〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1030768A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 87104985.6

[51] Int.Cl⁴
C08F 214/26

〔43〕公开日 1989年2月1日

[22]申请日 87.7.18

[71]申请人 上海市有机氟材料研究所

地址 上海市龙吴路4411号

[72]发明人 费植煌 严 浦 周伟达 程 勇

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

C08K 5/42
//(C08F 214/26,214:28)

说明书页数: 3 附图页数:

[54]发明名称 四氟乙烯-六氟丙烯共聚方法的改进

[57]摘要

本发明涉及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的制备方法，具体地说，本发明在气溶聚合中采用全氟壬氧基苯磺酸盐作为聚合体系的分散剂，使聚合反应平稳，组成易于控制，并提高了氟树脂的临界剪切速率，四氟乙烯-六氟丙烯的共聚反应速度至少可达170克/1立升·小时。

权　利　要　求　书

1.一种四氟乙烯—六氟丙烯共聚物的制备方法，在一种分散剂存在的水相介质中，还包括引发剂，制备可熔融加工的四氟乙烯—六氟丙烯共聚物的方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬氧基苯磺酸盐，包括它的钠盐、钾盐或铵盐；单体的配比：初始阶段的四氟乙烯与六氟丙烯的重量比为20:80 、补加阶段的四氟乙烯与六氟丙烯的重量比为95:5；所述的引发剂为过硫酸铵；所述的聚合条件为温度85—120 ℃、压力25—45公斤/ 厘米、聚合时间为1 —1.5 小时、终止条件为1.4 公斤/ 厘米左右。

2.如权项1 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂在水相介质中的浓度为全氟壬氧基磺酸盐0.5 —1 克/ 立升水。

3.如权项1 或2 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬氧基苯磺酸钠。

4.如权项1 或2 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬氧基苯磺酸钾。

5.如权项1 或2 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬氧基苯磺酸铵。

6.如权项3 所述的制备方法，其特征在于优先采用全氟壬氧基苯磺酸钠在水相介质的浓度为 ： 1 克/1立升水、初始阶段的引发剂2%的过硫酸铵的浓度为50ppm 、补加阶段的引发剂2%的过硫酸铵的加入量为10毫升/ 分、初始阶段的四氟乙烯与六氟丙烯的重量比为20:80 、补加阶段的四氟乙烯与六氟丙烯的重量比为95:5、聚合的温度为95℃左右、压力为35公斤/ 厘米左右、聚合时间为1 小时、终止条件为1.4 公斤/ 厘米左右。

7.如权项6 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬

氧基苯磺酸钾。

8.如权项1 所述的制备方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬氧基苯磺酸铵。

四氟乙烯一六氟丙烯共聚方法的改进

本发明涉及四氟乙烯一六氟丙烯共聚物的制备方法，具体地说，本发明是用全氟壬氧基苯磺酸盐作聚合体系的分散剂，以提高四氟乙烯一六氟丙烯（以下简称为氟树脂46）的共聚速率。

目前，其它国家生产氟树脂46的专利中，介绍的分散剂为：

美国（杜邦）　　全氟辛酸盐

日本（大金）　　ω一氢全氟壬酸盐

苏联　　三聚酸盐

日本的特开昭52—52984 在实施例中公开了采用全氟已氧基苯磺酸钾作聚合体系的分散剂，但它的共聚速率和单锅聚合物产量较低。

本发明提供一种采用全氟壬氧基苯磺酸盐包括其钠盐、钾盐、铵盐作聚合体系的分散剂，以提高四氟乙烯一六氟丙烯的共聚速率和聚合物产量的制备方法。

本发明是通过以下方式实现的：

采用分批聚合工艺在一种分散剂存在的水相该聚合介质中，还包括引发阶段引发剂和共聚阶段引发剂，制备可熔融加工的四氟乙烯一六氟丙烯共聚物的方法，其特征在于所述的分散剂为全氟壬基苯磺酸盐，包括其钠盐、钾盐或铵盐，所述的引发剂为过硫酸铵，单体的配比：初始阶段的四氟乙烯与六氟丙烷的重量比为20:80,补加阶段的四氟乙烯与六氟丙烯的重量比为95:5，所述的聚合条件为：温度为90—95℃、压力为25—35公斤/厘米，终止条件为1.4 公斤/厘米左右。

上述制备方法的特征还在于体系的共聚反应速度至少为170 克/立升·小时。

本发明的优点是明显的，采用全氟壬基苯磺酸盐作聚合分散剂，具有聚合反应平稳、组成易于控制的优点；更进一步地提高了氟树脂的临界剪切速率，使共聚反应速度至少为170 克/ 立升·小时，可大大提高单锅的产量；另一方面全氟壬基苯磺酸盐可以增溶六氟丙烯，使聚合反应速度可通过调整釜内的气相组成而进一步提高，加上它的价格便宜、用量少，可降低成本；所得的氟树脂46，树脂色泽好、并具有优异的耐热应力开裂、电性能和加工性能。

以下将通过具体的实施例，对本发明作进一步详细说明：

实施例：（ 以100 立升高压反应锅为基准）

一、配方：

去离子水　　50立升

分散剂全氟壬氧基苯磺酸盐（ 包括其钠盐或钾盐或铵盐）20-40克

2%过硫酸铵　（ 初始引发体系浓度为50ppm）　　125 毫升

（ 共聚阶段以10毫升/ 分补加）

单体配比　　初始单体的重量比为：四氟乙烯：六氟丙烯=20:80

补加单体的重量比为：四氟乙烯：六氟丙烯=95:5

二、聚合工艺条件：

聚合温度:85 —120 ℃

聚合压力:25 —45公斤/ 平方厘米

终止条件:1.4公斤/ 平方厘米

聚合时间:1—1.5 小时

三、结果：

分散剂名称	用量	反应速度
1.全氟壬氧基苯磺酸钠	30克	230 克/ 立升. 小时
2.全氟壬氧基苯磺酸钾	20克	179 克/ 立升. 小时

3.全氟壬氧基苯磺酸铵　　40克　　170 克/ 立升．小时

本发明采用全氟壬氧基苯磺酸盐作分散剂，可以增溶六氟丙烯，使聚合反应速度通过调整釜内氮相组成而进一步提高。

另外，本发明的氟树脂46是呈本半透明的乳白色固体，可用于电线、电缆的绝缘层，泵、阀的衬里、纺丝织物以及耐高低温、耐强腐蚀和电性能要求高的管、棒和板材。