



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541844 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 06

(21) 申请号 200780043833. 4

(22) 申请日 2007. 11. 28

(30) 优先权数据

60/861, 701 2006. 11. 29 US

11/977, 021 2007. 10. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/024495 2007. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/066839 EN 2008. 06. 05

(73) 专利权人 杜邦特性弹性体有限责任公司

地址 美国德拉华州

(72) 发明人 曾凡令

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08F 214/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1673244 A, 2005. 09. 28, 说明书第 2 页第 12 行 - 第 12 页第 7 行.

CN 1464885 A, 2003. 12. 31, 说明书第 2 页第 20 行 - 第 12 页第 2 行.

W0 97/22636 A2, 1997. 06. 26, 说明书第 2 页第 34 行 - 第 5 页第 11 行.

US 005955556 A, 1999. 09. 21, 说明书第 2 栏第 59 行 - 第 11 栏第 4 行.

CN 1529717 A, 2004. 09. 15, 说明书第 2 页第 9 行 - 第 12 页第 7 行.

审查员 唐勇

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

制备含氟弹性体的半间歇给料法

(57) 摘要

本发明公开了用于制备含氟弹性体的新型半间歇给料乳液聚合方法, 其中使用烃类阴离子表面活性剂作为分散剂。所述表面活性剂具有式 R-L-M, 其中 R 为具有 6 至 17 个碳原子的烷基, L 选自 ArSO_3^- 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 PO_3^- 和 COO^- , 并且 M 为一价阳离子。优选的表面活性剂为下式的磺酸盐: $\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ 、或 $\text{CH}_3^-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{SO}_3\text{M}$, 其中 n 为 6 至 17 的整数, 或它们的混合物, 并且 M 为化合价为 1 的阳离子。直到聚合反应开始后不久才将表面活性剂加入到反应器中。

1. 一种制备含氟弹性体的半间歇給料乳液聚合方法,所述含氟弹性体具有至少 58 重量%的氟,所述方法包括:

(A) 向反应器中加入含有小于 500ppm 重量的表面活性剂的一定量水溶液;

(B) 向所述反应器中加入一定量的单体混合物,所述单体混合物包含 i) 按所述单体混合物的总重量计 25 至 75 重量%的第一单体,所述第一单体选自偏二氟乙烯和四氟乙烯;以及 ii) 按所述单体混合物的总重量计介于 75 和 25 重量%之间的一种或多种不同于所述第一单体的另外的可共聚单体,其中所述另外的单体选自含氟烯烃、含氟乙烯醚、烯烃以及它们的混合物;

(C) 引发聚合反应以形成含氟弹性体分散体,同时保持所述反应介质的 pH 值介于 1 和 7 之间,压力介于 0.5 和 10MPa 之间,并且温度介于 25°C 和 130°C 之间;并且

(D) 聚合反应开始后,向所述反应器中加入一定量的烃类阴离子表面活性剂,

该烃类阴离子表面活性剂具有式 R-L-M,其中 R 为具有 6 至 17 个碳原子的烷基,L 选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$,并且 M 为一价阳离子,或者

该烃类阴离子表面活性剂选自 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{M}$ 和 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$,其中 n 为 6 至 17 的整数,并且 M 为一价阳离子。

2. 权利要求 1 的半间歇給料乳液聚合方法,所述方法还包括 (E) 通过加入凝结剂将含氟弹性体从所述分散体中分离出来。

3. 权利要求 1 的半间歇給料乳液聚合方法,其中所述表面活性剂选自 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_4\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{M}$ 和 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$,其中 n 为 6 至 17 的整数。

4. 权利要求 3 的半间歇給料乳液聚合方法,其中所述表面活性剂为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$,其中 n 为 7 至 14 的整数。

5. 权利要求 1 的半间歇給料乳液聚合方法,所述方法还包括向所述反应器中加入链转移剂。

6. 权利要求 1 的半间歇給料乳液聚合方法,其中所述单体混合物还包含按所述单体混合物的总重量计 0.05 至 10 重量%的固化部位单体。

7. 权利要求 1 的半间歇給料乳液聚合方法,其中所述含氟弹性体包括选自下列化合物的已共聚的单体单元:i) 偏二氟乙烯和六氟丙烯;ii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯;iii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;iv) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1;v) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;vi) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1;vii) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 1,1,3,3,3-五氟丙烯;viii) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和乙烯;ix) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;x) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1;xi) 四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯;xii) 四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基)醚;xiii) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯);xiv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;xv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1;以及 xvi)

四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和全氟（2-苯氧基丙基乙烯基）醚。

制备含氟弹性体的半间歇給料法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种制备含氟弹性体的新型半间歇給料乳液聚合方法,其中使用某类烃类阴离子表面活性剂作为分散剂,但是直到聚合反应开始后不久才加入该烃类阴离子表面活性剂。

[0002] 发明背景

[0003] 具有优异的耐热性、耐油性和耐化学性的含氟弹性体被广泛应用于密封材料、容器和软管。

[0004] 通过乳液和溶液聚合法制备此类含氟弹性体的技术在本领域中是熟知的,参见例如美国专利 4,214,060 和 4,281,092。一般来讲,含氟弹性体通过乳液聚合法来制备,该方法使用水溶性聚合反应引发剂和相对大量的表面活性剂。此类方法中最常用的表面活性剂是全氟辛酸铵(C-8)。用此类方法制备的含氟弹性体以分散态的形式从反应器中出来。

[0005] 尽管 C-8 作为表面活性剂在聚合方法中效果很好,但其相对昂贵,并且不能确定将来是否能够商业化。因此,期望找到可有效用于含氟弹性体乳液聚合作用的其他表面活性剂。

[0006] 美国专利 6,512,063 B2 公开了一种制备含氟弹性体的乳液聚合方法,其中使用烃类磺酸盐作为分散剂。在该方法中,所述表面活性剂在聚合反应开始之前就存在于反应器中。尽管该方法在连续方法中效果很好,但是半间歇給料聚合的聚合反应速度并不适于支持商业可行的聚合方法。

[0007] 期望有一种用于制备含氟弹性体的有商业吸引力的半间歇給料乳液聚合方法,其中使用的表面活性剂是烃类阴离子表面活性剂而不是含氟表面活性剂。

[0008] 发明概述

[0009] 出人意料地发现,半间歇給料方法中可使用某种烃类阴离子表面活性剂来制备高度氟化的含氟弹性体。在单体聚合反应开始前,反应器中不应存在表面活性剂,而是必须在聚合反应开始后不久将烃类表面活性剂加入到反应器中。

[0010] 本发明的一个方面提供了制备含氟弹性体的半间歇給料乳液聚合方法,所述含氟弹性体具有至少 58 重量%的氟,该方法包括:

[0011] (A) 向反应器中加入基本上不含表面活性剂的一定量水溶液;

[0012] (B) 向所述反应器中加入一定量的单体混合物,该单体混合物包含 i) 按单体混合物的总重量计 25 至 75 重量%的第一单体,所述第一单体选自偏二氟乙烯和四氟乙烯;以及 ii) 按所述单体混合物的总重量计介于 75 和 25 重量%之间的一种或多种不同于所述第一单体的另外的共聚单体,其中所述另外的单体选自含氟烯烃、含氟乙烯醚、烯烃(hydrocarbonolefins) 以及它们的混合物;

[0013] (C) 引发聚合反应以形成含氟弹性体的分散体,同时保持所述反应介质的 pH 值介于 1 和 7 之间,压力介于 0.5 和 10MPa 之间,并且温度介于 25°C 和 130°C 之间;并且

[0014] (D) 聚合反应开始后,向所述反应器中加入一定量的式 R-L-M 的烃类阴离子表面活性剂,其中 R 为具有介于 6 和 17 个碳原子的烷基,L 选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{CO}$

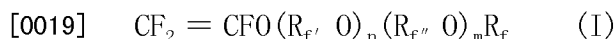
O⁻, 并且 M 为一价阳离子。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明涉及制备含氟弹性体的半间歇给料乳液聚合方法。所谓“含氟弹性体”是指非晶形弹性体的含氟聚合物。只要含氟聚合物含有至少 58 重量%的氟, 优选至少 64 重量%的氟, 则该含氟聚合物可以是部分氟化的或是全氟化的。使用本发明的方法制备的含氟弹性体包含按含氟弹性体的重量计介于 25 至 75 重量%之间的第一单体的共聚单元, 该第一单体可以为偏二氟乙烯 (VF₂) 或四氟乙烯 (TFE)。该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另外的共聚单体构成, 其选自含氟烯烃、含氟乙烯醚、烯烃以及它们的混合物。

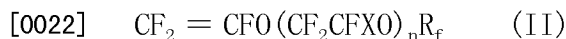
[0017] 根据本发明, 可与第一单体共聚的含氟烯烃包括但不限于偏二氟乙烯、六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、1,2,3,3,3-五氟丙烯 (1-HPFP)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和氟乙烯。

[0018] 本发明所用的含氟乙烯醚包括但不限于全氟(烷基乙烯基)醚。适于用作单体的全氟(烷基乙烯基)醚 (PAVE) 包括下式的单体



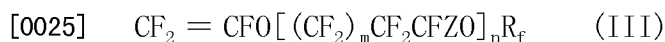
[0020] 其中 R_{f'} 和 R_{f''} 为 2 至 6 个碳原子的不同的直链或支链全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为 0 至 10, 并且 R_f 为 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。

[0021] 全氟(烷基乙烯基)醚的优选类包括下式的组合



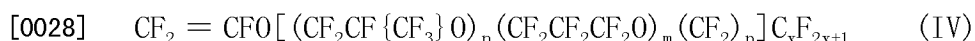
[0023] 其中 X 为 F 或 CF₃, n 为 0 至 5, 并且 R_f 为 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。

[0024] 全氟(烷基乙烯基)醚的最优选类包括这样的醚: 其中 n 为 0 或 1, 并且 R_f 包含 1 至 3 个碳原子。这类全氟化醚的实例包括全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE) 和全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE)。其他有用的单体包括下式的化合物



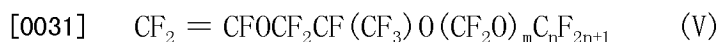
[0026] 其中 R_f 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基, m = 0 或 1, n = 0 至 5, 并且 Z = F 或 CF₃。本类优选的化合物是其中 R_f 为 C₃F₇, m = 0, 并且 n = 1 的那些。

[0027] 另外的全氟(烷基乙烯基)醚单体包括下式的化合物



[0029] 其中 m 和 n 独立地为 0 至 10, p = 0 至 3, 并且 x = 1 至 5。本类优选的化合物包括 n = 0 至 1, m = 0 至 1, 并且 x = 1 的化合物。

[0030] 有用的全氟(烷基乙烯基醚)的其他实例包括



[0032] 其中 n = 1 至 5, m = 1 至 3, 并且其中优选地 n = 1。

[0033] 如果使用本发明的方法制备的含氟弹性体中有 PAVE 的共聚单元, 则该 PAVE 的含量一般在按该含氟弹性体的总重量计 25 至 75 重量%的范围内。如果使用全氟(甲基乙烯基)醚, 则该含氟弹性体优选地包含介于 30 和 55 重量%之间的共聚 PMVE 单元。

[0034] 可用于使用本发明方法制备的含氟弹性体中的烯烃包括但不限于乙烯 (E) 和丙烯 (P)。如果通过本发明的方法制备的含氟弹性体中存在烯烃的共聚单元, 则烯烃含量一般为 4 至 30 重量%。

[0035] 通过本发明方法制备的含氟弹性体也可任选地包含一种或多种固化部位单体的

单元。合适的固化部位单体的实例包括 :i) 含溴烯烃 ;ii) 含碘烯烃 ;iii) 含溴乙烯醚 ;iv) 含碘乙烯醚 ;v) 具有氰基的含氟烯烃 ;vi) 具有氰基的含氟乙烯醚 ;vii) 1,1,3,3,3- 五氟丙烯 (2-HPFP) ;viii) 全氟 (2- 苯氧基正丙基乙烯基) 醚 ;以及 ix) 非共轭二烯。

[0036] 溴化固化部位单体可包含其他卤素,优选地包含氟。溴化烯烃固化部位单体的实例为 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$;溴化三氟乙烯 ;4- 溴 -3,3,4,4- 四氟丁烯 -1 (BTFB) ;以及其他,例如溴乙烯,1- 溴 -2,2- 二氟乙烯 ;全氟丙烯基溴 ;4- 溴 -1,1,2- 三氟 -1- 丁烯 ;4- 溴 -1,1,3,3,4,4- 六氟丁烯 ;4- 溴 -3- 氯 -1,1,3,4,4- 五氟丁烯 ;6- 溴 -5,5,6,6- 四氟己烯 ;4- 溴全氟 -1- 丁烯和 3,3- 二氟丙烯基溴。在本发明中有用的溴化乙烯醚固化部位单体包括 2- 溴 - 全氟乙基全氟乙烯醚和 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{R}_f-\text{O}-\text{CF} = \text{CF}_2$ 类的氟化合物 (R_f 为全氟亚烷基基团),例如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF} = \text{CF}_2$, 以及 $\text{ROCF} = \text{CFBr}$ 或 $\text{ROCF} = \text{CF}_2$ 类的氟乙烯醚 (其中 R 为低级烷基或氟代烷基),例如 $\text{CH}_3\text{OCF} = \text{CFBr}$ 或 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFBr}$ 。

[0037] 合适的碘化固化部位单体包括下述式的碘化烯烃 : $\text{CHR} = \text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$, 其中 R 为 -H 或 $-\text{CH}_3$;Z 为 C_1-C_{18} 的直链或支链的 (全) 氟烷基基团,其任选地包含一种或多种醚氧原子、或 (全) 氟聚氧化亚烷基,其在美国专利 5,674,959 中有所公开。有用的碘化固化部位单体的其他实例为下式的不饱和醚 : $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF} = \text{CF}_2$ 和 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF} = \text{CF}_2$ 等,其中 $n = 1$ 至 3,例如在美国专利 5,717,036 中所公开的那些。此外,合适的碘化固化部位单体包括碘乙烯、4- 碘 -3,3,4,4- 四氟丁烯 -1 (ITFB) ;3- 氯 -4- 碘 -3,4,4- 三氟丁烯 ;2- 碘 -1,1,2,2- 四氟 -1- (乙烯氧基) 乙烷 ;2- 碘 -1- (全氟乙烯氧基) -1,1,2,2- 四氟乙烯 ;1,1,2,3,3,3- 六氟 -2- 碘 -1- (全氟乙烯氧基) 丙烷 ;2- 碘乙基乙烯基醚 ;3,3,4,5,5,5- 六氟 -4- 碘戊烯 ;以及碘三氟乙烯,这些在美国专利 4,694,045 中有所公开。烯丙基碘和 2- 碘 - 全氟乙基全氟乙烯醚也是有用的固化部位单体。

[0038] 有用的含腈固化部位单体包括下式的那些。

[0039] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$ (VI)

[0040] 其中 $n = 2$ 至 12,优选地为 2 至 6 ;

[0041] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}[\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$ (VII)

[0042] 其中 $n = 0$ 至 4,优选地为 0 至 2 ;

[0043] $\text{CF}_2 = \text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$ (VIII)

[0044] 其中 $x = 1$ 至 2,并且 $n = 1$ 至 4 ;并且

[0045] $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (IX)

[0046] 其中 $n = 2$ 至 4。

[0047] 式 (VIII) 的那些是优选的。尤其优选的固化部位单体是具有腈基和三氟乙烯基醚基的全氟化聚醚。最优选的固化部位单体是

[0048] $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ (X)

[0049] 即全氟 (8- 氰基 -5- 甲基 -3,6- 二氧杂 -1- 辛烯) 或 8-CNVE。

[0050] 非共轭二烯固化部位单体的实例包括但不限于 1,4- 戊二烯 ;1,5- 己二烯 ;1,7- 辛二烯 ;3,3,4,4- 四氟 -1,5- 己二烯 ;以及其他,例如加拿大专利 2,067,891 和欧洲专利 0784064A1 中所公开的那些。合适的三烯为 8- 甲基 -4- 亚乙基 -1,7- 辛二烯。

[0051] 上面所列的固化部位单体中,在含氟弹性体将被过氧化物固化的情况下,优选的化合物包括 4- 溴 -3,3,4,4- 四氟丁烯 -1 (BTFB) ;4- 碘 -3,3,4,4- 四氟丁烯 -1 (ITFB) ;烯丙

基碘；溴化三氟乙烯和 8-CNVE。当含氟弹性体用多羟基化合物固化时，2-HPFP 或全氟（2-苯氧基丙基乙烯基）醚为优选的固化部位单体。当含氟弹性体用四胺固化时，双（氨基苯酚）或双（硫代氨基酚）、8-CNVE 是优选的固化部位单体。

[0052] 当通过本发明的方法制备的含氟弹性体中存在固化部位单体的单元时，所述固化部位单体的单元的含量通常为按所述单体混合物的总重量计 0.05 至 10 重量%，优选为 0.05 至 5 重量%，并且最优选介于 0.05 和 3 重量%之间。

[0053] 可通过本发明的方法制备的具体的含氟弹性体包括但不限于具有至少 58 重量%的氟并且包含下列的共聚单元的那些：i) 偏二氟乙烯和六氟丙烯；ii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯；iii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；iv) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；v) 偏二氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；vi) 偏二氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚、四氟乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；vii) 偏二氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚、四氟乙烯和 1,1,3,3,3-五氟丙烯；viii) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和乙烯；ix) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚、乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；x) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚、乙烯和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；xi) 四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯；xii) 四氟乙烯和全氟（甲基乙烯基）醚；xiii) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和全氟（8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯）；xiv) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1；xv) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1；以及 xvi) 四氟乙烯、全氟（甲基乙烯基）醚和全氟（2-苯氧基丙基乙烯基）醚。

[0054] 此外，因为在含氟弹性体的制备过程中使用链转移或分子量调节剂，含碘端基、含溴端基或它们的混合物可任选地存在于含氟弹性体聚合物链的一端或两端。当使用链转移剂时，计算链转移剂的量以使含氟弹性体中碘或溴的含量在 0.005 至 5 重量%的范围内，优选在 0.05 至 3 重量%的范围内。

[0055] 链转移剂的实例包括能使聚合物分子的一端或两端结合上碘的含碘化合物。二碘甲烷；1,4-二碘全氟-正丁烷；以及 1,6-二碘-3,3,4,4-四氟己烷是此类试剂的代表。其他碘化链转移剂包括 1,3-二碘全氟丙烷；1,6-二碘全氟己烷；1,3-二碘-2-氯全氟丙烷；1,2-二（碘二氟甲基）-全氟环丁烷；一碘全氟乙烷；一碘全氟丁烷；2-碘-1-氢全氟乙烷等。还包括欧洲专利 0868447A1 公开的氰基碘链转移剂。尤其优选的是二碘化链转移剂。

[0056] 溴化链转移剂的实例包括 1-溴-2-碘全氟乙烷；1-溴-3-碘全氟丙烷；1-碘-2-溴-1,1-二氟乙烷以及其他，例如在美国专利 5,151,492 中所公开的那些。

[0057] 适用于本发明的方法的其他链转移剂包括美国专利 3,707,529 中所公开的那些。此类试剂的实例包括异丙醇、丙二酸二乙酯、乙酸乙酯、四氯化碳、丙酮和十二硫醇。

[0058] 可将纯的或以溶剂形式的固化部位单体和链转移剂加入到反应器中。此外，除了在临近聚合反应开始的时间将大量链转移剂加入到反应器中以外，还可在整个聚合反应阶段加入，这取决于所制备的含氟弹性体的期望组成、使用的链转移剂以及总反应时间。

[0059] 令人意外地发现，可在本发明的半间歇给料聚合方法中使用式 R-L-M 的表面活性剂作为分散剂。在该式中，R 为具有介于 6 和 17 个碳原子的烷基，L 选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$ ，并且 M 为一价阳离子。所谓“ $-\text{ArSO}_3^-$ ”是指芳基磺酸根。具体实例包括 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_4\text{M}$ 、

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{M}$ 和 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}$ 。式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 和 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ 的表面活性剂是优选的。尤其优选的是式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$ 的表面活性剂。在这些式中, n 为 6 至 17 的整数, 优选为 7 至 14。所述表面活性剂也可以是通式相同但 n 值不同的物质的混合物。 M 为一价阳离子(如 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等)。对高度氟化的含氟弹性体胶乳微粒来讲, n 值小于 6 的表面活性剂往往是不理想的起泡剂和分散剂。 n 值大于 17 的表面活性剂往往不能在水中充分溶解至可用于本发明的程度, 或者同凝结剂形成不溶的盐, 这些盐不易从含氟弹性体橡胶颗粒上洗下来。分散剂也可是任意两种或更多种上述通式的表面活性剂的混合物。本发明的乳液聚合方法中可使用的表面活性剂的具体实例包括但不限于 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

[0060] 水乳聚合反应溶液中表面活性剂的使用量由乳液稳定性和聚合反应速度与起泡达到平衡来确定。如果使用的表面活性剂的量太少, 则会产生过多的反应器结垢, 并且反应速度会不可取地偏低。如果使用过多的表面活性剂, 则会产生过多的泡沫, 并且从含氟弹性体中移除多余的表面活性剂会很困难, 因此将延迟含氟弹性体同双酚固化剂的硫化。在本发明的乳液聚合方法中, 表面活性剂的使用量按制备的含氟弹性体的总重量计通常为 0.05 至 3 重量%。前面所述的量是按活性成分的量计的, 而不是按包含少于 100% 活性成分的表面活性剂溶液的量计的。

[0061] 在本发明的半间歇给料乳液聚合方法中, 将所需组分(初始的单体进料)的气态单体混合物加入含有水溶液的反应器中。水溶液通常没有完全装满反应器, 所以反应器中保留有蒸汽空间。直至聚合反应被引发之前, 水溶液基本上不含表面活性剂。所谓“基本上不含”是指含有按重量计每百万小于 500ppm 的表面活性剂, 优选地 0ppm。

[0062] 任选地, 为控制聚合反应的 pH 值, 水溶液可以包含 pH 缓冲液, 例如磷酸盐或乙酸盐缓冲液。可使用碱例如 NaOH 来代替缓冲液以控制 pH 值。一般来讲, 根据所制备的含氟弹性体的类型, 将 pH 值控制为介于 1 和 7 之间(优选地 3 至 7)。

[0063] 作为另外一种选择, 或者除此之外, 可将 pH 缓冲液或碱在聚合反应全程的不同时间加入到反应器中, 可单独加入或同其他成分例如聚合反应引发剂、液体固化部位单体、或链转移剂一起加入。同样任选地, 初始水溶液可包含水溶性无机过氧化物聚合反应引发剂。此外, 初始水溶液可包含成核剂例如先前制备的含氟弹性体种子聚合物, 以促进含氟弹性体胶乳微粒的形成, 从而加快聚合反应法。

[0064] 初始的单体进料包含一定量的或 TFE 或 VF_2 的第一单体以及不同于所述第一单体的一种或多种另外的单体。确定初始进料中单体混合物的含量, 以使反应器的压力介于 0.5 和 10MPa 之间。

[0065] 当搅拌(通常为机械搅拌)反应混合物时, 单体混合物分散在含水的介质中, 并且此时任选地也可加入链转移剂。在气态单体的初始进料中, 每种单体的相对含量由反应动力学支配, 并且设定所述每种单体的相对含量, 以使含氟弹性体具有所需比率的已共聚的单体单元(即相对于其他单体的含量, 反应非常慢的单体的含量必须高于要制备的含氟弹性体组成中所需的量)。

[0066] 半间歇给料反应混合物的温度保持在 25℃ 至 130℃ 的范围内, 优选在 50℃ 至 100℃ 的范围内。当引发剂或热分解或是与还原剂反应并且所得的基团与分散的单体反应时, 聚合反应开始。

[0067] 重要的是,在聚合反应开始后不久向反应器中加入烃类阴离子表面活性剂。在引发之前,反应器中必须基本上不含此类表面活性剂,否则半间歇给料方法的聚合反应速度会显著下降。同样重要的是,不应在聚合反应进行了很久之后才将表面活性剂加入到反应器中,否则含氟弹性体分散体会变得不稳定并且反应器会结垢。

[0068] 在聚合反应全程中,以可控的速度加入附加量的气态主要单体和固化部位单体(增量进料),以便在可控温度下保持恒定的反应器压力。将增量进料中所含单体的相对比率设定为与所得含氟弹性体中的已共聚的单体单元的所需比率大致相等。因此,增量进料包含按单体混合物的总重量计介于 25 至 75 重量%之间的或 TFE 或 VF_2 的第一单体,以及 75 至 25 重量%的一种或多种不同于第一单体的另外的单体。链转移剂也可任选地在聚合反应的这一阶段的任何点加入到反应器中。通常,另外的聚合反应引发剂和烃类阴离子表面活性剂也在聚合反应的这一阶段加入到反应器中。生成的聚合物的量大约与增量单体进料的累积量相等。本领域的技术人员将认识到,增量进料中单体的摩尔比不必与所得的含氟弹性体中所需(即选定的)的已共聚的单体单元成分的摩尔比完全相同,因为初始进料的组成可能不会与选定的最终含氟弹性体组合物所需的组成完全相同,或者因为增量进料中的一部分单体没有发生反应,而是可能溶解到已经形成的聚合物微粒中。半间歇给料聚合反应方法中聚合反应的时间通常在 2 至 30 个小时的范围内。

[0069] 在本发明的方法中,聚合反应温度保持在 25℃至 130℃的范围内。如果温度低于 25℃,则聚合反应速度对于商业规模的有效反应而言太慢;而如果温度高于 130℃,则保持聚合反应所需的反应器压力过高以致不切实际。

[0070] 聚合反应压力控制在 0.5 至 10MPa,优选 1 至 6.2Mpa 的范围内。在半间歇给料方法中,所需的聚合反应的压力最初通过调节初始进料中气态单体的量来获得。反应引发后,通过控制增量气态单体进料来调节压力。聚合反应压力设定在上述范围内,这是因为如果聚合反应压力低于 1MPa,则聚合反应体系中的单体浓度将太低而不能达到满意的反应速度。此外,分子量不会充分增加。如果压力高于 10MPa,则所需高压设备的成本将会太高。

[0071] 含氟弹性体共聚物的形成量大约等于加入的增量进料的量,为每 100 重量份含水介质含有 10 至 30 重量份的共聚物,优选在 20 至 25 重量份的共聚物的范围内。共聚物形成的度设定在上述范围内,这是因为如果低于 10 重量份,则产率将会太低。如果高于 30 重量份,则固体含量将会过高而无法进行满意的搅拌。

[0072] 本发明中可用于引发聚合反应的水溶性过氧化物包括例如过硫酸氢铵、过硫酸氢钠或过硫酸氢钾。在氧化还原型引发中,除过氧化物外还存在还原剂,例如亚硫酸钠。这些水溶性过氧化物可单独使用或是作为两种或更多种类型的混合物使用。使用的量一般选定在每 100 重量份聚合物 0.01 至 0.4 重量份,优选 0.05 至 0.3 的范围内。在聚合反应期间,一些含氟弹性体聚合物链末端被这些过氧化物分解产生的片段封端。

[0073] 任选地,通过向分散体中添加凝结剂,可将含氟弹性体胶体或橡胶颗粒从通过本发明方法制备的含氟弹性体分散体中分离出来。可以使用本领域已知的任何凝结剂。优选地,选择能够与分散体中含有的表面活性剂形成水溶性盐的凝结剂。否则,沉淀的表面活性剂盐可被分离的含氟弹性体夹带,从而会延迟含氟弹性体与双酚型硬化剂的固化。

[0074] 在一种分离方法中,将含氟弹性体分散体的 pH 值调节至小于 4,随后加入铝盐来凝结。pH 值大于 4 时生成不期望的不溶解的氢氧化铝。可用作凝结剂的铝盐包括但不限于

硫酸铝和通式 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的明矾类,其中 M' 为除了锂以外的一价阳离子。然后,可将所得的凝固的含氟弹性体过滤、洗涤和干燥。

[0075] 除了铝盐外,还可使用常见的凝结剂例如钙盐(如硝酸钙)或镁盐(如硫酸镁)和某些一价阳离子的盐(如氯化钠或氯化钾)来凝结含氟弹性体,所述含氟弹性体的制备方法使用了能够与此类凝结剂形成水溶性盐的表面活性剂。

[0076] 通过本发明的方法制备的含氟弹性体可用于许多工业应用,包括密封材料、线材涂层、管材和层压体。

实施例

[0077] 测试方法

[0078] 根据 ASTM D1646,使用 L(大)型转子在 121°C 温度下测定门尼粘度 ML(1+10),预热时间为一分钟,转子工作时间为 10 分钟。

[0079] 在 30°C 温度下测定特性粘度,并使用甲基乙基酮作为溶剂(100mL 溶剂中含 0.1g 聚合物)。

[0080] 本发明进一步通过下列实施例来说明,但不限于下列实施例。

[0081] 实施例 1

[0082] 将 25 升去离子脱氧水和 37g 磷酸氢二钠七水合物加入到 40 升的反应器中。将反应器加热至 80°C,然后使用 30.0 重量%偏二氟乙烯(VF₂)和 70 重量%六氟丙烯(HFP)的混合物将反应器加压至 2.07MPa。然后加入 100mL 含有 4.8 重量%磷酸氢二钠七水合物和 2 重量%过硫酸铵引发剂的溶液的等分试样。将 60.0 重量% VF₂ 和 40.0 重量% HFP 的混合物加入到反应器中,以便使聚合反应全程的压力保持在 2.07MPa。90g 单体混合物反应后,向反应器中加入 1mL 40 重量%辛基磺酸钠(SOS)溶液和 17.72mL 的异丙醇溶液。每 30 分钟,加入介于 0 和 10mL 之间的引发剂溶液的等分试样,以保持反应速度为每小时 1000g 单体混合物。每 30 分钟,向反应器中加入 40 重量% SOS 溶液的等分试样,以保持每克单体混合物进料对应 0.00808mL 的 40 重量% SOS 的比率。向反应器加入总量 8333g 的单体混合物后,停止单体加成反应,然后清除反应器中的残余单体。制备 8333g 聚合物所需的总反应时间为 10.2 小时。在聚合反应过程中,总共加入 25.0g 的 SOS 和总共 5.8g 的过硫酸铵。所得的胶乳具有 24.8 重量%的固体含量和 4.15 的 pH 值。含氟弹性体用硫酸铝溶液凝聚。将橡胶颗粒过滤,用去离子水洗涤,然后干燥。所得的含氟弹性体具有 0.99d1/g 的特性粘度,在 121°C 温度下的 ML(1+10) 为 46,并且包含 61.1 重量% VF₂ 和 38.9 重量% HFP。

[0083] 比较实施例 A

[0084] 在该比较实施例方法中,将辛基磺酸钠(SOS)与引发剂一起加入到反应器中,即,在聚合反应引发前加入。将 25 升去离子脱氧水和 37g 磷酸氢二钠七水合物加入到 40 升反应器中。将反应器加热至 80°C,然后使用 30.0 重量%偏二氟乙烯(VF₂)和 70 重量%六氟丙烯(HFP)的混合物将反应器加压至 2.07MPa。然后加入 100mL 含有 4.8 重量%磷酸氢二钠七水合物,8 重量% SOS 和 2 重量%过硫酸铵引发剂溶液的等分试样。将 60.0 重量% VF₂ 和 40.0 重量% HFP 的混合物加入到反应器中,以使聚合反应全程的压力保持在 2.07MPa。为保持每小时 1000g 单体混合物的反应速度,每 30 分钟加入介于 0 和 10mL 之间的引发剂溶液的等分试样。向反应器中加入总量为 4644g 的单体混合物并且总反应时间 13 小时后,

停止单体加成反应,然后清除反应器中的残余单体。制备 3578g 聚合物所需的总反应时间为 10.5 小时。聚合反应过程中总共加入 28.8g 的 SOS 和总共 7.2g 的过硫酸铵。所得的胶乳具有 15.7 重量%的固体含量和 3.81 的 pH 值。含氟弹性体用硫酸铝溶液凝聚。将橡胶颗粒过滤,用去离子水洗涤,然后干燥。

[0085] 比较实施例 B

[0086] 在该比较实施例方法中,在加入含氟单体之前,即在聚合反应引发前,先将辛基磺酸钠 (SOS) 加入到反应器中,。将 25 升去离子脱氧水和 55.8mL 的 40 重量% SOS 溶液 (等同于 25g SOS) 和 37g 磷酸氢二钠七水合物加入到 40 升反应器中。将反应器加热至 80℃,然后使用 30.0 重量%偏二氟乙烯 (VF₂) 和 70 重量%六氟丙烯 (HFP) 的混合物将反应器加压至 2.07MPa。然后加入 100mL 含有 4.8 重量%磷酸氢二钠七水合物和 2 重量%过硫酸铵引发剂的溶液的等分试样。将 60.0 重量% VF₂ 和 40.0 重量% HFP 的混合物加入到反应器中,以便使聚合反应全程的压力保持在 2.07MPa。为保持每小时 1000g 单体混合物的反应速度,每 30 分钟加入介于 0 和 10mL 之间的引发剂溶液的等分试样。向反应器中加入总量为 8333g 的单体混合物并且总反应时间为 15.3 小时后,停止单体加成反应,然后清除反应器中的残余单体。制备 4290g 聚合物所需的总反应时间为 10.5 个小时。聚合反应过程中总共加入 7.8g 过硫酸铵。所得的胶乳具有 24.7 重量%的固体含量和 4.09 的 pH 值。含氟弹性体用硫酸铝溶液凝聚。将橡胶颗粒过滤,用去离子水洗涤,然后干燥。

[0087] 实施例 2

[0088] 将 25 升去离子脱氧水和 37g 磷酸氢二钠七水合物加入到 40 升反应器中。将反应器加热至 80℃,然后使用 10.0 重量%偏二氟乙烯 (VF₂)、80 重量%六氟丙烯 (HFP) 和 10.0 重量%四氟乙烯 (TFE) 的混合物将反应器加压至 2.07MPa。然后,加入 100mL 含有 5 重量%磷酸氢二钠七水合物和 1 重量%过硫酸铵引发剂溶液的等分试样。向反应器中加入 34.0 重量% VF₂、38.0 重量% HFP 和 28.0 重量% TFE 的混合物,以使聚合反应全程的压力保持在 2.07MPa。90g 单体混合物反应后,向反应器中加入 40 重量% SOS 溶液,加入速度是基于每克单体混合物进料对应 0.019mL40 重量%的 SOS,当加入了 74.4mL40 重量%的 SOS 时停止进料。每 30 分钟加入介于 0 和 15mL 之间的引发剂溶液的等分试样,以保持反应速度为每小时 750g 单体混合物。在向反应器中加入了总量 8333g 的单体混合物后,停止单体加成反应,然后清除反应器中的残余单体。制备 8333g 聚合物所需的总反应时间为 11.8 小时。聚合反应过程中共加入 3.2g 过硫酸铵。所得的胶乳具有 24.7 重量%的固体含量和 4.09 的 pH 值。含氟弹性体用硫酸铝溶液凝聚。将橡胶颗粒过滤,用去离子水洗涤,然后干燥。