种含氟弹性体的水性分散体, (iii) 将 (i) 的所述分散体的至少一部分与 (ii) 的所述分散体的至少一部分混合。

## 含氟聚合物、含氟聚合物组合物和含氟聚合物分散体

### 技术领域

[0001] 本公开涉及含氟聚合物和含氟聚合物组合物、涉及制造它们的方法并涉及它们的应用。

### 背景技术

[0002] 具有高含量TFE并因此具有高熔点和低熔体流动指数的氟化聚合物通常通过水性乳液聚合(即在乳化剂的存在下在水相中进行的自由基聚合)来制备。全氟化链烷酸特别是全氟辛酸已在工业中广泛用作优选的乳化剂。由于全氟辛酸的生物降解性差,因此需要避免或减少其使用。已经开发了不添加任何全氟链烷酸的聚合反应,例如使用可生物降解性更高的替代氟化乳化剂进行的聚合反应,例如如美国专利7,671,112中所述。

[0003] 然而,已经在四氟乙烯(TFE)和全氟化乙烯基醚(PAVE)(特别是全氟丙基乙烯基醚(PPVE)和PPVE的更高链同系物)的共聚物中发现了全氟化链烷酸,特别是具有6至12个碳原子的那些,即使在这些聚合物的制备中没有使用此类全氟化链烷酸的情况下也是如此。据信,当此类全氟化乙烯基醚用作共聚单体时,这些全氟化链烷酸可在聚合期间作为副产物形成。全氟化丙基乙烯基醚通常在含氟聚合物的制备中用作共聚单体,以提供可熔融加工的热塑性聚合物,以用于制备具有高化学惰性和高工作温度的成型制品,或提供剪切稳定的含氟聚合物分散体,例如用于制备涂料组合物。

[0004] 因此,需要提供高熔点TFE基共聚物和TFE基共聚物分散体,而不产生任何全氟化链烷酸,特别是具有C<sub>8</sub>至C<sub>13</sub>烷基链的那些,或仅产生非常少量的这些化合物。此外,所得聚合物有利地具有良好的机械性能,特别是允许用于涂层和制造成型制品的机械性能。

### 发明内容

[0005] 在一个方面,提供了一种四氟乙烯共聚物,该四氟乙烯共聚物具有约240°C至325°C的熔点、0.5-80克/10分钟的熔体流动指数(在372°C和5kg载荷下的MFI)并且具有至少70重量%的衍生自四氟乙烯的单元,并且还具有衍生自至少一种对应于以下通式的全氟化烯丙基醚(PAAE)共聚单体的单元:

[0006]  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}$  (I)

[0007] 其中Rf为具有1至10个碳原子的全氟化烷基残基,并且其中该残基的烷基链可被氧原子间断一次或多于一次,并且其中该聚合物任选地还包含衍生自全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)以及它们的组合物的单元,并且其中衍生自PAAE和任选地衍生自PMVE、PEVE的单元的总含量为至少1.0重量%、优选至少1.5重量%。

[0008] 在另一方面,提供了一种包含四氟乙烯共聚物的组合物。

[0009] 在另一方面,提供了一种用于制备四氟乙烯共聚物的方法,该方法包括在不添加任何全氟化链烷酸乳化剂的情况下,通过水性乳液聚合来共聚四氟乙烯、一种或多种PAAE以及任选的PMVE、PEVE或它们的组合物。

[0010] 在另一方面,提供了一种包含四氟乙烯共聚物的成型制品。

[0011] 在另一方面,提供了一种含有四氟乙烯共聚物的涂层。

[0012] 在另一方面,提供了一种制造涂层的方法。

[0013] 在另一方面,提供了制备包含四氟乙烯共聚物和一种或多种含氟弹性体的共混物的方法,该方法包括(i)提供包含四氟乙烯共聚物的水性分散体,(ii)提供包含一种或多种含氟弹性体的水性分散体,(iii)将(i)的分散体的至少一部分与(ii)的分散体的至少一部分混合。

### 具体实施方式

[0014] 在本专利申请中,诸如“一”或“一个”的术语旨在涵盖“一个或多个”并且可与术语“至少一个”互换使用。

[0015] 除非另有说明,否则成分的量或描述物理/机械性质的参数的任何数值范围都包括它们的端点和端点之间的非整数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3.80、4、5等等)。

[0016] 除非另有说明,否则所有份数和百分比均以重量计并且基于相应组合物的总重量,其为100重量%。该组合物的所有成分的量总计为100重量%。重量百分比在本文中也表示为“%wt”或“重量%”。同样,表示为摩尔百分比是基于总摩尔组成,其为100摩尔%。该组合物的所有成分的摩尔百分比总计为100摩尔%。

[0017] 如果描述是指如DIN、ASTM、ISO等的标准,并且如果未指明发布标准的年份,则参考2017年生效的版本。如果2017年没有任何版本生效,例如标准已过期,则参考日期最接近2017年生效的版本。

[0018] 本公开的四氟乙烯基聚合物包含衍生自四氟乙烯(TFE)和至少一种全氟化烷基或烷氧基烯丙基醚(PAAE)的单元。可提供基本上不含全氟化链烷酸的此类TFE基聚合物。聚合物可形成剪切稳定的水性分散体。为了改进聚合物的机械或其他性能及其制备,聚合物优选地另外含有衍生自全氟甲基乙烯基醚(PMVE;  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ )、全氟乙基乙烯基醚(PEVE;  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ )以及它们的组合物的重复单元。已经发现,根据本公开的含氟聚合物在热压时可容易地从模具中移除而不留下残余物和金属,并且根据本公开的含氟聚合物与无机填料(例如碳填料如石墨)的共混物在热压之后也可容易地从模具中移除。还已经发现,根据本公开的聚合物可与含氟弹性体相容以提供与含氟弹性体的共混物。

[0019] 这些聚合物是TFE基的,并且包含至少70重量%、或至少75重量%、优选至少85重量%、更优选至少94重量%的衍生自TFE的(共聚单体)单元(基于聚合物的重量,其对应于100重量%)。

[0020] TFE基聚合物还含有衍生自一种或多于一种如下所述的全氟化烷基烯丙基或烷氧基烯丙基醚(PAAE)的单元和衍生自一种或多于一种如下所述的全氟化烷基乙烯基醚的单元。

[0021] PAAE

[0022] TFE基聚合物还包含衍生自一种或多于一种全氟化烷基烯丙基或烷氧基烯丙基醚(PAAE)的单元。合适的PAAE包括根据以下通式的不饱和醚:

[0023]  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{ORf}$  (I)。

[0024] 在式(I)中,Rf表示直链或支链的、环状或无环的全氟化烷基或烷氧基残基。Rf可含有最多10个碳原子,即1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子。优选Rf含有至多8个,更优选至

多6个碳原子,并且最优选3或4个碳原子。烷基残基可含有一个或多于一个悬链氧原子,在这种情况下烯丙基醚也称为烷氧基烯丙基醚。

[0025] 具有一个或多于一个悬链氧原子的Rf的示例包括但不限于含有以下单元以及它们的组合物中的一者或多者的残基:

[0026]  $-(CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $(-OCF_2)-$ 、 $(-OCF_2CF_2)-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-O-$ 。Rf的另外的示例包括但不限于:

[0027]  $-(CF_2)_{r1}-O-C_3F_7$ 、

[0028]  $-(CF_2)_{r2}-O-C_2F_5$ 、

[0029]  $-(CF_2)_{r3}-O-CF_3$ 、

[0030]  $-(CF_2O)_{s1}-C_3F_7$ 、

[0031]  $-(CF_2O)_{s2}-C_2F_5$ 、

[0032]  $-(CF_2O)_{s3}-CF_3$ 、

[0033]  $-(CF_2CF_2O)_{t1}-C_3F_7$ 、

[0034]  $-(CF_2CF_2O)_{t2}-C_2F_5$ 、

[0035]  $-(CF_2CF_2O)_{t3}-CF_3$ 、

[0036] 其中r1和s1表示1、2、3、4或5,r2和s2表示1、2、3、4、5或6,r3和s3表示1、2、3、4、5、6或7;t1表示1或2;t2和t3表示1、2或3。

[0037] PAAE共聚单体的具体示例还包括

[0038]  $F_2C=CF-CF_2O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$ 、

[0039]  $F_2C=CF-CF_2O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$ 、

[0040]  $F_2C=CF-CF_2O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$ 、

[0041]  $F_2C=CF-CF_2O-(CF_2O)_2-OCF_3$ 、

[0042]  $F_2C=CF-CF_2O-(CF_2O)_3-OCF_3$ 、

[0043]  $F_2C=CF-CF_2O-(CF_2O)_4-OCF_3$ 。

[0044] 在一个特定的实施方案中,Rf为全氟化烷基,优选为选自全氟甲基( $-CF_3$ )、全氟乙基( $-C_2F_5$ )、全氟丙基( $-C_3F_7$ )和全氟丁基( $-C_4F_9$ )的全氟化烷基。优选地,Rf选自 $-C_3F_7$ 或 $-C_4F_9$ ,并且优选是直链的。最优选的PAAE为 $CF_2=CF-CF_2O-CF_2-CF_2-CF_3$ (MA-3),即Rf为

[0045]  $-CF_2CF_2CF_3$ 。

[0046] 如上所述的PAAE可商购获得,例如购自俄罗斯圣彼得堡的安联公司(Anles Ltd., St.Peterburg,Russia),或可根据美国专利4,349,650(Krespan)中描述的方法或通过其修改或通过技术人员已知的方法来制备。

[0047] 代替使用单一PAAE共聚单体,也可使用不同PAAE共聚单体的组合物。

[0048] 全氟化烷基乙烯基醚

[0049] 优选地,TFE基聚合物还包含衍生自一种或多于一种全氟化烷基乙烯基醚(PAVE)的单元,该全氟化烷基乙烯基醚选自全氟甲基乙烯基醚(PMVE; $CF_2=CF-O-CF_3$ )和全氟乙基乙烯基醚(PEVE; $CF_2=CF-O-CF_2-CF_3$ )以及它们的组合物。

[0050] 可共聚的任选共聚单体

[0051] 本公开的共聚物可任选地含有衍生自另外的可共聚的共聚单体的单元,它们在本文中称为“可共聚的任选共聚单体”。此类共聚单体可以是氟化的或非氟化的,但优选是氟

化的、氯化或氯化且氟化的。这些可共聚的任选共聚单体优选含有 $\alpha$ -烯属官能度,即 $CX_1X_2=CX_3$ -基团,其中 $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 彼此独立地为F、Cl或H,条件是至少一个为H或F。优选地 $X_1$ 、 $X_2$ 和 $X_3$ 全部为F。任选共聚单体包括其他全氟化 $\alpha$ -烯炔诸如六氟丙烯(HFP),或部分氟化的 $\alpha$ -烯炔诸如偏二氟乙烯、氟乙烯,或含F和Cl的烯炔诸如三氟氯乙烯,或非氟化的 $\alpha$ -烯炔诸如乙烷或丙烯。也可使用除PMVE和PEVE以外的乙烯基醚,然而,此类其他乙烯基醚可在聚合反应期间导致全氟化链烷酸的形成。此类乙烯基醚可优选仅以低量使用或仅用于短聚合时段,并且优选避免使用,即根据本公开的聚合物不含除PEVE和PMVE以外的衍生自全氟化乙烯基醚的单元。

[0052] 任选的共聚单体还包括“官能共聚单体”。官能共聚单体含有附加的官能团。此类官能团包括第二或第三 $\alpha$ -烯属基团或更多附加的不饱和度,例如以引入支化位点(“支化改性剂”)。其他官能团包括极性端基(“极性改性剂”)。极性改性剂包括具有极性基团例如酸基团或受保护酸基团作为附加官能团的烯炔。为了改善剪切稳定性,极性改性剂可用作官能单体。极性改性剂可引入端基,并且端基可有助于稳定分散体,或与适当的乳化剂组合。极性改性剂包括具有 $\alpha$ -烯属官能度和至少一个官能团(优选酸基团诸如 $-COOX$ 或 $-SO_2X$ 基团)的共聚单体,其中X可为氢质子或金属或铵阳离子。极性改性剂的示例包括但不限于独立地由下式表示的烯炔单体

[0053]  $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-(O)_d-(C_eF_{2e})-SO_2X$ 和 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-(O)_d-(C_eF_{2e})-COOX$ ,其中a为0或1,每个b独立为1至4,c为0至4,d为0或1,e为1到6,并且X如上定义。在一些实施方案中,b为1至3、1至2或1。在一些实施方案中,c为0、1或2;1或2;或0或1。在一些实施方案中,e为1至4、1至3或1至2。在一些实施方案中,c为0,d为1,并且e为1至4。在一些实施方案中,a为0, $OC_bF_{2b}$ 为 $OCF_2CF(CF_3)$ ,c为1或2,d为1,并且e为1至4。在一些实施方案中,a为1,b为1,c为0至4,d为1,e为1至4。 $C_eF_{2e}$ 可为直链或支链的。在一些实施方案中, $C_eF_{2e}$ 可写作 $(CF_2)_e$ ,其是指直链全氟亚烷基基团。当c为2时,两个 $C_bF_{2b}$ 基团中的b可被独立地选择。然而,在 $C_bF_{2b}$ 基团内,本领域技术人员将理解b不被独立地选择。适宜的由式

[0054]  $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-(O)_d-(C_eF_{2e})-SO_2X$ 表示的烯炔单体的示例包括 $CF_2=CF-CF_2-SO_2X$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ 、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_4-SO_2X$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-(CF_2)_4-SO_2X$ 和 $CF_2=CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ 。 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-(O)_d-(C_eF_{2e})-CO_2X$ 包括 $CF_2=CF-CF_2-CO_2X$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-CO_2X$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2-CF_2-CO_2X$ 、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_4-CO_2X$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-(CF_2)_4-CO_2X$ 和 $CF_2=CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-CO_2X$ 。这些烯炔单体中的某些可商购获得。其他单体可通过已知方法制得。参见例如美国专利3,282,875(Connolly)、3,718,627(Grot)、4,267,364(Grot)和4,273,729(Krespan)。为实现0至200个范围的 $-SO_2X$ 基团/ $10^6$ 碳原子, $CF_2=CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ 的量例如通常为基于结合到所述共聚物中的单体的总重量计小于0.18重量百分比(重量%)。优选在聚合的最后阶段,优选在反应时间的最后10%期间,更优选在最后5%期间,将此类官能共聚单体添加到聚合中,类似于EP 1,533,325B1中所述的聚合。

[0055] 聚合物特性

[0056] 根据本公开的聚合物基本上不含全氟化链烷酸,特别是 $C_6$ 至 $C_{12}$ 酸,即根据下式(II)的酸和它们的盐。“基本上不含”是指相应成分的总量和组合量小于500ppb,优选小于200ppb,更优选小于100ppb。因此,根据本公开的聚合物含有小于500ppb、优选小于200ppb、

更优选小于100ppb的C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>酸。据信,该聚合物还基本上不含具有2至16个碳原子的全氟化链烷酸。在一个实施方案中,聚合物含有总量小于100ppb、优选小于50ppb(基于聚合物的重量)(例如2ppb至20ppb(基于聚合物的重量))的C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>全氟化链烷酸。在一个实施方案中,聚合物含有小于50ppb、优选小于45ppb(例如5ppb至40ppb)(基于聚合物)的全氟辛酸(C<sub>8</sub>-酸)或其盐。聚合物的氟化酸含量通过用甲醇提取聚合物样品来测定,因此在本文中也称为“可提取的酸含量”。通常,将1g冷冻干燥的聚合物样品用3ml甲醇以250rpm的搅拌速度在50℃的温度下处理16小时。通过质谱分析上清液的酸含量。

[0057] 根据本公开的聚合物的优点在于,含有此类含氟聚合物的组合物(例如水性分散体)可被制备成也基本上不含任何全氟化链烷酸,特别是基本上不含具有6至12个碳原子的此类酸。当称为全氟化链烷酸时,该术语旨在包括游离酸以及它们的盐。在本文中,“基本上不含”是指全氟化C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>酸的总量和组合量小于500ppb、优选小于200ppb、更优选小于100ppb(这些量基于分散体的聚合物含量(固体含量))。据信,聚合物分散体也基本上不含具有2至16个碳原子的全氟化链烷酸。聚合物分散体可含有总量小于100ppb、优选小于50ppb(基于聚合物的重量)(例如2ppb至20ppb(基于聚合物的重量(固体含量)))的C<sub>9</sub>至C<sub>14</sub>全氟化链烷酸。分散体还含有小于50ppb、优选小于45ppb(例如5ppb至40ppb)(基于聚合物(固体含量))的全氟辛酸或其盐。酸/盐的这些量适用于粗分散体,例如适用于含氟聚合物含量(固体含量)为约10重量%至40重量%的分散体,以及适用于富集浓缩的分散体,例如聚合物含量为50重量%至70重量%的分散体。

[0058] 全氟化链烷酸可由以下通式表示:

[0059]  $F_3C-(CF_2)_n-COOH$  (II)

[0060] 其中n为整数。例如,如果n为4,则所得酸为C<sub>6</sub>酸。通常,n为1至14的整数,优选为(并且包括)4至10的整数。在游离酸的情况下M为H,或者在酸以盐的形式存在的情况下M为阳离子,例如金属阳离子或铵阳离子。在全氟辛酸的情况下,n为6,得到总碳原子数为8(“C<sub>8</sub>-酸”)。

[0061] 尽管具有低量的酸,但根据本公开的聚合物仍具有良好的机械性能并且可用于制造成型制品或可用于涂层或浸渍基材。为了制造成型制品,如下所述将聚合物从它们的分散体中分离。为了制造涂层,通常将聚合物富集浓缩以增加分散体中的聚合物含量,如将在下文更详细描述。

[0062] 本公开的TFE基共聚物通常具有约240℃至约325℃的熔点。在一个实施方案中,共聚物是高熔点的。它们可具有265℃至325℃的熔点并且优选至少286℃的熔点,例如在286℃至最多316℃的范围内的熔点。

[0063] 本公开的TFE基共聚物为可熔融加工的。它们通常在372℃的温度和5kg载荷下具有约0.5-80克/10分钟、优选约1.0克/10分钟至50克/10分钟、更优选1.1g/10分钟至35g/10分钟的熔体流动指数(MFI)。

[0064] TFE基共聚物优选具有至少17MPa(例如在21MPa至60MPa之间)的拉伸强度。TFE基共聚物优选具有至少230%(长度/长度)的断裂伸长率,在一些实施方案中在250%至400%之间。TFE基共聚物可具有至少520的弯曲模量,在一些实施方案中在520MPa至600MPa之间(ASTM D 790;注塑棒,127mm×12.7mm×3.2mm,23℃)。聚合物通常可具有2.11g/cm<sup>3</sup>至2.17g/cm<sup>3</sup>的比重(DIN EN ISO 12086)。共聚物通常可具有40至80、优选50至70的硬度(肖

氏D;DIN EN ISO868)。

[0065] 具有以上性能的TFE基共聚物可以适当的量使用本文所述的共聚单体制备。优选地,共聚物是全氟化的,这意味着它们不含或基本上不含衍生自任何部分氟化或非氟化共聚单体的单元。根据本公开的四氟乙烯基共聚物通常含有衍生自一种或多种PAAE共聚单体的单元,基于聚合物的重量,其量为约0.5重量%至约6重量%、优选约1.5重量%至4.0重量%。衍生自PAAE的单元与衍生自任选的PMVE、PEVE或它们的组合物的单元的重量比可为1:10至10:1、优选1:5至5:1。通常,TFE基共聚物具有75重量%至99重量%的衍生自四氟乙烯的单元和0.1重量%至6重量%的衍生自至少一种如上所述的PAAE的单元以及0.1重量%至6重量%、优选最多6重量%的衍生自PMVE、PEVE或它们的组合物的单元。优选地,TFE基共聚物还包含0重量%至最多4.4重量%的衍生自PMVE、PEVE或它们的组合物的单元,其中PMVE为优选的。根据本公开的四氟乙烯共聚物可具有0重量%至最多8重量%的衍生自一种或多种如上所述的可共聚的共聚单体(优选HFP)和/或一种或多种官能共聚单体(用于产生极性端基的极性改性剂)的单元。优选地,PAAE共聚单体和PMVE和/或PEVE(如果存在)的总量为至少1.1重量%、优选至少1.5重量%。聚合物单元的总量即聚合物的总重量为100.0重量%。优选地,PAAE共聚单体包含MA-3。

[0066] 优选地,TFE基共聚物含有90重量%至98重量%的衍生自TFE的单元和1.5%至10%的衍生自一种或多种PAAE和PMVE的单元以及0%至5%的衍生自一种或多种全氟化的任选共聚单体的单元,其中这些单元的总量对应于100重量%。

[0067] 在一个实施方案中,本公开的四氟乙烯基共聚物包含94重量%至99重量%的衍生自四氟乙烯的单元和1重量%至5重量%的衍生自至少一种PAAE的单元和0.5重量%至最多5重量%、优选最多4.4重量%的衍生自PMVE的单元以及0重量%至5重量%、优选0重量%至1.5重量%的一种或多种可共聚的任选共聚单体,其中这些单元的总量为100重量%。

[0068] 在一个实施方案中,本公开的四氟乙烯基共聚物包含94重量%至99重量%的衍生自四氟乙烯的单元和1重量%至5重量%的衍生自至少一种PAAE的单元和0.5重量%至最多5重量%、优选最多4.4重量%的衍生自PMVE、PEVE以及它们的组合物的单元,以及0重量%至5重量%、优选0重量%至1.5重量%的一种或多种可共聚的任选共聚单体,其中这些单元的总量为100重量%。

#### [0069] 制备聚合物的方法

[0070] 本文所述的四氟乙烯共聚物可通过乳液或悬浮聚合反应在水相中制备。在乳液聚合的情况下,使用乳化剂。在悬浮聚合的情况下,不使用乳化剂。乳液聚合是优选的,因为它导致小聚合物粒子的稳定分散体。TFE在引发剂和上述共聚单体的存在下共聚。共聚单体以有效量使用以制备具有本文所述性质的共聚物。有效量包括上文和下文描述的量以及本文示例的量。

[0071] 通常,在水性乳液聚合中使用氟化乳化剂,然而,在不添加任何全氟化链烷酸(即根据上式(II)的化合物)的情况下进行聚合,并且特别是在不添加全氟化辛酸的情况下进行聚合。

[0072] 可替代地使用替代的氟化乳化剂或非氟化乳化剂。当使用时,氟化替代乳化剂通常以基于所要实现的固体(聚合物含量)计0.01重量%至1重量%的量使用。合适的替代氟化乳化剂包括对应于以下通式的那些:

[0073]  $[R_f-O-L-COO^-]_i X_i^+$  (III)

[0074] 其中L表示直链或支链或环状的部分氟化或完全氟化的烷亚基基团或脂族烃基团,R<sub>f</sub>表示直链或支链,部分氟化或完全氟化的脂族基团或被醚氧原子间断一次或多于一次的直链或支链部分氟化或完全氟化基团,X<sub>i</sub><sup>+</sup>表示具有化合价i的阳离子,并且i为1、2和3。在乳化剂含有部分氟化的脂族基团的情况下,则它称为部分氟化乳化剂。优选地,乳化剂的分子量小于1,500g/mol。具体示例描述于例如美国专利7,671,112。示例性乳化剂包括:CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O CF<sub>2</sub>COOH、CHF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCHF CF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O CF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)OCF(CF<sub>3</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COOH以及它们的盐。

[0075] 在一个实施方案中,乳化剂,优选部分氟化乳化剂的分子量小于1500克/摩尔、1000克/摩尔或甚至500克/摩尔。

[0076] 为了进一步改善水性乳液的稳定性,可优选在聚合期间或之后加入一种或多种乳化剂。

[0077] 乳化剂可以作为与氟化液体的微乳液加入,如以下所述:美国专利公开2008/0015304(Hintzer等人)、WO公开2008/073251(Hintzer等人)和欧洲专利1245596(Kaulbach等人)。

[0078] 设想了使用非氟化乳化剂代替使用替代乳化剂。当制备具有低熔点或高MFI的聚合物时,它们可能是有用的。含氟聚合物与非氟化乳化剂的聚合的示例描述于例如美国专利申请US 2007/0149733中。

[0079] 水性乳液聚合可以自由基引发剂或氧化还原型引发剂进行引发。可使用用于引发TFE的水性乳液聚合的任何已知的或合适的引发剂。合适的引发剂包括有机引发剂以及无机引发剂。示例性无机引发剂包括:过硫酸盐、高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,其中高锰酸钾是优选的。过硫酸盐引发剂,例如过硫酸铵(APS),可单独使用或可与还原剂结合使用。还原剂通常会缩短过硫酸盐引发剂的半衰期。另外,可以添加金属盐催化剂,诸如例如铜、铁或银盐。

[0080] 聚合引发剂的量可以适当选择,但通常为2-600ppm,基于聚合中使用的水的质量。聚合引发剂的量可用于调节四氟乙烯共聚物的MFI。如果使用少量引发剂,则可以获得低MFI。MFI还可以或另外通过使用链转移剂来调节。典型的链转移剂包括乙烷、丙烷、丁烷、醇(诸如乙醇或甲醇)或醚(如但不限于二甲醚、叔丁基醚、甲基叔丁基醚)。全氟化共聚单体的量和类型也可影响所得聚合物的熔点。

[0081] 水性乳液聚合体系可以进一步包含助剂,诸如缓冲剂,因为一些引发剂在某些pH范围内是最有效的,以及复合物形成剂。优选保持助剂的量尽可能低以确保聚合物胶乳的更高胶态稳定性。

[0082] 聚合优选通过同时聚合TFE和共聚单体来进行。通常,向反应容器中加入成分,并通过活化引发剂开始反应。在一个实施方案中,然后在反应开始后将TFE和共聚单体连续进料到反应容器中。它们可以恒定的TFE:共聚单体比率或以改变的TFE:共聚单体比率连续或间断地进料。

[0083] 在另一个实施方案中,可使用种子聚合来制备四氟乙烯共聚物。如果晶种粒子的

组成不同于在晶种粒子上形成的聚合物,则形成核-壳聚合物。也就是说,聚合反应在存在含氟聚合物的微粒(通常为已与TFE均聚化的或通过共聚TFE与一种或多种如上所述的全氟化共聚单体来制备的小PTFE粒子)下进行引发。这些晶种粒子通常具有在50nm至100nm或50nm至150nm(纳米)之间的平均直径。此类晶种粒子可以例如在单独的水性乳液聚合中制备。它们的用量可以为基于水性乳液聚合中水的重量的20-50重量%。因此,由此制备的粒子将包含TFE均聚物或TFE共聚物的核与外壳,所述外壳包含TFE均聚物或TFE共聚物。如果聚合物组成相应地变化,则聚合物也可具有一个或多个中间壳。晶种粒子的使用可以允许更好地控制所得的粒度和改变核或壳中TFE量的能力。使用晶种粒子的此类TFE聚合描述于例如美国专利4,391,940(Kuhls等人)或W003/059992A1中。

[0084] 无论在具有或不具有晶种粒子下进行,水性乳液聚合优选在至少65°C、优选至少70°C的温度下进行。较低的温度可能不允许将足够量的PAE引入聚合物中以达到所需的共聚单体含量。较高温度通常可包括80°C、90°C、100°C、110°C、120°C或甚至150°C的温度。

[0085] 聚合将优选在至少0.3、1.0、1.5、1.75、2.0或甚至2.5MPa(兆帕斯卡);至多2.25、2.5、3.0、3.5、3.75、4.0或甚至4.5MPa的压力下进行。

[0086] 通常进行水性乳液聚合直至水性乳液中聚合物粒子的浓度为至少15重量%、20重量%、25重量%或甚至30重量%(也称为“固体含量”)。为了进一步提高含氟聚合物分散体的剪切稳定性,可向聚合的最后阶段添加少量的共聚单体,例如HFP或其他全氟化共聚单体,如例如EP1,533,325B1中所述。代替非官能共聚单体如HFP或其他 $\alpha$ 烯属全氟化共聚单体,也可类似于EP1,533,325B1中所述的方法向聚合的最后阶段添加如上所述的官能共聚单体(极性改性剂),通常在聚合反应的最后10%、优选最后5%期间添加。

[0087] 在所得分散体中,聚合物粒子(即初级粒子)的平均粒度为至少50nm、100nm或甚至150nm;至多250nm、275nm、300nm或甚至350nm。这些粗分散体可经受富集浓缩以提供可用于例如涂覆或浸渍基材的含氟聚合物分散体。

#### [0088] 含氟聚合物分散体

[0089] 在本公开的一个实施方案中,本文所述的含氟聚合物以水性分散体的形式提供。在一个实施方案中,分散体为粗分散体,例如反应混合物。此类分散体通常具有约10重量%至35重量%的含氟聚合物含量(固体含量)。此类分散体通常不含非氟化的阴离子、阳离子和特别是非离子型表面活性剂,尤其是下述非离子型表面活性剂。

[0090] 在本公开的另一个实施方案中,本文所述的含氟聚合物以富集浓缩分散体的形式提供。例如,含氟聚合物水性分散体可具有至少45重量%、例如在50重量%至70重量%之间、或在46重量%至66重量%之间(基于分散体的总重量)的共聚物含量。

[0091] 此类分散体可通过富集浓缩例如使用如例如US 4,369,266中所述的超滤或通过热滲析(如例如US 3,037,953中所述)或通过电滲析从粗分散体获得。

[0092] 由于粗分散体和富集浓缩分散体中的全氟化酸的量已经非常低,因此无需对这些分散体进行处理以去除它们,但此类处理不是有害的。然而,在聚合反应结束后,如果需要,可通过阴离子交换处理分散体以去除如上所述的替代氟化乳化剂。通过阴离子交换和加入非离子型乳化剂从分散体去除乳化剂的方法公开于例如EP 1 155 055B1中,通过加入高分子电解质从分散体去除乳化剂的方法公开于W02007/142888,或通过加入非离子型稳定剂(如聚乙烯醇、聚乙烯基酯等)从分散体去除乳化剂。通常,经过减少替代氟化乳化剂的量的

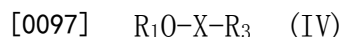
处理的分散体含有其减少的量,例如基于分散体的总重量,约1至约500ppm(或2至200ppm)的量。对于单独的分散体或对于组合的分散体,例如双峰或多峰分散体或分散体的其他共混物,例如含氟弹性体分散体,可减少替代氟化乳化剂的量。

[0093] 可将盐或离子型乳化剂添加到分散体中以调节其性能,特别是当分散体用于涂层应用时,例如以调节分散体的粘度、货架期或可润湿性。例如,电导率水平可通过将阴离子型非氟化表面活性剂加入分散体而进行调节,如W0 03/020836所公开。将阳离子乳化剂加入分散体也是可能的,如例如W0 2006/069101所述。可使用的典型阴离子非氟化表面活性剂包括具有酸基团,特别是磺酸或羧酸基团的表面活性剂。例如,分散体可具有5MPas至20MPas、优选7MPas至18MPas(DIN IS03219)的粘度(20°C)。

[0094] 非氟化非离子型表面活性剂也可存在于分散体中,通常用于增加分散体的剪切稳定性。它们可仅出于该目的而添加,或者它们可存在,因为它们例如在后处理程序期间添加的,例如在离子交换过程或富集浓缩过程期间添加的。本文提供的水性分散体可具有至少2分钟、优选至少5分钟的剪切稳定性。

[0095] 非离子型表面活性剂的示例可选自烷基芳基聚乙氧基醇(尽管不是优选的)、聚氧化烯烷基醚表面活性剂和烷氧基化的炔二醇(优选乙氧基化的炔二醇)以及此类表面活性剂的混合物。

[0096] 在具体实施方案中,非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂的混合物对应于以下通式:



[0098] 其中R<sub>1</sub>表示直链或支链的脂族或芳族烃基团,其可含有一个或多个悬链氧原子并且具有至少8个碳原子、优选地8至18个碳原子。在一个优选的实施方案中,残基R<sub>1</sub>对应于残基(R') (R'')HC-,其中R'和R''为相同或不同的直链、支链或环状烷基基团。R<sub>3</sub>表示氢或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基基团。X表示多个乙氧基单元,其也可含有一个或多个丙氧基单元。例如,X可以表示-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>-[R<sub>2</sub>O]<sub>m</sub>-R<sub>3</sub>。R<sub>2</sub>表示具有3个碳原子的亚烷基,n具有0至40的值,m具有0至40的值,并且n+m的总和为至少2,并且[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]和[R<sub>2</sub>O]单元的分布可互换和无规。当上述通式表示混合物时,n和m将表示各自基团的平均数。另外,当上述化学式表示混合物时,脂族基团R<sub>1</sub>中碳原子的指定量可以为表示表面活性剂混合物中烃基团平均长度的平均数。可商购获得的非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂的混合物包括可以商品名GENAPOL(诸如GENAPOL X-080和GENAPOL PF 40)购自科莱恩公司(Clariant GmbH)的那些。可商购获得的另外合适的非离子型表面活性剂包括以商品名Tergitol TMN 6、Tergitol TMN 100X和Tergitol TMN 10来自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的那些。乙氧基化的胺和氧化胺也可用作乳化剂。

[0099] 非离子型表面活性剂的其他示例包括糖表面活性剂,诸如W02011/014715A2(Zipplies等人)中所述的糖苷表面活性剂。

[0100] 另一类别的非离子型表面活性剂包括聚山梨醇酯。聚山梨醇酯包括乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的山梨糖醇,并还可含有直链、环状或支链的烷基残基,诸如但不限于脂肪醇或脂肪酸残基。可用的聚山梨醇酯包括可以商品名聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯40、聚山梨醇酯60和聚山梨醇酯80得到的那些。聚山梨醇酯20是山梨醇及其酸酐的月桂酸酯,每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。聚山梨醇酯40是山梨醇及其酸酐

的棕榈酸酯,每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。聚山梨醇酯60是山梨醇及其酸酐的硬脂酸酯和棕榈酸酯的混合物,每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。

[0101] 通常,基于分散体的重量,分散体可含有约1重量%至12重量%的一种或多种非离子型表面活性剂。

[0102] 除了上述表面活性剂之外,或者代替上述表面活性剂,也可将聚合电解质(如多阴离子化合物(例如多阴离子聚丙烯酸酯))加入分散体。

[0103] 所述分散体还可含有当将分散体涂布或浸渍至基材上时可能有利的成分,如增粘剂、减阻剂、颜料等。任选的组分包括,例如,对于各种应用可能要求或所需的缓冲剂和氧化剂。

[0104] 包含根据本公开的共聚物的分散体可用于制备涂层或涂料组合物,以用于涂覆各种基材(诸如金属或非金属),例如聚合物基材并且包括含氟聚合物基材。它们也可用于涂覆织物,诸如例如玻璃纤维基织物。此类织物可用作建筑织物。一般而言,所述含氟聚合物分散体可与通常用于制备最终涂料组合物的另外的组分共混。可将此类另外的组分溶解于或分散于有机溶剂(诸如甲苯、二甲苯等)中。用于最终涂料组合物中的典型组分包括聚合物(诸如聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或聚芳硫醚)或无机碳化物(诸如碳化硅)和金属氧化物。它们通常用作耐热增粘剂或底漆。同样可加入诸如颜料和云母粒子的另外的成分以获得最终涂料组合物。含氟聚合物分散体通常占最终组合物的约10重量%至80重量%。用于金属涂覆的涂料组合物和其中所用组分的细节已描述于例如WO 02/78862、WO 94/14904、EP 1 016 466 A1、DE 2 714 593 A1、EP 0 329 154 A1、WO 0044576和US 3,489,595中。

[0105] 聚合物分散体也可用于制备具有双峰和多峰粒度分布的分散体,例如通过混合不同的分散体,例如通过与一种或多种其他分散体(例如PTFE分散体)混合。这些组合分散体可具有宽的粒度分布,例如,如在例如US 5,576,381、EP 0 990 009 B1和EP 969 055 A1中公开的在20nm至1000nm范围内的粒度。多峰含氟聚合物粒子分散体可在涂层中呈现有利的性质,例如对基材的更好粘附性和更致密的膜形成。

[0106] 含氟聚合物分散体可用于例如层压、涂覆和/或浸渍基材。所述基材或其经处理的表面可为无机或有机材料。基材可为例如纤维、织物、粒料或层。典型的基材包括有机或无机纤维,优选玻璃纤维、有机或无机织物、粒料(如聚合物珠)和含有一种或多种有机聚合物(包括例如含氟聚合物)的层。织物可为织造或非织造织物。基材也可以是金属或含有金属表面或含氟聚合物表面或层,例如但不限于PTFE表面或层的制品。在一个优选的实施方案中,共聚物用作PTFE分散体的添加剂,用于提供涂层,例如金属表面的抗腐蚀或低摩擦涂层。

[0107] 可用本文所述的共聚物获得具有至少5 $\mu$ m的临界成膜厚度的涂层。涂层可具有至少55%、优选大于60%(例如在65%和80%之间)的透射率。

[0108] 当用于涂覆基材时,分散体可提供具有至少5 $\mu$ m的临界成膜厚度(CFT)的涂层。通常可在9至11之间的pH下提供分散体,但如果需要,可调节另一pH。

[0109] 固体:

[0110] 含氟聚合物也可用于熔融加工并作为固体加工。对于熔融加工和制造成形制品,四氟乙烯共聚物以干燥形式使用,并且因此必须与分散体分离。本文所述的四氟乙烯共聚

物可通过本领域已知的方法有意地从水性分散体中凝结而收集。在一个实施方案中,在高剪切速率下搅拌水性乳液以有意地凝结聚合物。其他无盐方法包括添加无机酸。如果盐含量不是问题,则可以加入盐作为凝结剂,例如氯化物盐或碳酸铵。可以加入附聚剂如烃类如甲苯、二甲苯等以增加粒度并形成附聚物。附聚可导致具有约0.5mm至1.5mm的大小(其也可以是平均大小(中值))的粒子(次生粒子)。凝结和/或附聚的聚合物粒子的干燥可以在例如100°C至300°C的温度下进行。凝结粒子的粒度可通过电子显微镜法进行测定。平均粒度通过标准粒度测定软件可表示为数均。通过熔融造粒可以进一步增加粒度。熔体片的粒度(最长直径)可以为至少2mm,通常为约2mm至约10mm。

[0111] 凝结的含氟聚合物或熔体片可以经历本领域已知的氟化处理,以除去热不稳定的端基。不稳定的端基包括 $-CONH_2$ 、 $-COF$ 和 $-COOH$ 基团。可以进行氟化以使这些端基的总数在聚合物主链中减少至小于100或小于50个/ $10^6$ 个碳原子。合适的氟化方法描述于例如US 4,743,658或DE 195 47 909 A1中。端基的量可以通过IR光谱法测定,如例如EP 226 668 A1中所述。本公开的另一个优点是通过聚合获得的聚合物主要具有 $-COOH$ 端基和少量 $-COF$ 端基。这允许更容易和更有效的氟化,因为 $-COOH$ 端基比 $-COF$ 端基更容易转化。当通过热压处理制造成型制品时,通常去除端基以增加含氟聚合物的热稳定性,而且还用于降低对金属基材诸如模具的粘附性。然而,根据本发明的聚合物的另一个优点在于不需要进行大范围的后氟化处理以降低在热压处理时对模具表面的粘附性。根据本公开的含氟聚合物在热压处理后可容易地从模具中移除。

[0112] 为了制造成型制品,可将四氟乙烯共聚物带入熔体(任选地在造粒之后),然后可例如通过注塑、吹塑、熔融挤出、熔融纺丝、转移模塑等从熔体加工为成型制品。可在熔融加工之前或期间添加添加剂。此类制品包括,例如,纤维、膜、O形环、容器、管、软管或容器的内衬或电线、线缆的外衬、泵的部件、外壳等。共聚物通常显示出良好的脱模性能,即它们可以容易地从加工设备(例如模具)中除去。

[0113] 不仅对于根据本公开的含氟聚合物,而且对于含有它们的组合物,特别是对于粒子的干混物或固体组合物,例如下文描述的填料组合物和弹性体共混物,已经观察到容易脱模。

[0114] 与一种或多种填料的共混物:

[0115] 根据本公开的TFE共聚物可用于制造填料组合物。通常,此类填料组合物含有根据本公开的含氟聚合物作为基料材料。含氟聚合物在此类组合物中的含量通常相当低,例如约5重量%至35重量%或约8重量%至25重量%,通常在10重量%至20重量%之间并包括端值(基于组合物的总重量)。填料通常包括无机填料,优选碳填料,即仅含碳或主要含碳(优选大于50重量%的碳)的填料。碳基填料包括例如但不限于石墨、煤、炭黑、烟灰、碳纤维以及它们的组合物。典型的填料组合物含有约5重量%至35重量%的一种或多种根据本公开的含氟聚合物和95重量%至65重量%的碳基填料以及0重量%至35重量%的一种或多种其他任选成分,条件是这些成分的总量为100重量%。

[0116] 填料组合物可用于制造例如热交换器、电极、双极板或它们的部件。双极板是燃料电池内的多功能部件。它串联连接并分离各个燃料电池,以形成具有所需电压的燃料电池堆,帮助燃料气体和氧气在燃料电池的膜电极组件(MEA)的有效表面积上均匀分布。双极板将电流从一个电池的阳极传导至下一个电池的阴极,促进电池内的水管理,支撑薄膜和电

极以及为堆组件提供夹持力等。双极板实质上是将一个电池的阳极与另一个电池的阴极连接在一起的导电板。

[0117] 与一种或多种含氟弹性体的共混物：

[0118] TFE共聚物也可用于制备与一种或多种含氟弹性体的共混物，例如通过将TFE共聚物分散体与含氟弹性体分散体混合。此类共混物可以是粒子的固体组合物，包括粉末，但也可以是糊剂形式或其他形式。这些组合的分散体可具有宽或窄的粒度分布，诸如例如在20nm至1000nm范围内的粒度，这取决于待混合的分散体的选择。组合的分散体可用于制造如上所述的涂层。通过使用本文所述的用于制造固体的方法来凝结、分离、洗涤和干燥聚合物粒子，组合的分散体也可用于制造固体共混物(干混物)。这些干混物可特别用于制造制品，特别是用于加工半导体或含有半导体的制品。在此类应用中，提供不仅不含金属阳离子而且不泄漏酸或酸性残余物的材料可能是有用的。由于干混物制成的制品可含有共混物，但该共混物通常不再是干燥的粒子组合物的形式。

[0119] 在商业共混物中，含氟弹性体提供密封或阀应用所需的弹性性能，但价格昂贵。因此，化学惰性填料，例如四氟乙烯均聚物(PTFE)，用作与含氟弹性体的商业共混物中的填料。提供具有低量金属阳离子的含氟弹性体的方法在本领域中是已知的，并且基本上包括避免使用金属盐、使用超纯材料并且可使用化学惰性聚合物反应器衬里以避免由于来自反应器容器的磨损而造成的金属污染。也可获得不使用氟化乳化剂酸来制备含氟弹性体的方法。来自含有衍生自乙烯基醚的单元的含氟弹性体的制备的组合物可通过阴离子交换方法处理，或分散体(或凝结物)可用有机溶剂和水处理以去除残余的氟化酸。在后一种情况下，可例如通过添加一种或多种无机酸使本公开的TFE基共聚物和含氟弹性体的组合分散体凝结，并用含有一种或多种有机溶剂的组合物处理，然后洗涤并干燥。另选地，可通过混合含氟聚合物的固体粒子来制备干混物。已经发现，本公开的TFE共聚物在此类共混物中与含氟弹性体的相容性要高于例如PTFE。当制备此类共混物并测量该共混物的结晶温度时，该共混物的结晶温度低于未共混的热塑性聚合物的结晶温度，通常低10℃至20℃。这表明这些材料彼此更相容，并且在共混物中形成了新的热塑性弹性体相。据信，此类更大的相容性将导致更稳定或更耐久的产品。

[0120] 适于此类共混物的含氟弹性体优选是可固化的。优选地，它们的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)小于30℃、优选小于20℃。含氟弹性体通常可具有约2至约150、例如10至100、或20至70的门尼粘度(在121℃下ML 1+10)。在180℃下可固化的含氟聚合物的固化起始时间(T<sub>s2</sub>)通常小于1分钟。

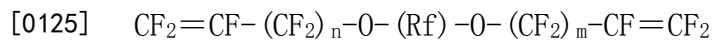
[0121] 用于制造此类共混物的含氟弹性体包括部分氟化的弹性体和全氟化的弹性体。部分氟化的弹性体通常含有衍生自TFE和VDF(偏二氟乙烯)的单元。全氟化弹性体通常包括衍生自TFE和/或一种或多种PAAE或全氟化乙烯基醚(例如PMVE)的单元。在一个实施方案中，弹性体还含有衍生自HFP的单元。全氟化弹性体的典型组合物包含44重量%至62重量%的衍生自TFE的单元和38重量%至56重量%的衍生自PMVE的单元和0重量%至10重量%的衍生自含有溴、碘和/或腈官能度的固化位点单体的单元以及0重量%至10重量%的衍生自其他共聚单体或改性剂的单元，其中选择这些成分的量使得总量为100重量%。

[0122] 部分氟化弹性体的典型组合物包含约22重量%至30重量%的衍生自TFE的单元、30重量%至38重量%的衍生自VDF的单元、34重量%至42重量%的衍生自六氟丙烯(HFP)的

单元和0重量%至10重量%的衍生自含有溴、碘和/或腈官能度的固化位点单体的单元以及0重量%至10重量%的其他共聚单体或改性剂,其中选择这些成分的量使得总量为100重量%。

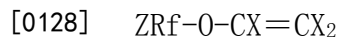
[0123] 在具体实施方案中,含氟弹性体含有5摩尔%至30摩尔%的TFE、15摩尔%至25摩尔%的HFP、50摩尔%至80摩尔%的VDF。在另一个实施方案中,含氟聚合物包含5摩尔%至20摩尔%的TFE,55摩尔%至80摩尔%的VDF,和15摩尔%至25摩尔%的PAVE或PAAE。具体示例包括含有25摩尔%TFE、53摩尔%VDF和22摩尔%HFP的含氟聚合物。此类弹性体可具有小于-1°C的T<sub>g</sub>以及在1至100之间(例如20至70)的门尼粘度(在121°C下ML 1+10)。此类含氟聚合物具有介于64重量%和70重量%之间的标称氟含量。

[0124] 含氟弹性体可含有衍生自一种或多种改性剂的单元。改性剂包括全氟化双烯醚。这些醚可通过在聚合物主链中生成支链来改变聚合物构造。因此,这些双烯醚在本文中也称为“改性剂”。合适的全氟化双烯醚包括由以下通式表示的那些:



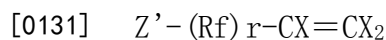
[0126] 其中n和m彼此独立地为1或0,并且其中Rf表示可插入有一个或多个氧原子并且包含至多30个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂族或芳族烃残基。优选地,改性剂以低量(例如以低于上述共聚单体中任一者的量的量)使用和存在。更优选地,基于含氟聚合物的总重量,改性剂以大于0且最多约1.4%(例如约0.1%至1.2%、或约0.3%至约0.8%)的量存在。

[0127] 含氟弹性体还可含有一个或多个固化位点。合适的固化位点包括碘、溴和腈基团以及它们的组合物。可通过使用链转移剂或固化位点单体将它们引入到分子中。固化位点共聚单体的示例包括例如:(a) 溴(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚或碘(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚,例如包括具有下式的那些:



[0129] 其中,每个X可相同或不同并表示H或F,Z为Br或I,Rf为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>(全)氟亚烷基,其任选地含有氯和/或醚氧原子。合适的示例包括ZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CFZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>或ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>,其中Z表示I的Br;以及

[0130] (b) 溴代全氟烯烃或碘代全氟烯烃,诸如具有下式的那些:



[0132] 其中每个X独立地表示H或F,Z'为Br或I,Rf为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>全氟亚烷基,其任选地含有氯原子,并且r为0或1;以及

[0133] (c) 非氟化溴烯烃和非氟化碘烯烃,诸如溴乙烯、碘乙烯、4-溴-1-丁烯和4-碘-1-丁烯。

[0134] 可使用的含腈单体的示例对应于下式:CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-Rf-CN;CF<sub>2</sub>=CF<sub>0</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>CN;CF<sub>2</sub>=CF<sub>0</sub>[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>p</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CN;CF<sub>2</sub>=CF[OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)]<sub>k</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>u</sub>CN,其中r表示2至12的整数;p表示0至4的整数;k表示1或2;v表示0至6的整数;u表示1至6的整数,Rf为全氟亚烷基或二价全氟醚基团。含腈氟化单体的具体示例包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、CF<sub>2</sub>=CF<sub>0</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CN和CF<sub>2</sub>=CF<sub>0</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CN。

[0135] 为了进一步增强含氟弹性体基质之间的粘结,尤其是全氟弹性体基质之间的粘

结, TFE共聚物可用含Br-、I-和/或CN-的共聚单体(例如BTFE、含碘/腈的烯烃(乙烯基/烯丙基醚))改性以具有碘、溴或腈端基或侧基团。本文所述的固化位点单体可用于此目的。为此目的, 优选在聚合反应结束期间(例如在聚合过程的最后5%-10%期间)使用固化位点单体; 基于TFE共聚物的重量, 固化位点单体或其单元的总含量通常小于1重量%。在交联反应期间, 热塑性材料可进一步粘结到含氟弹性体材料上。

[0136] 基于为100重量%的共混物的总重量, 干混物通常可含有约10重量%至最多约90重量%的量的的一种或多种含氟弹性体。基于为100重量%的共混物的总重量, 共混物可含有约90重量%至最多10重量%的量的含氟热塑性聚合物。在一个实施方案中, 共混物为固体粒子。优选地, 基于共聚物的量, 共混物具有小于500ppb的全氟化C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>链烷羧酸或其盐的总可提取量。优选地, 共混物具有总量小于50ppb、优选小于25ppb(基于含氟聚合物总含量)的全氟辛酸或其盐。

[0137] 在一个实施方案中, 该共混物为水性分散体。此类分散体可含有约10重量%至80重量%的水和10重量%至90重量%的含氟弹性体以及10重量%至90重量%的含氟热塑性聚合物, 并且其中选择这些量使得分散体的总重量为100重量%。TFE共聚物与含氟弹性体的重量比可为1:9至9:1。优选地, 基于含氟聚合物的总量, 分散体具有小于500ppb的全氟化C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>链烷羧酸或其盐的总可提取量。优选地, 基于含氟聚合物的总量, 共混物具有总量小于50ppb、优选小于25ppb的全氟辛酸或其盐。

[0138] 优选地, 在分散体中, 含氟弹性体和热塑性含氟聚合物具有约50nm-300nm、优选80nm-250nm的粒度。含氟弹性体的平均粒度可小于、大于或等于热塑性含氟聚合物的平均粒度。

[0139] 本发明的优点和实施方案通过实施例的方式进一步说明, 然而, 并不旨在将本公开限于这些实施例。本公开可在权利要求范围内的其他材料、范围和实施方案中实施。

[0140] 方法:

[0141] 熔体流动指数:

[0142] 根据DIN EN ISO 1133-1:2012 03在5.0kg的承重下测量熔体流动指数(MFI), 以g/10min为单位记录。MFI可用直径为2.1mm、长度为8.0mm的标准挤出模头获得。除非另有说明, 否则施加372°C的温度。

[0143] 拉伸性能:

[0144] 按照DIN EN ISO 527-1在23°C下测定拉伸强度和断裂伸长率。根据DIN EN ISO 12086-2:2006-05, 用2mm厚的试样进行测试, 测试速度为50mm/min。将五个试样的测量结果取平均值。

[0145] 熔融峰:

[0146] 氟树脂的熔融峰根据DIN EN ISO 11357-3:2013-04使用Mettler-Toledo DSC2在氮气流和10°C/min的加热和冷却速率下测定。所示的熔点与第二次加热运行的熔融峰最大值有关。

[0147] 粒度测定:

[0148] 根据DIN ISO 13321:2004 10, 使用Malvern Zetasizer 1000HSA, 通过动态光散射可进行胶乳粒度测定。

[0149] 粒子的固体组合物(不是如上所述的分散体)的粒度可通过光学显微镜和使用粒

度软件或成像来测定。如果粒子不是规则的或球形的,则选择最大尺寸作为粒子的直径。固体组合物的平均粒径为中值。

[0150] 全氟化链烷酸(可提取酸)的含量:

[0151] 将聚合物胶乳用替代物回收标准品(SRS)  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$  (其中4个碳原子被 $^{13}\text{C}$ 同位素取代的全氟辛酸;可从凯柏精机科技公司(Campro Scientific GmbH)商购获得)以基于分散体的固体含量计25ppb的浓度加入后冷冻干燥以除去水。在250rpm的搅拌速度和50℃的温度下,在小瓶中用3ml甲醇处理1g冷冻干燥的聚合物材料16小时,以提取全氟化链烷酸。将混合物离心(在4400rpm下约10分钟),将上清液的等分试样转移到2ml自动进样器小瓶中。

[0152] 使用耦接三重四极杆质谱仪(例如Agilent 6460或ABSciex API4000QQQ-MS)的反相HPLC以负多反应模式(MRM),使用分析物典型的转变,例如,针对PFOA, $m/z$  413 $\rightarrow$ 369,分析提取物的全氟羧酸。HPLC(Agilent 1200或1260)配备有Agilent C18色谱柱(Zorbax Eclipse XDB-C18 4.6 $\times$ 50mm,1.8 $\mu\text{m}$ ),并且在50℃下以高纯度水和甲醇的梯度模式运行,两种溶剂均为LC-MS级和用10mmol乙酸铵改性(梯度15%MeOH $\rightarrow$ 100%MeOH)。使用等效或类似的同位素标记的内标(例如 $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$ 作为PFOA的内标,可从德国柏林的凯柏精机科技公司(Campro Scientific GmbH,Berlin,Germany)获得),在甲醇提取物中以0.5-200ng/ml分析物的校准范围内对分析物进行定量,得到与聚合物相关的定量水平下限(LLOQ)为1.5ppb,并且定量上限(ULOQ)为600ppb。将浓度高于ULOQ的分析物用甲醇稀释至校准范围并重复分析。

[0153] 为了从固体聚合物样品中最有效地提取氟化酸,聚合物样品的粒度应小于250 $\mu\text{m}$ 。在提取之前,应在温和条件下(例如通过冷冻研磨)研磨具有较大粒子的样品。将固体样品(例如凝结的聚合物)用水洗涤6次(每个洗涤步骤以样品体积的至少100倍进行,然后在115℃下在减压(200毫巴)下干燥6小时以去除水)。

[0154] 固体含量:

[0155] 分散体的固体含量(含氟聚合物含量)可以根据ISO 12086通过重量分析来确定。不进行非挥发性无机盐的校正。聚合物分散体的固体含量取作聚合物含量。

[0156] 乙烯基和烯丙基醚共聚单体含量:

[0157] 通过使用热板压机在350℃下模塑聚合物来制备约0.1mm厚度的薄膜。然后在氮气气氛中用Nicolet DX510 FT-IR光谱仪扫描这些膜。将OMNIC软件(赛默飞世尔科技公司,马萨诸塞州的沃尔瑟姆(ThermoFisher Scientific,Waltham,Mass.))用于数据分析。此处, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (MA-3)含量(以重量%为单位记录)由999 1/cm处的红外谱带测定,并被计算为999 1/cm吸光度与位于23651/cm处的参考峰吸光度之比(通过固态NMR测定的因子) $\times 1.24$ 。 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ (PMVE)含量(以重量%为单位记录)由889 1/cm处的红外谱带测定,并被计算为889 1/cm吸光度与位于2365 1/cm处的参考峰吸光度之比 $\times 11.2$ 。 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (PPVE)含量(以重量%为单位记录)是由993 1/cm处的红外谱带测定,并被计算为9931/cm吸光度与位于2365 1/cm处的参考峰吸光度之比 $\times 0.95$ 。

[0158] 剪切稳定性:

[0159] 将恒温至20℃的150g分散体置于内径为65mm的250ml标准玻璃烧杯中。将由Janke&Kunkel公司供应的Ultra Turrax T25的搅拌头(S25N-25G)浸渍于烧杯的中央,使得该搅拌头的端部在烧杯底部之上7mm。Ultra Turrax以8000rpm的旋转速度接通。搅拌致使

分散体的表面为“湍流的”或“波形的”。在10秒至20秒之后,在小于10秒内将2.0g的二甲苯逐滴加入搅拌的分散体中。当搅拌的分散体的表面不再显示可见的湍流时,停止起始于二甲苯添加的时间测量。由于凝聚,表面“冻结”或变光滑。凝聚伴随着Ultra Turrax的特征的声音变化。在由于泡沫形成而不能清楚观察到“表面冻结”的情况中,随声音变化的开始而停止时间测量。实施例中报告的剪切稳定性值为5次测量的平均值。

[0160] 比重:

[0161] 可按照DIN EN ISO 12086的方案。

[0162] 透射/透射率:

[0163] 透射可根据ASTM D 1003使用直读雾度计(透明度计“haze-gard plus”,得自德国格勒斯里德的毕克化学公司(BYK-Gardner GmbH, Geretsried, Germany),序列号111156)进行测量。样品可如下制备:通过将1升分散体添加到2L烧杯中并将其与20ml浓盐酸在800rpm的搅拌速度下混合,使分散体沉淀,并通过添加10ml汽油(Shellso180-110)使其附聚。用蒸馏水洗涤沉淀物,并在旋转蒸发器中于90°C减压干燥。然后将干燥的附聚物在真空烘箱中在210°C下进一步干燥16小时。将10g沉淀物通过2mm筛过筛,然后在4站压机(350巴,5分钟保持时间)中压制成直径为80mm的片材。该片材如下烧结:以最大加热速率从室温加热至290°C。然后将样品以120°C/小时的加热速率从290°C加热至380°C,并保持380°C的温度30分钟,然后将样品以60°C/小时的冷却速率冷却至294°C,之后关闭烘箱并使样品达到室温。雾度计指示样品的透射值(以百分比计)。

[0164] 临界膜厚度(CTF):

[0165] 用分散体填充200ml的烧杯。如果存在泡沫,则通过移液管去除。将脱脂铝测试板(200mm×40mm×1mm;通过用丙酮冲洗进行脱脂)浸入分散体中10秒,然后以20°的角度悬挂在板支架上,并在环境条件下干燥5分钟。然后将测试样品放入保持在380°C的烘箱中10分钟。然后将铝板从烘箱中取出,并使其在环境条件下冷却至室温。然后通过光学显微镜(100x放大率)检查该板的裂纹形成。测定在铝板上形成的层的厚度(使用得自德国科隆的EPK公司(ElektroPhysik Dr.Steingroever GmbH&Co.KG,Cologne,Germany)的MiniTest 3100)。重复该过程直到裂纹可见为止。在出现裂纹之前的层厚度被测定为临界膜厚度。报告的结果是两次测量的平均值。

[0166] 玻璃化转变温度(Tg):

[0167] Tg可通过差示扫描量热法测量,例如使用TA Instruments Q200调制的DSC(以2°C-3°C/分钟从-150°C至50°C的加热速率;调制振幅为60秒期间+/-1°C/分钟)。

[0168] 门尼粘度:

[0169] 可根据ASTM D1646-07(2012),1分钟预热和121°C下的10分钟测试来测定门尼粘度(在121°C下ML 1+10)。

[0170] 实施例

[0171] 实施例1(TFE/MA-3共聚物)

[0172] 向配备有叶轮搅拌器系统的总体积为48L的聚合釜中装入28L去离子水和670g的4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸铵盐(CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CFH-CF<sub>2</sub>-COONH<sub>4</sub>)的30质量%水溶液,如美国专利7,671,112中的“化合物11的制备”中所述制备。然后将无氧釜加热至90°C,并将搅拌系统设定为230rpm。向釜中装入40毫巴乙烷和100g MA-3。然后用365g TFE将反应器加压至

6巴的绝对反应压力。通过添加2g过二硫酸铵 (APS) 引发聚合。反应开始后,通过将TFE和MA-3以 $x_{\text{TFE}}=0.9924$ 和 $x_{\text{MA-3}}=0.0076$ 的单体摩尔分数进料到气相中,将反应温度保持在90℃并且将反应压力保持在6巴的绝对压力。在聚合期间,以135g/h的恒定速率将0.5质量%的APS水溶液添加到釜中。当在240分钟内达到6kg TFE的总进料时,通过关闭单体阀门来中断单体进料。然后将反应器放空并用N<sub>2</sub>吹扫四次。在反应器的底部去除如此获得的具有17.5质量%的固体含量和根据动态光散射的直径为183nm的胶乳粒子的35kg聚合物分散体。聚合完成后,将样品在-18℃冰箱中冷冻凝结过夜。除霜后,将如此获得的附聚物在剧烈搅拌下用去离子水洗涤五次,然后在130℃的烘箱中干燥12小时。该聚合物显示出312℃的熔点、10g/10min的MFI、1.9质量%的MA-3含量、23.9MPa (23℃) 的拉伸强度、369% (23℃) 的断裂伸长率。

[0173] 通过热处理(蒸发)将分散体富集浓缩以达到约50重量%的固体含量。添加5.0%重量的非氟化非离子型表面活性剂。分散体的剪切稳定性被测定为228s。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0174] 实施例2 (TFE/MA-3共聚物, HFP添加)

[0175] 以与实施例1中相同的方式制备共聚物,不同之处在于在进料5.6kg的TFE之后停止MA-3的进料并添加2g APS。随后添加60g HFP。在270分钟的聚合时间之后,获得35.5kg的固含量为17.6质量%和直径为184nm的胶乳粒子的聚合物分散体。该聚合物显示出312℃的熔点、12.5g/10min的MFI、2.0质量%的MA-3含量。

[0176] 如实施例1中所述富集浓缩粗分散体。分散体的剪切稳定性被测定为278s。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0177] 实施例3 (具有MV4S添加的TFE/MA-3共聚物)

[0178] 以与实施例1中相同的方式制备共聚物,不同之处在于在进料5.6kg的TFE之后停止MA-3的进料并添加2g APS。随后添加32g的全氟(5-氧杂庚-6-烯-1-磺酰氟)(CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>F; MV4S) (50质量%) 和4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸铵(0.25质量%)的水性乳液。在240分钟的聚合时间之后,获得35kg的固含量为17.7质量%和直径为181nm的胶乳粒子的聚合物分散体。

[0179] 该聚合物显示出312℃的熔点、9.6g/10min的MFI、2.0质量%的MA-3含量。

[0180] 如实施例1中所述富集浓缩粗分散体。分散体的剪切稳定性被测定为大于60分钟。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0181] 比较例1 (TFE/PMVE共聚物)

[0182] 使用与实施例1的方法类似的方法制备比较例1的共聚物。然而,在装入140毫巴乙烷和57g PMVE之前将釜加热至70℃。然后用640g TFE将反应器加压至8.7巴的绝对反应压力。通过添加7g过二硫酸铵 (APS) 引发聚合。使用70℃的聚合温度和8.7巴的反应压力。将单体进料摩尔分数调节至 $x_{\text{TFE}}=0.985$ 和 $x_{\text{PMVE}}=0.015$ 。在聚合期间,釜中不添加APS。当在270分钟内达到12.2kg TFE的总进料时,通过关闭单体阀门来中断单体进料。在反应器的底部去除如此获得的具有29.5质量%的固体含量和根据动态光散射的直径为150nm的胶乳粒子的43kg聚合物分散体。该聚合物显示出309℃的熔点、16g/10min的MFI、2.5质量%的PMVE含量。因为材料非常脆,所以不能制备拉伸测试所需的试样。如实施例1中所述富集浓缩粗分散体。分散体的剪切稳定性被测定为284s。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0183] 比较例2 (TFE/PPVE共聚物)

[0184] 使用与实施例1的方法类似的方法制备比较例2的共聚物。然而,仅使用390g的4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸铵盐的30质量%水溶液。另外,在装入110毫巴乙烷和90g PPVE-1之前将釜加热至70℃。然后用1100g TFE将反应器加压至8.7巴的绝对反应压力。通过添加1.7g过二硫酸铵 (APS) 引发聚合。使用70℃的聚合温度和8.7巴的反应压力。将单体进料摩尔分数调节至 $x_{TFE}=0.985$ 和 $x_{PPVE-1}=0.015$ 。在聚合期间,釜中不添加APS。当在260分钟内达到12.2kg TFE的总进料时,通过关闭单体阀门来中断单体进料。在反应器的底部去除如此获得的具有29.4质量%的固体含量和根据动态光散射的直径为153nm的胶乳粒子的43kg聚合物分散体。该聚合物显示出310℃的熔点、9.3g/10min的MFI、3.3质量%的PPVE-1含量、27.4MPa (23℃) 的拉伸强度、366% (23℃) 的断裂伸长率。

[0185] 如实施例1中所述富集浓缩粗分散体。分散体的剪切稳定性被测定为970s。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0186] 实施例4[0187] TFE/MA-3/PMVE共聚物

[0188] 使用与实施例1的方法类似的方法制备实施例4的共聚物。然而,向釜中装入13毫巴乙烷、87g MA-3和29g PMVE。然后用560g TFE将反应器加压至8.7巴的绝对反应压力。通过添加3.7g过二硫酸铵 (APS) 引发聚合。使用8.7巴的反应压力。将单体进料摩尔份数调节至 $x_{TFE}=0.988$ 、 $x_{MA-3}=0.004$ 和 $x_{PMVE}=0.008$ 。在聚合期间,以100g/h的恒定速率将0.5质量%的APS水溶液添加到釜中。当在210分钟内达到5.9kg TFE的总进料时,通过关闭单体阀门来中断单体进料。在反应器的底部去除如此获得的具有17.0质量%的固体含量和根据动态光散射的直径为146nm的胶乳粒子的37kg聚合物分散体。该聚合物显示出306℃的熔点、2.0g/10min的MFI、1.3质量%的MA-3含量、0.9质量%的PMVE含量、32.0MPa (23℃) 的拉伸强度、372% (23℃) 的断裂伸长率。

[0189] 如实施例1中所述富集浓缩粗分散体。分散体的剪切稳定性被测定为106s。表1给出了全氟化链烷酸的含量。

[0190] 表1: 相对于分散体的固体含量 (基于聚合物重量) 的全氟化链烷酸含量 (以ppb计)。

[0191]

实施例	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> 总和
实施例1	1.9	<1.4	<1.4	<1.4	<6.1
实施例2	<13.0	<13.0	<13.0	<13.0	<52.0
实施例3	<13.0	<13.0	32.8	<13.0	<71.8
比较例1	3.0	3.8	2.4	<1.4	<10.6
比较例2	6729.0	177.1	6033.0	148.2	13087.3
实施例4	<13.2	<13.2	<13.2	<13.2	<52.8

[0192] 全氟化辛酸 (C<sub>8</sub>) 的量对于实施例1至3为40ppb,对于实施例4为10ppb,对于比较例2为700ppb。对于以下金属中的每一种,组合物的金属含量小于10ppm: 碱金属、碱土金属、Al、Fe、Cr、Ni、Co、Mn、Zn。

[0193] 实施例4A

[0194] 类似于实施例4中所述的方法制备包含根据本公开的TFE/MA-3/PMVE聚合物的水

性分散体,但类似于实施例2中所述的方法,在反应即将结束时添加HFP。该分散体经受剪切稳定性测试,并显示出超过8分钟的剪切稳定性。

[0195] 比较例3 (PFE与PTFE共混)

[0196] 将通过用替代氟化乳化剂的水性聚合获得的全氟弹性体(PFE)水性胶乳(固含量为29.7重量%,粒度为80nm,TFE和PMVE的重复单元并且具有腈固化位点;pH 2.4)与粒度为220nm的PTFE水性分散体共混,以得到以质量分数计80%至20%的PFE与PTFE的共混物。将该分散体凝结到HNO<sub>3</sub>溶液(5重量%)中,用去离子水洗涤,并在115°C下烘箱干燥16小时。该干混物的熔点为330°C,并且结晶温度为317°C。该共混物的结晶温度没有偏离原始PTFE的结晶温度。

[0197] 实施例5 (PFE与根据本发明的热塑性含氟聚合物共混)

[0198] 将比较例3的含氟弹性体(PFE)水性胶乳与根据本公开的全氟化热塑性含氟聚合物的30重量%水性胶乳(TFE与MA-3共聚,MFI为3(372°C/5kg)且熔点为306°C)共混,以实现弹性体与热塑性塑料的80/20重量比。将该分散体凝结到HNO<sub>3</sub>溶液(5重量%)中,用去离子水洗涤,并在115°C下烘箱干燥16小时。干混物的熔点为302°C,并且结晶温度为265°C。与原始的全氟化热塑性含氟聚合物的结晶温度相比,该共混物的结晶温度低18°C。这表明该共混物的均匀性更高。当使用根据本公开的含有衍生自MA-3和PMVE的单元的TFE共聚物时,观察到该共混物与原始热塑性组分相比具有更低结晶温度的相同趋势。

[0199] 实施例6 (热塑性含氟聚合物与填料的共混物)

[0200] 将石墨添加到类似于实施例4制备的含氟聚合物分散体中,向其中添加石墨,以得到石墨与含氟聚合物的比率(TFE-MA-3,PMVE),约石墨与含氟聚合物的重量比为约4:2。将所得混合物滤出并干燥以去除水。然后将所得粉末混合物热压制(在两个钢板之间(每个板宽100mm×长100mm,厚约为4mm;在100kbar压力下在15分钟内从室温加热至300°C,并在300°C和100kbar下保持3分钟。在冷却至室温后,将混合物压制成均匀的片材,该片材可容易地从钢板上移除而不在钢板上留下任何东西。

[0201] 比较例4

[0202] 重复实施例6,但代替使用TFE与PPVE的共聚物。形成了难以从钢板上移除的片材。因为压制混合物的一部分粘在钢板上,所以片材的表面是不均匀的。

[0203] 实施例7 (含氟聚合物的压制烧结)

[0204] 类似于实施例4制备根据本公开的TFE-MA-3-PMVE聚合物并干燥。将所得粉末在覆盖有保护性铝片的烧结压机中进行压制烧结。通过在180°C内加热到40°C至360°C并在50巴的压力下于360°C保持压制几分钟并在15分钟内冷却至室温,将粉末压制烧结成厚度为约2mm的盘。盘可容易地从压机和保护性铝片上移除。用PFA(TFE-PPVE共聚物)重复该实施例。所得的盘粘在铝片上。

[0205] 具体例示性实施方案列表

[0206] 提供以下列表以通过一些特定实施方案来说明本公开,而不旨在将本公开限制于该列表中提供的实施方案。

[0207] 第一例示性实施方案:一种四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有约240°C至325°C的熔点、0.5-80克/10分钟的熔体流动指数(在372°C和5kg载荷下的MFI)并且具有至少70重量%的衍生自四氟乙烯的单元,并且还具有衍生自至少一种对应于以下通式的全氟

化烯丙基醚(PAAE)共聚单体的单元:

[0208]  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{Rf}$  (I)

[0209] 其中Rf为具有1至10个碳原子的全氟化烷基残基,并且其中所述残基的烷基链可被氧原子间断一次或多于一次,并且其中所述聚合物任选地还包含衍生自全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)以及它们的组合物的单元,并且其中衍生自PAAE和任选地衍生自PMVE、PEVE的单元的总含量为至少1.0重量%、优选至少1.5重量%。

[0210] 第二例示性实施方案:第一实施方案的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有在265°C至325°C之间的熔点、在1至80g/10分钟之间的熔体流动指数,并且还包含至少90重量%的衍生自TFE的单元,并且还具有至少17MPa的拉伸强度和至少230%的断裂伸长率。

[0211] 第三例示性实施方案:第一实施方案或第二实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物包含至少90重量%、优选至少95重量%,并且其中所述聚合物包含根据式(I)的PAAE,其中Rf选自:全氟甲基(-CF<sub>3</sub>)、全氟乙基(-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、全氟丙基(-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)和全氟丁基(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>),优选-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>或-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>。

[0212] 第四例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,其中所述共聚物包含选自 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$  (MA-3)的PAAE。

[0213] 第五例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有在240°C至280°C之间的熔点、在0.8至80g/10分钟之间的熔体流动指数并且还包含衍生自六氟丙烯的重复单元。

[0214] 第六例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物包含约75重量%至约99重量%、优选最多98.5重量%的衍生自四氟乙烯的单元和0.1重量%至6重量%的衍生自至少一种如上所述的PAAE的单元和0重量%至最多6重量%的衍生自PMVE、PEVE或它们的组合物的单元以及0重量%至最多8重量%的衍生自HFP的单元,其中所述聚合物的总重量为100重量%。

[0215] 第七例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有小于50ppb的全氟化辛酸(C<sub>8</sub>-酸)或其盐。

[0216] 第八例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物,所述四氟乙烯共聚物具有总量小于300ppb的全氟化链烷C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>酸或它们的盐。

[0217] 第九例示性实施方案:一种包含前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物的组合物。

[0218] 第十例示性实施方案:前述例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物的组合物,优选地,其中所述组合物具有总含量小于300ppb的全氟化链烷C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>酸或它们的盐,或其中所述组合物含有小于50ppb的全氟化辛酸或其盐(基于所述组合物的含氟聚合物总含量)或两者。

[0219] 第十一例示性实施方案:一种包含前述例示性实施方案中任一项的含氟聚合物的组合物或根据第九实施方案或第十实施方案的组合物,还包含一种或多种含氟弹性体。

[0220] 第十二例示性实施方案:第九例示性实施方案至第十一例示性实施方案中任一项的组合物,其中所述组合物为水性分散体。

[0221] 第十三例示性实施方案:第十二例示性实施方案的组合物,其中所述水性分散体还包含一种或多种对应于以下通式的氟化表面活性剂

[0222]  $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$  (III)

[0223] 其中L表示直链、支链或环状的部分氟化或完全氟化的烷亚基基团或脂族烃基团， $R_f$ 表示部分氟化或完全氟化的脂族基团或者被氧醚原子间断一次或多于一次的部分氟化或完全氟化的脂族基团， $X^{i+}$ 表示具有化合价i的阳离子，并且i为1、2或3。

[0224] 第十四例示性实施方案：第十二例示性实施方案或第十三例示性实施方案的组合物，还包含一种或多种非氟化非离子型乳化剂。

[0225] 第十五例示性实施方案：第十一例示性实施方案的组合物，其中优选地，所述组合物为粒子的固体组合物。

[0226] 第十六例示性实施方案：第九例示性实施方案至第十一例示性实施方案中任一项的组合物，其中所述组合物包含一种或多种碳基填料。

[0227] 第十七例示性实施方案：第九例示性实施方案至第十一例示性实施方案中任一项的组合物，其中所述组合物包含5重量%至35重量%的含氟聚合物和20重量%至90重量%的一种或多种碳基填料以及0重量%至50重量%的一种或多种任选成分，条件是所述成分的总量为100重量%。

[0228] 第十八例示性实施方案：一种用于制备根据第一例示性实施方案至第八例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物的方法，所述方法包括在不添加任何全氟化链烷酸乳化剂的情况下，通过水性乳液聚合来共聚四氟乙烯、一种或多种PAAE以及任选的PMVE、PEVE或它们的组合物。

[0229] 第十九例示性实施方案：一种包含第一例示性实施方案至第八例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物的成型制品。

[0230] 第二十个示性实施方案：第十九例示性实施方案的制品，其中所述制品选自管、软管、线缆、泵、阀、晶片、容器、盖、电极、双极板、热交换器或它们的部件。

[0231] 第二十一例示性实施方案：一种含有第一例示性实施方案至第八例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物的涂层。

[0232] 第二十二例示性实施方案：一种制造涂层的方法，所述方法包括提供包含根据第十二例示性实施方案至第十四例示性实施方案中任一项的组合物的组合物，并且将所述组合物施加至基材并去除水。

[0233] 第二十三例示性实施方案：一种制造包含根据第一例示性实施方案至第八例示性实施方案中任一项的四氟乙烯共聚物和一种或多种含氟弹性体的共混物的方法，所述方法包括 (i) 提供包含所述四氟乙烯共聚物的水性分散体，(ii) 提供包含所述一种或多种含氟弹性体的水性分散体，(iii) 将 (i) 的所述分散体的至少一部分与 (ii) 的所述分散体的至少一部分混合。