



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535352 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200780041264. X

(22) 申请日 2007. 11. 09

(30) 优先权数据

60/857, 960 2006. 11. 09 US

60/858, 010 2006. 11. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 05. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/023639 2007. 11. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/060461 EN 2008. 05. 22

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P·D·布罗瑟斯 S·V·甘加尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08F 14/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6395848 B1, 2002. 05. 28, 说明书第 2 列
第 56-65 行, 第 6 列第 53-59 行, 表 1, 实施例 23.

EP 1334996 A2, 2003. 08. 13, 说明书第 7-35
段.

CN 1847333 A, 2006. 10. 18, 说明书第 2 页第
16-30 行, 第 3-4 页.

审查员 马骅

权利要求书4页 说明书26页

(54) 发明名称

使用包含氟聚醚酸或盐以及短链含氟表面活性剂的聚合剂进行的氟化单体的含水聚合反应

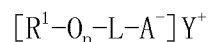
(57) 摘要

本发明公开了一种包括在包含引发剂和聚合剂的含水介质中使至少一种氟化单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的水分散体的方法, 所述聚合剂包含: 数均分子量为至少约 800g/mol 的氟聚醚酸或其盐; 以及具有下式结构的含氟表面活性剂: $[R^1-O_n-L-A^-]Y^+$; 其中 R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团; n 为 0 或 1; L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基; A^- 为选自下列的阴离子基团: 羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根; 并且 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子; 前提条件是 R^1-O_n-L 的链长不大于 6 个原子。

1. 一种包括在包含引发剂和聚合剂的含水介质中使至少一种氟化单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的水分散体的方法,所述聚合剂包含:

数均分子量为至少 800g/mol 的氟聚醚酸或其盐;和

具有下式结构的含氟表面活性剂:



其中:

R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团;

n 为 0 或 1;

L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基;

A^- 为选自下列的阴离子基团:羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根;并且

Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子;

前提条件是 R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子,

其中所述含氟表面活性剂构成所述聚合剂的至少 55 重量%。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述 R^1-O_n-L- 的链长为 3 至 6 个原子。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述 R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 6 个原子。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述 R^1-O_n-L- 的链长为 3 至 5 个原子。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述 R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 5 个原子。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合剂包含的含氟表面活性剂与氟聚醚酸或其盐的重量比率为 5 : 1,所述聚合剂在 6000ppm 浓度和 23°C 下具有的水中表面张力比单独的含氟表面活性剂在 6000ppm 浓度和 23°C 下具有的水中表面张力低至少 30%。

7. 权利要求 1 的方法,其中 n 为 1。

8. 权利要求 7 的方法,其中:

R^1 为具有 1 至 3 个碳原子的可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的烷基;并且

L 为选自 $-CX(R^2)-$ 的亚烷基,其中 R^2 为氟或全氟甲基,并且 X 为氢或氟、和 $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$,其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 独立地选自氢或氟。

9. 权利要求 8 的方法,其中:

L 为选自下列的亚烷基: $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ 。

10. 权利要求 7 的方法,其中 R^1 为具有 2 至 3 个碳原子的直链的部分氟化或完全氟化的烷基。

11. 权利要求 1 的方法,其中 R^1 被完全氟化。

12. 权利要求 7 的方法,其中:

R^1 为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$;

L 为 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$;并且

A^- 为羧酸根;并且

Y^+ 为氢或铵。

13. 权利要求 1 的方法,其中:

n 为 0,并且 R^1 和 L 共同包括具有 4 至 6 个碳的全氟烷基;并且

A^- 为磺酸根或磺酰胺阴离子。

14. 权利要求 1 的方法,其中按所述含水介质中的水的重量计,所述含水介质包含小于 300ppm 的具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。

15. 权利要求 1 的方法,其中数均分子量为至少 800g/mol 的所述氟聚醚酸包含选自羧酸、磺酸、磷酸的酸性基团。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐具有 800 至 3500g/mol 的数均分子量。

17. 权利要求 1 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐具有 1000 至 2500g/mol 的数均分子量。

18. 权利要求 1 的方法,其中按所述含水介质中的水的重量计,所述聚合剂在所述含水介质中的含量为 5ppm 至 10000ppm。

19. 权利要求 1 的方法,其中按所述含水介质中的水的重量计,所述聚合剂在所述含水介质中的含量为 5ppm 至 3000ppm。

20. 权利要求 1 的方法,其中由所述方法形成的所述含氟聚合物颗粒的水分散体具有至少 10 重量%的含氟聚合物固体含量。

21. 权利要求 1 的方法,其中由所述方法形成的所述含氟聚合物颗粒的水分散体具有 20 重量%至 65 重量%的含氟聚合物固体含量。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种氟化单体选自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯、全氟烷基乙烯、氟代乙烯基醚、氟乙烯、偏二氟乙烯、全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯、全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、全氟(烯丙基乙烯基醚)和全氟(丁烯基乙烯基醚)。

23. 权利要求 1 的方法,其中产生的所述含氟聚合物颗粒包含共聚单体含量不超过 1 重量%的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯具有至少 $10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融蠕变粘度。

25. 权利要求 1 的方法,其中所述含氟表面活性剂构成所述聚合剂的至少 65 重量%。

26. 权利要求 1 的方法,其中产生的所述含氟聚合物颗粒包含可熔融加工的共聚物,所述共聚物包含至少 60 至 98 重量%的四氟乙烯单元和 2 至 40 重量%的至少一种其它单体。

27. 权利要求 1 的方法,其中以水为基准,所述含水介质包含不超过 10ppm 的全氟聚醚油。

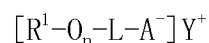
28. 权利要求 1 的方法,其中所述含水介质在聚合反应开始时不含含氟聚合物晶种。

29. 权利要求 1 的方法,其中按生成的含氟聚合物的总重量计,所述聚合反应生成小于 10 重量%的未分散含氟聚合物。

30. 权利要求 1 的方法,其中按生成的含氟聚合物的总重量计,所述聚合反应生成小于 3 重量%的未分散含氟聚合物。

31. 一种聚合含氟聚合物的方法,所述方法包括:

使较小量的数均分子量为至少 800g/mol 的氟聚醚酸与大量的含氟表面活性剂混合以形成酸混合物,所述含氟表面活性剂具有下式结构:



其中:

R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团；

n 为 0 或 1；

L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基；

A^- 为选自下列的阴离子基团：羧酸根、磺酸根、磺酰胺和膦酸根；并且

Y^+ 为氢；

前提条件是 R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子；

将所述酸混合物分散到含水聚合反应介质中，以提供分散的氟聚醚酸或盐以及表面活性剂或所述表面活性剂的盐；

在存在引发剂和所述分散的氟聚醚酸或盐以及含氟表面活性剂或所述表面活性剂盐的情况下，在所述含水聚合反应介质中聚合至少一种氟化单体，以形成含氟聚合物颗粒的水分散体。

32. 权利要求 31 的方法，其中在所述氟聚醚酸与含氟表面活性剂的所述混合期间，限制水的量，以便所述酸混合物包含小于 50 重量%的水。

33. 权利要求 31 的方法，所述方法还包括使所述酸混合物与氢氧化铵或碱金属氢氧化物接触，以形成所述氟聚醚酸和含氟表面活性剂的盐。

34. 权利要求 33 的方法，其中通过在所述聚合反应介质中提供所述氢氧化铵或碱金属氢氧化物，并且将所述酸混合物混合到所述聚合反应介质中，来实现所述酸混合物与氢氧化铵或碱金属氢氧化物的所述接触，以将所述氟聚醚酸和含氟表面活性剂的所述盐分散到所述聚合反应介质中。

35. 权利要求 33 的方法，其中使用含水氢氧化铵或含水碱金属氢氧化物形成包含所述氟聚醚酸和含氟表面活性剂的分散盐的水浓缩液来实现所述酸混合物与氢氧化铵或碱金属氢氧化物的所述接触，并且通过将所述水浓缩液加入到所述含水聚合反应介质中来实现所述氟聚醚酸和含氟表面活性剂的所述盐在所述聚合反应介质中的所述分散。

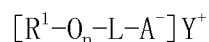
36. 权利要求 33 的方法，其中所述酸混合物与含水氢氧化铵接触。

37. 权利要求 35 的方法，其中所述水浓缩液包含 1 至 95 重量%的水。

38. 权利要求 31 的方法，其中由所述方法形成的所述含氟聚合物颗粒的水分散体具有至少 10 重量%的含氟聚合物固体含量。

39. 一种聚合含氟聚合物的方法，所述方法包括：

将氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂分散到含水介质中，以形成包含分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的聚合剂水浓缩液，其中聚合剂包含氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂，所述含氟表面活性剂构成所述聚合剂的至少 55 重量%，所述氟聚醚酸或盐具有至少 800g/mol 的数均分子量，所述含氟表面活性剂具有下式结构：



其中：

R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团；

n 为 0 或 1；

L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基；

A^- 为选自下列的阴离子基团：羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根；并且

Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子；

前提条件是 R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子；

将所述聚合剂水浓缩液加入到含水聚合反应介质中，以在所述介质中提供分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂；以及

在存在引发剂和所述分散的氟聚醚酸或盐以及所述含氟表面活性剂的情况下，在所述含水聚合反应介质中聚合至少一种氟化单体，以形成含氟聚合物颗粒的水分散体。

40. 权利要求 39 的方法，其中所述聚合剂水浓缩液包含 0.5 至 50 重量%的分散的氟聚醚酸或盐。

41. 权利要求 39 的方法，其中所述聚合剂水浓缩液包含 1 至 95 重量%的水。

42. 权利要求 39 的方法，其中调节至包含 1500ppm $\pm$ 100ppm 分散的氟聚醚酸或盐的所述聚合剂水浓缩液具有小于 10%的雾度。

43. 权利要求 39 的方法，其中所述聚合剂水浓缩液在室温下稳定。

44. 权利要求 39 的方法，其中为形成聚合剂水浓缩液的所述氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的所述分散包括在分散到所述含水介质中之前使所述氟聚醚酸或盐接触分散助剂，并且在所述氟聚醚酸或盐被分散之后将所述表面活性剂加入到所述含水介质中。

45. 权利要求 39 的方法，其中所述分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂为铵盐或碱金属盐形式，并且将所述盐分散以形成所述水浓缩液包括在存在分散助剂的情况下使氟聚醚酸与含水铵或碱金属氢氧化物反应，随后加入作为铵盐或碱金属盐的所述表面活性剂。

46. 权利要求 45 的方法，其中所述分散助剂选自 C3-C8 脂族醇。

47. 权利要求 45 的方法，其中所述分散助剂为叔丁醇。

48. 权利要求 45 的方法，其中含水铵或碱金属氢氧化物为氢氧化铵。

49. 权利要求 39 的方法，其中所述含水聚合反应介质包含小于 300ppm 的具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。

50. 权利要求 39 的方法，其中所述氟聚醚盐具有 800 至 3500g/mol 的数均分子量。

51. 权利要求 39 的方法，其中所述氟聚醚酸或盐具有 1000 至 2500g/mol 的数均分子量。

52. 权利要求 39 的方法，其中按所述含水介质中的水的重量计，所述分散的氟聚醚酸或盐和所述含氟表面活性剂在所述含水聚合反应介质中的总量为 5ppm 至 10000ppm。

53. 权利要求 39 的方法，其中由所述方法形成的所述含氟聚合物颗粒的水分散体具有至少 10 重量%的含氟聚合物固体含量。

使用包含氟聚醚酸或盐以及短链含氟表面活性剂的聚合剂 进行的氟化单体的含水聚合反应

发明领域

[0001] 本发明涉及在含水聚合反应介质中进行氟化单体的分散聚合反应的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 氟化单体的含水分散聚合反应的典型方法包括将氟化单体送入包含含氟表面活性剂和去离子水的热反应器中。在所述反应器中使用石蜡作为某些聚合反应的稳定剂,例如聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物。使用自由基引发剂溶液,并且随着聚合反应的进行,加入额外的氟化单体以保持压力。在某些聚合物例如可熔融加工的 TFE 共聚物的聚合反应中使用链转移剂以调节熔融粘度。在若干小时后,停止给料,放空反应器,并且用氮气吹扫,并且将容器中的粗分散体转移到冷却容器中。

[0004] 为了可用于金属、玻璃和织物的含氟聚合物涂层中,通常将聚合物分散体转移到分散体浓缩操作过程中,这可制得可用作涂层的稳定分散体。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,除去含水介质,并且使 PTFE 干燥以产生精细粉末。也可将用于模制树脂用途的可熔融加工的氟聚合物分散体凝结,并且干燥凝结的聚合物,然后加工成简便形式诸如薄片、碎片或小丸,以用于后续熔融加工操作。

[0005] 如授予 Punderson 的美国专利 3,391,099 中所述,分散聚合反应涉及两个通常不同的阶段。反应初期为成核阶段,期间形成一定数量的聚合反应位点或核心。随后,进行到生长阶段,期间氟化单体在已形成的颗粒上发生聚合反应,而形成很少的新的颗粒或不形成任何新的颗粒。高固含量含氟聚合物分散体的成功制备一般需要存在含氟表面活性剂,尤其是在聚合反应后面的生长阶段中,以稳定分散体,防止含氟聚合物颗粒凝结。

[0006] 用于聚合反应中的含氟表面活性剂通常是阴离子、非调聚型表面活性剂,可溶于水,并且在反应条件下是稳定的。使用最广泛的含氟表面活性剂是如授予 Berry 的美国专利 2,559,752 中所述的全氟链烷羧酸及其盐,具体地讲是通常被称为 C8 的全氟辛酸及其盐,和通常被称为 C9 的全氟壬酸及其盐。由于近来与全氟辛酸及其盐相关的环境问题,因此引起了对于在含氟聚合物聚合反应过程中减少或除去全氟辛酸及其盐的关注。

[0007] 全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 具有类似的环境问题,其为 8 碳含氟表面活性剂,以前作为抗污剂以商标 Scotchguard® 由 3M 出售。为了获得诸如抗污的用途,已使用具有短疏水链长的含氟表面活性剂例如全氟丁烷磺酰基化合物来替代全氟辛烷磺酰基化合物。然而,如果尝试在商业化含氟单体聚合反应中使用短疏水链长的含氟表面活性剂来获得所期望的固体浓度,则将在反应器中形成显著量的未被分散的聚合物(也被称为凝结物)。此凝结物通常必须被当作废物丢弃。例如,短链氟醚 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 作为聚四氟乙烯 (PTFE) 的聚合反应表面活性剂公开于授予 Garrison 的美国专利 3,271,341 的实施例 XII 中。然而,在生成 1243 克 PTFE 分散体的此实施例中,产生了 500 克凝结物,即,所生成的 PTFE 总重量中有 29% 为凝结物。

[0008] 与使用短链含氟表面活性剂不同,其它已知的方法在氟聚合物的聚合反应中使用较高分子量的物质,诸如氟聚醚。授予 Gianetti 等人的美国专利 4,864,006 公开了在具有

中性端基的全氟聚醚（以含水微乳液形式使用的全氟聚醚油）的存在下进行的氟化单体聚合反应。全氟聚醚油具有至少约 500 的分子量，并且可使用适宜的表面活性剂来制备所述油的含水微乳液，所述表面活性剂选自已知的全氟化羧酸或磺酸，或选自具有一个或两个酸性端基的全氟聚醚。授予 Morgan 等人的 U. S. 6, 395, 848 公开了经改良的氟化单体的含水分散聚合反应工艺，所述工艺使用含氟表面活性剂与全氟聚醚羧酸或磺酸或其盐的组合，所述含氟表面活性剂可以是氟代烷基羧酸或磺酸或其盐，或氟代烷氧基芳基磺酸或其盐。用于 Morgan 等人的实施例中的全氟聚醚羧酸或磺酸或其盐具有 2000 至 7500 范围内的分子量。Morgan 等人公开的氟代烷基羧酸或磺酸表面活性剂是通常用于分散聚合反应中的那些，诸如全氟辛酸或其盐以及其它可被单独用作聚合反应表面活性剂的具有相同或更长链长的含氟表面活性剂。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明基于以下发现：数均分子量为至少约 800g/mol 的氟聚醚酸或盐与链长不超过 6 的含氟表面活性剂的组合可提供有效的聚合剂以用于氟聚合物生产中。本发明的方法包括：在包含引发剂和聚合剂的含水介质中使至少一种氟化单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的水分散体，所述聚合剂包含：

[0011] 数均分子量为至少约 800g/mol 的氟聚醚酸或其盐；和

[0012] 具有下式结构的含氟表面活性剂：

[0013] $[R^1-O_n-L-A^-]Y^+$

[0014] 其中：

[0015] R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团；

[0016] n 为 0 或 1；

[0017] L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基；

[0018] A^- 为选自下列的阴离子基团：羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根；并且

[0019] Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子；

[0020] 前提条件是 R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子。

[0021] 发明详述

[0022] 含氟聚合物

[0023] 由本发明形成的含氟聚合物分散体由含氟聚合物颗粒构成，所述含氟聚合物颗粒由至少一种氟化单体构成，即，其中至少一种单体包含氟，优选具有至少一个氟的烯属单体，或连接在双键碳上的全氟烷基。用于本发明方法中的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）。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。

[0024] 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 $CF_2 = CF-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_f-SO_2F$ ，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, $a = 0, 1$ 或 2 。此类聚合物公开于美国专利 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 4, 358, 545 和 4, 940, 525 ($CF_2 = CF-O-CF_2CF_2SO_2F$) 中。另一个实例是美国专利 4, 552, 631 中公开的全氟 (4,7- 二氧杂 -5- 甲基 -8- 壬烯酸) 甲酯 $CF_2 = CF-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2CF_2CO_2CH_3$ 。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。

[0025] 当制备包括改性 PTFE 在内的聚四氟乙烯 (PTFE) 的分散体时, 本发明是尤其有用的。PTFE 和改性的 PTFE 通常具有至少约 $1 \times 10^8 Pa \cdot s$ 的熔融蠕变粘度, 并且在该高熔融粘度下, 所述聚合物在熔融态不显著流动, 因此是不可熔融加工的聚合物。聚四氟乙烯 (PTFE) 是指不存在任何显著共聚单体的自身聚合的四氟乙烯。改性 PTFE 是指具有较小浓度共聚单体的 TFE 共聚物, 使所得聚合物的熔点没有显著降低至 PTFE 熔点以下。此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%的最小量以具有显著的效果。改性 PTFE 包含少量共聚单体调节剂, 其可改善烘焙 (熔融) 期间的成膜能力, 诸如全氟烯烃, 特别是六氟丙烯 (HFP) 或全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE), 其中所述烷基包含 1 至 5 个碳原子, 优选全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE) 和全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE)。还包括三氟氯乙烯 (CTFE)、全氟丁基乙烯 (PFBE) 或其它将大体积侧基引入到分子中的单体。

[0026] 当制备可熔融加工的氟聚合物分散体时, 本发明是尤其有用的。所谓可熔融加工是指使用常规的加工设备诸如挤出机和注塑机可在熔融态下加工聚合物 (即, 由熔融物加工成成型制品, 诸如薄膜、纤维和管等, 其表现出足够的强度和韧性以可用于它们的指定用途)。此类可熔融加工的氟聚合物的实例包括均聚物诸如聚三氟氯乙烯, 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 TFE 均聚物聚四氟乙烯 (PTFE) 熔点以下, 例如降低至不超过 $315^\circ C$ 的熔融温度。

[0027] 可熔融加工的 TFE 共聚物通常将一定量共聚单体掺入到所述共聚物中, 以提供依照 ASTM D-1238, 在具体共聚物标准温度下测定的具有约 1-100g/10min 熔融流动速率 (MFR) 的共聚物。依照如美国专利 4, 380, 618 中所述改进的 ASTM D-1238 方法, 在 $372^\circ C$ 下测定, 所述熔融粘度优选为至少约 $10^2 Pa \cdot s$, 更优选在约 $10^2 Pa \cdot s$ 至约 $10^6 Pa \cdot s$, 最优选约 10^3 至约 $10^5 Pa \cdot s$ 的范围内。其它可熔融加工的氟聚合物是乙烯 (E) 或丙烯 (P) 与 TFE 或 CTFE 的共聚物, 特别是 ETFE、ECTFE 和 PCTFE。

[0028] 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约 40 至 98 摩尔%的四氟乙烯单元和约 2 至 60 摩尔%的至少一种其它单体。含有 TFE 的优选共聚单体是具有 3 至 8 个碳原子的全氟烯烃诸如六氟丙烯 (HFP) 和 / 或全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE), 其中直链或支链的烷基包含 1 至 5 个碳原子。优选的 PAVE 单体是其中烷基包含 1、2、3 或 4 个碳原子的那些, 并且所述共聚物可使用若干 PAVE 单体制得。优选的 TFE 共聚物包括 FEP (TFE/HFP 共聚物)、PFA (TFE/PAVE 共聚物)、TFE/HFP/PAVE (其中 PAVE 为 PEVE 和 / 或 PPVE)、MFA (TFE/PMVE/PAVE, 其中 PAVE 的烷基具有至少两个碳原子) 和 THV (TFE/HFP/VF2)。

[0029] 还可用的聚合物是聚偏氟乙烯 (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。

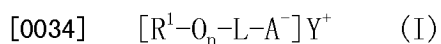
[0030] 当制备氟烃弹性体时, 本发明也是有用的。这些弹性体通常具有低于 $25^\circ C$ 的玻

璃化转变温度,并且在室温下表现出很小的结晶度或不表现出任何结晶度。按所述氟烃弹性体的总重量计,由本发明的方法制得的氟烃弹性体共聚物通常包含 25 至 70 重量%的第一氟化单体共聚单元,所述第一氟化单体共聚单元可以是偏二氟乙烯(VF2)或四氟乙烯(TFE)。氟烃弹性体中的残余单元可由一种或多种不同于所述第一单体的其它共聚单体构成,选自氟化单体、烷烯烃、以及它们的混合物。由本发明方法制得的氟烃弹性体还可任选地包含一种或多种固化点单体单元。如果存在的话,按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%。适宜固化点单体的实例包括:i) 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。

[0031] 优选的 TFE 基氟烃弹性体共聚物包括 TFE/PMVE、TFE/PMVE/E、TFE/P 和 TFE/P/VF2。优选的 VF2 基氟烃弹性体共聚物包括 VF2/HFP、VF2/HFP/TFE 和 VF2/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。

[0032] 含氟表面活性剂

[0033] 根据本发明,所用的含氟表面活性剂为具有下式结构的含氟表面活性剂:



[0035] 其中:

[0036] R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的脂族基团;

[0037] n 为 0 或 1;

[0038] L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基;

[0039] A^- 为选自下列的阴离子基团:羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根;并且

[0040] Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子;

[0041] 前提条件是 R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子。

[0042] 如本专利申请中所用,“链长”是指本发明方法中所用的含氟表面活性剂疏水末端中最长直链的原子数。除了表面活性剂疏水末端链中的碳以外,链长还包括诸如氧原子的原子,但是不包括最长直链的分叉,或不包括阴离子基团中的原子,例如不包括羧酸根中的碳。如本专利申请中所用,“短链”是指长度不大于 6 的链。“长链”是指长度大于 6 的链,例如链长为 7 至 14 个原子的含氟表面活性剂。

[0043] 优选地, R^1-O_n-L- 的链长为 3 至 6 个原子。根据本发明的一个优选形式, R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 6 个原子。根据本发明的另一个优选形式, R^1-O_n-L- 的链长为 3 至 5 个原子。最优选地, R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 5 个原子。

[0044] 通常,根据本发明,在相同条件下,所用表面活性剂具有的表面张力值显著高于全氟辛酸及其盐的表面张力值。由数均分子量为至少约 800g/mol 的氟聚醚酸或其盐与根据本发明所用的含氟表面活性剂的组合构成的聚合剂具有的表面张力显著低于单独使用的表面活性剂的表面张力。这示于下文的表面张力实施列表 A 中。根据授予 Morgan 等人的 U. S. 6, 395, 848 中的公开内容,该效果是令人惊奇的。Morgan 等人公开的是,使用具有羧酸末端的全氟聚醚与表面活性剂 6,2-TBS(链长为 8 个碳原子的表面活性剂)的组合,对表面张力具有很小的影响或没有影响。

[0045] 根据本发明的优选形式,用于所述方法中的包含含氟表面活性剂与氟聚醚的重量比率为 5 : 1 的聚合剂在 6000ppm 浓度和 23℃ 下具有的水中表面张力比单独的含氟表面活

性剂在 6000ppm 浓度和 23℃ 下具有的水中表面张力低至少约 30%。

[0046] 一类优选的含氟表面活性剂是氟醚酸或盐,即,其中在上文式 I 中 n 为 1。根据本发明,优选的氟醚酸为符合式 I 结构的含氟表面活性剂,其中:

[0047] R^1 为具有 1 至 3 个碳原子的可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的烷基;并且

[0048] L 为选自 $-CX(R^2)-$ 的亚烷基,其中 R^2 为氟或全氟甲基,并且 X 为氢或氟、和 $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$,其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 独立地选自氢或氟。

[0049] 这种类型的氟醚酸和盐是已知的。当 L 为选自 $-CX(R^2)-$ 的亚烷基时,其中 R^2 为氟或全氟甲基,并且 X 为氢或氟,所述化合物可经由例如全氟-2-烷氧基丙酰氟中间体的水解制得,如用于全氟(烷基乙烯基醚)制备中的授予 Fritz 和 Selman 的美国专利 3,291,843 中所公开,所述中间体可通过烷酰氟与六氟环氧丙烯的反应制得。当 L 为 $-CZ_2CZ_2-$ 时,其中 Z 独立地选自氢或氟,此类化合物的制备路线综述于美国专利 2,713,593 (Brice 等人)中,其中氟代(烷氧基丙)酸和衍生物可以通过电化学氟化作用以有效收率得自相应的烷氧基丙酸和衍生物。可通过例如分馏来分离全氟化和部分氟化的产物。对于部分氟化的丙氧基丙酰氟,可用的合成教导还可参见 EP 0148 482 B1 (Ohsaka 等人),其可通过电氟化酰基氟被进一步氟化或全氟化,然后易于转变成酸或盐。

[0050] 根据本发明的另一个优选形式,式 I 中的 L 为亚烷基,其选自 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHFCH_2-$ 和 $-CF_2CHF-$ 。

[0051] 如果 R^1 或 L 包含醚键,则根据本发明所用的含氟表面活性剂可以为二醚。此类化合物可根据例如 WO 01/46116 A1 (Hintzer 等人)中的教导来制得。优选的氟醚酸或盐是氟代单醚,其中 R^1 和 L 不包含醚键。

[0052] 根据本发明的另一个优选形式,式 I 中的 R^1 为具有 2 至 3 个碳原子的直链的部分氟化或完全氟化的烷基。优选地, R^1 是完全氟化的。

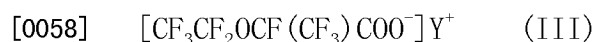
[0053] 根据本发明的另一个优选形式,含氟表面活性剂是高度氟化的。“高度氟化”是指含氟表面活性剂中氟原子和氢原子总数的至少约 50% 是氟原子。更优选地,含氟表面活性剂中的氟原子和氢原子总数的至少约 75% 是氟原子,最优选至少约 90% 是氟原子。根据本发明,还优选使用全氟化表面活性剂。

[0054] 根据本发明的一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为具有下式结构的化合物:



[0055] 其中 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。此为可由式 I 表示的化合物,其中 R^1 为 $CF_3CF_2CF_2-$; L 为 $-CF(CF_3)-$; A^- 是羧酸根;并且 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。优选地, Y^+ 为氢或铵。具有该化学式结构的化合物可得自全氟-2-丙氧基丙酰氟中间体,并且随后对于酸的情况,将所得酰基氟水解成羧酸,而对于盐的情况,通过同时或随后用适当的碱反应来制得所期望的盐,所述中间体可根据美国专利 3,291,843 或六氟环氧丙烯二聚来制备。六氟环氧丙烯的二聚方法公开于大不列颠专利 1292268 中。

[0057] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为具有下式结构的化合物:



[0059] 其中 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。具有该化学式结构的化合物可得自全氟-2-乙氧基丙酰氟中间体,并且随后对于酸的情况,将所得酰基氟水解成羧酸,而对于盐的情况,通过同时或随后用适当的碱反应来制得所期望的盐,所述中间体可根据美国专利 3,291,843 来制备。

[0060] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为具有下式结构的化合物:



[0062] 其中 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。具有该化学式结构的化合物可根据例如美国专利 2,713,593 (Brice 等人) 中的教导来制备。

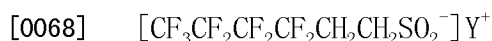
[0063] 根据本发明的另一个优选形式,所述含氟表面活性剂为具有式 I 结构的化合物,其中 n 为 0,并且 R^1 、L 共同包括具有 4 至 6 个碳的全氟烷基;并且 A^- 为磺酸根和磺酰胺阴离子。在具有该形式的一个本发明的优选实施方案中, A^- 为磺酰胺阴离子,磺酰胺化合物具有下式 IV 结构:



[0065] 其中 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。

[0066] 具有该式结构的表面活性剂可作为铵盐以商标 NOVEC™4200 从 3M 商购获得。

[0067] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为具有下式结构的化合物:



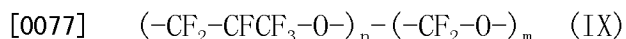
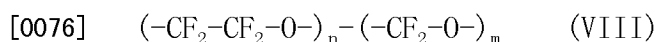
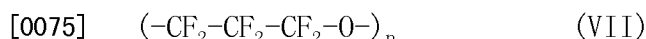
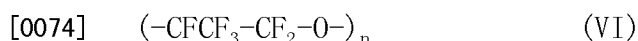
[0069] 其中 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。

[0070] 氟聚醚酸或盐

[0071] 用于本发明实践的聚合剂组合中的其它组分是氟聚醚酸或其盐。优选地,所述氟聚醚为全氟聚醚酸或其盐。氟聚醚酸或其盐中的酸性基团优选为选自羧酸、磺酸、磺酰胺、磷酸的酸性基团。在优选的实施方案中,氟聚醚酸或盐中的酸性基团为羧酸。在聚合反应期间,所述氟聚醚酸优选作为盐使用,最优选作为铵盐使用。

[0072] 根据本发明,优选的所用全氟聚醚 (PFPE) 酸或其盐可具有任何链结构,其中分子主链中的氧原子被具有 1-3 个碳原子的饱和氟烷基间隔。在所述分子中,可存在不止一种类型的氟烷基。

[0073] 代表性结构具有由下式表示的重复单元:



[0078] 这些结构论述于 Kasai 的“J. Appl. Polymer Sci.”, 57, 797 (1995) 中。如其中所公开,这种 PFPE 可在一个末端或两个末端处具有羧酸基团或其盐。类似地,这种 PFPE 可在一个末端或两个末端处具有磺酸或磷酸基团或其盐。此外,在两个末端处均具有酸性官能团的 PFPE 可在每个末端具有不同的基团。对于一官能 PFPE,所述分子的另一末端通常被全氟化,但是可包含氢或氯原子。可用于本发明的在一个或两个末端处具有酸性基团的 PFPE 具有至少 2 个醚氧,优选至少 4 个醚氧,并且甚至更优选至少 6 个醚氧。优选地,至少一个

间隔醚氧的氟烷基团,并且更优选至少两个此类氟烷基团具有 2 或 3 个碳原子。甚至更优选地,间隔醚氧的氟烷基团中的至少 50% 具有 2 或 3 个碳原子。PFPE 还优选具有共至少 15 个碳原子,例如上文重复单元结构中 n 或 $n+m$ 的优选最小值为至少 5。不止一种在一个或两个末端处具有酸性基团的 PFPE 可用于如本发明所述的方法中。通常,除非投入特别的关注来制备个别特殊 PFPE 化合物,否则 PFPE 可在平均分子量附近的分子量范围内以不同比例包含多种化合物。

[0079] 氟聚醚酸或其盐具有的平均分子量能够使其与氟代单醚酸或盐组合用作如本发明方法中所述的聚合剂。根据本发明,所用的氟聚醚酸或盐的数均分子量大于约 800g/mol。数均分子量大于约 800g/mol 的氟聚醚酸或盐在本专利申请中被定义为“聚合的氟聚醚”。所用的氟聚醚酸或盐的数均分子量通常小于约 6000g/mol,这是因为具有非常高分子量的氟聚醚酸或盐一般难以分散到含水聚合反应介质中。根据本发明所用的氟聚醚酸或其盐具有更优选约 800 至约 3500g/mol,并且最优选 1000 至约 2500g/mol 的数均分子量。

[0080] 方法

[0081] 在本发明的优选实施方案的实践中,所述方法作为间歇方法在加压反应器中实施。适于实施本发明方法的垂直或水平式反应器配备用于含水介质的搅拌器以提供气相单体诸如 TFE 的充分接触,以获得所期望的反应速率,并且提供共聚单体(如果使用的话)的均匀掺入。所述反应器优选包括围绕所述反应器的冷却夹套,以便可通过控温热交换介质的循环便利地调节反应温度。

[0082] 在典型的方法中,首先向所述反应器中加入被称为聚合反应介质的去离子脱水,并且将氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂分散到所述介质中。氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的分散更详细地描述于下文中。对于 PTFE 均聚物和改性的 PTFE,通常加入石蜡作为稳定剂。适用于 PTFE 均聚物和改性 PTFE 的方法包括首先用 TFE 使所述反应器增压。接着加入共聚单体(如果使用的话),诸如 HFP 或全氟(烷基乙烯基醚)。然后加入自由基引发剂溶液,诸如过硫酸铵溶液。对于 PTFE 均聚物和改性的 PTFE,所述引发剂溶液中可存在第二引发剂以减少凝结物,所述第二引发剂为琥珀酸源,诸如过氧化二琥珀酰。作为另外一种选择,可使用氧化还原引发剂体系,诸如高锰酸钾/草酸。温度升高,并且在聚合反应开始后,加入额外的 TFE 以保持压力。聚合反应的开始被称为起始点,并且被定义为观察到气态单体给料压力显著降低例如约 10psi(约 70kPa)的时刻。随着聚合反应的进行,还可加入共聚单体和/或链转移剂。对于某些聚合反应,可在聚合反应期间加入额外的单体、引发剂和/或聚合剂。

[0083] 间歇分散聚合反应可被描述成分两个阶段进行。反应初期可以说是成核阶段,期间形成一定数量的颗粒。随后可以说进行到生长阶段,期间主要行为是单体在已形成的颗粒上发生聚合反应,而形成很少的新的颗粒或不形成任何新的颗粒。聚合反应从成核阶段至生长阶段的转变是平稳发生的,对于 TFE 的聚合反应,通常介于约 4% 至约 10% 固体。

[0084] 在间歇分散聚合反应完成后(通常若干小时),当已获得期望量的聚合物或固体含量时,停止给料,放空反应器并且用氮气吹扫,并且将所述容器中的粗分散体转移至冷却容器中。

[0085] 聚合反应完成时分散体中的固体含量可根据分散体的预期用途而不同。例如,本发明的方法可用于制备具有较小固体含量例如小于 10% 的“晶种”分散体,其可用作随后聚

合反应过程的“品种”以获得更高的固体含量。在其它方法中,由本发明方法获得的含氟聚合物分散体固体含量优选为至少约 10 重量%。所述含氟聚合物固体含量更优选为至少约 20 重量%。由所述方法获得的含氟聚合物固体含量的优选范围为约 20 重量%至约 65 重量%,甚至更优选约 20 重量%至约 55 重量%,最优选约 35 重量%至约 55 重量%。

[0086] 在本发明的一个优选方法中,按所制得的含氟聚合物的总重量计,聚合产生小于约 10 重量%,更优选小于 3 重量%,甚至更优选小于 1 重量%,最优选小于约 0.5 重量%的未分散的含氟聚合物(凝结物)。

[0087] 聚合分散体可用阴离子、阳离子或非离子表面活性剂稳定以用于某些用途。然而通常将聚合分散体转移到分散体浓缩操作过程中,所述操作通过已知方法可制得通常用非离子表面活性剂稳定的浓缩分散体。浓缩分散体的固体含量通常为约 35 至约 70 重量%。制备某些等级的 PTFE 分散体以形成精细粉末。为此用途,将分散体凝结,除去含水介质,并且使 PTFE 干燥以产生精细粉末。

[0088] 可熔融加工的共聚物的分散聚合反应是类似的,不同的是初始时将显著量的共聚单体加入到批料中和/或在聚合反应期间掺入。通常使用显著量的链转移剂以降低分子量以增加熔融流动速率。可使用相同的分散体浓度来制得稳定的浓缩分散体。作为另外一种选择,对于可用作模制树脂的可熔融加工的氟聚合物,使分散体凝结并且除去含水介质。然后干燥含氟聚合物,接着加工成便利形式诸如薄片、碎片或小丸,以用于后续熔融加工操作中。

[0089] 本发明的方法也可作为连续方法在加压反应器中实施。连续方法尤其可用于制备氟烃弹性体。

[0090] 引发剂

[0091] 根据本发明,聚合反应使用在聚合反应条件下能够产生自由基的自由基引发剂。如本领域所熟知,根据含氟聚合物的类型和期望获得的特性例如端基类型、分子量等来选择用于本发明的引发剂。对于某些氟聚合物诸如可熔融加工的 TFE 共聚物,使用可在聚合物中产生阴离子端基的无机过酸的水溶性盐。此类优选的引发剂具有较长的半衰期,优选过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸钾。为缩短过硫酸盐引发剂的半衰期,可使用还原剂诸如亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢钠,而无论是否存在金属催化剂盐诸如 Fe。优选的过硫酸盐引发剂基本上不含金属离子,并且最优选的是铵盐。

[0092] 为了制备用于分散体最终用途的 PTFE 或改性 PTFE 分散体,除了较长半衰期的引发剂诸如过硫酸盐以外,还优选加入少量短链二羧酸诸如琥珀酸或产生琥珀酸的引发剂诸如过氧化二琥珀酸(DSP)。此类短链二羧酸通常有益于减少未被分散的聚合物(凝结物)。为制备用于生产精细粉末的 PTFE 分散体,通常使用氧化还原引发剂体系,诸如高锰酸钾/草酸。

[0093] 将足量引发剂加入到含水聚合反应介质中以引发聚合反应,并且使聚合反应保持所期望的反应速率。在聚合反应开始时,优选加入至少一部分引发剂。可使用多种加入模式,包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。尤其优选的操作模式是将引发剂预先加入到反应器中,并且随着聚合反应的进行,将额外的引发剂连续加入到反应器中。优选地,按所述含水介质的重量计,聚合反应期间所用的过硫酸铵和/或过硫酸钾的总量为约 25ppm 至约 250ppm。可以本领域已知的量并且根据本领域

已知的方法使用其它类型的引发剂,例如高锰酸钾 / 草酸引发剂。

[0094] 链转移剂

[0095] 对于某些类型的聚合物例如可熔融加工的 TFE 共聚物的聚合反应,可在如本发明所述的方法中使用链转移剂来降低分子量,以达到调节熔融粘度的目的。可用于此目的的链转移剂熟知可用于氟化单体聚合反应。优选的链转移剂包括氢、具有 1 至 20 个碳原子、更优选 1 至 8 个碳原子的脂族烃、卤代烃、含氢卤代烃或醇。此类链转移剂的代表性实例是烷烃,诸如乙烷、氯仿、1,4-二碘全氟丁烷和甲醇。

[0096] 链转移剂的量和加入模式取决于具体链转移剂的活性以及所期望的聚合物产品分子量。可使用多种加入模式,包括在聚合反应开始之前一次性加入,在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。按所得含氟聚合物的重量计,加入到聚合反应反应器中的链转移剂的量优选为约 0.005 至约 5 重量%,更优选约 0.01 至约 2 重量%。

[0097] 聚合剂

[0098] 根据本发明,优选使氟聚醚酸或其盐和含氟表面活性剂充分分散在含水介质中以有效地用作聚合剂。如此专利申请所用,如果其中氟聚醚酸或盐和 / 或含氟表面活性剂可溶解于含水介质,则“分散的”是指溶解,或者如果氟聚醚酸或盐和 / 或含氟表面活性剂不完全溶解并且以极小颗粒形式例如约 1nm 至约 1 μ m 存在于含水介质中,则“分散的”是指分散。类似地,如此专利申请所用,“分散”是指溶解或分散氟聚醚酸或盐和 / 或含氟表面活性剂,以便它们如上所定义被分散。氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂优选被充分分散,以便包含氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的聚合反应介质呈无色透明或近似无色透明。更优选地,在下文测试方法中,调节至包含 1500ppm $\pm$ 100ppm 氟聚醚酸或盐的分散的氟聚醚酸盐和含氟表面活性剂的水浓缩液具有小于约 10%,并且最优选小于约 7% 的雾度。分散的氟聚醚酸或盐水浓缩液雾度的优选范围为约 0 至约 10%。

[0099] 分散的氟聚醚酸或盐在 1500ppm $\pm$ 100ppm 下具有的低雾度值与含水聚合反应过程中聚合剂的性能相关。例如,与具有较高雾度值的浓缩液相比,聚合反应使用较低雾度的浓缩液产生更少的非分散聚合物(凝结物)。通常,此类浓缩液中含氟表面活性剂的浓度不像氟聚醚酸或盐那样会显著影响雾度值,因此使用 1500ppm $\pm$ 100ppm 浓度的分散的氟聚醚酸或盐来进行雾度测定,而不是在包含氟聚醚酸或其盐和含氟表面活性剂的聚合剂的选定浓度下进行雾度测定。由于氟聚醚盐含量低,因此包含分散氟聚醚盐的含水聚合反应介质的自身雾度值对由氟聚醚盐贡献的雾度较不敏感,但是可能被含水聚合反应介质中的其它组分影响。

[0100] 氟聚醚酸或其盐和含氟表面活性剂的分散可以多种方法实施。在一种适宜的方法中,聚合剂可直接在含水聚合反应介质中制得。在该方法中,氟聚醚酸或盐以酸的形式提供,随后可转变成盐形式。这可通过首先将足量的氢氧化铵或碱金属氢氧化物(优选氢氧化铵)加入到含水聚合反应介质中,以将随后加入的氟聚醚酸基本上完全转变成盐形式。然后可将氟聚醚酸加入到氢氧化铵或碱金属氢氧化物溶液中,并且如果需要,可进行 pH 测量,以确定碱是否使用不足或过量。此外,如本领域所已知,氢氧化铵或碱金属氢氧化物的用量连同加入到聚合反应介质的其它物质应在含水聚合反应介质中提供一定的 pH,其可适宜程度地提高所用具体引发剂体系的活性,并且提供聚合剂可操作的 pH 范围。可在氟聚醚

酸加入之前、与氟聚醚酸加入同时或在氟聚醚酸加入之后,将含氟表面活性剂加入到含水聚合反应介质中。

[0101] 根据本发明方法的一个优选形式,制备聚合剂的方法采取制备分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的水浓缩液,随后将其加入到较大体积的含水聚合反应介质中。可通过使氟聚醚酸与小体积氢氧化铵或碱金属氢氧化物水溶液反应以制得包含盐形式氟聚醚酸的浓缩液来制备所述浓缩液。然后将所述表面活性剂加入到优选为铵盐或碱金属盐形式的所述浓缩液中。作为另外一种选择,在表面活性剂的存在下,进行氟聚醚酸与小体积氢氧化铵或碱金属氢氧化物水溶液反应来制得所述浓缩液。

[0102] 然后将适量的分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的浓缩液混入到含水聚合反应介质中,以所期望量提供已被分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂。用于制备浓缩液的氢氧化铵或碱金属氢氧化物的量应在含水聚合反应介质中提供一定的 pH,其可适宜程度地提高所用具体引发剂体系的活性,并且提供聚合剂可操作的 pH 范围。

[0103] 在本发明的一种优选形式中,使用分散助剂,通过使氟聚醚酸或盐与所述分散助剂接触,来辅助所述酸或盐的分散。分散助剂尤其可用于分散较高分子量的氟聚醚酸或其盐,例如分子量高于约 1200g/mol。分散助剂可用于上述方法中以分散氟聚醚酸或盐,即分散到聚合反应介质中或分散到浓缩液中。优选在将氟聚醚酸或盐分散到浓缩液含水介质中之前使氟聚醚酸或盐与分散助剂接触。含氟表面活性剂可在氟聚醚酸或盐被分散之后加入。

[0104] 可使用多种分散助剂中的任何一种以有助于分散如本发明所用的氟聚醚酸或盐。表面活性剂,优选将被用于聚合反应中的含氟表面活性剂,可用来分散氟聚醚酸或盐。一般来讲,并且尤其是当聚合高分子量含氟聚合物时,优选低调聚型或非调聚型分散助剂。对于某些分散助剂,希望在加入到含水聚合反应介质中之前或加入到形成浓缩液的含水介质中之前,使分散助剂与氟聚醚酸或盐混合。

[0105] 一类适宜的分散助剂包括 C3-C8 醇,尤其适宜的分散助剂是叔丁醇。当氟聚醚酸或盐以酸形式提供并且铵盐将用于聚合剂中时,可通过同时混合氟聚醚酸、叔丁醇和氢氧化铵水溶液并且搅拌来形成浓缩液。随后可加入氟代单醚酸或盐以形成有效的聚合剂组合。优选地,叔丁醇的加入量为氟聚醚酸重量的约 0.5 倍至约 3 倍,然而优选使用最低有效量以降低调聚作用。C3 至 C8 醇诸如叔丁醇一般不用于 PTFE 或改性 PTFE 的聚合反应,这是因为它们调聚活性可能会影响获得通常期望的高分子量。在一些情况下,希望水存在于 C3-C8 醇中,即,使用醇 / 水混合物,以有效地分散氟聚醚酸或盐。

[0106] 根据本发明的另一种优选形式,氟聚醚酸或盐以酸形式提供,并且待用表面活性剂同样也以酸形式提供(式 I 中的 Y^+ 为 H)。已发现,酸形式的氟聚醚酸和含氟表面活性剂将形成易于分散到含水介质(即含水聚合反应介质或水溶液)中的混合物,以制得浓缩液。此外,甚至是在氟聚醚酸具有高分子量并且可能另外需要分散助剂时,酸混合物仍易于分散。该优选方法尤其可用于制备 PTFE 或改性的 PTFE,其中分散助剂诸如叔丁醇的调聚作用可能使其难以获得所期望的高分子量,并且将不利地影响蜡的使用。在本发明的这种优选的形式中,在加入到含水聚合反应介质或浓缩液之前,将酸形式的氟聚醚酸和含氟表面活性剂混合在一起以形成酸混合物。氟聚醚酸和含氟表面活性剂的混合物优选包含小于约 50 重量%的水。在本发明的一种使用盐形式聚合剂的优选形式中,使此酸混合物接触

氢氧化铵或碱金属氢氧化物。更优选地,使此混合物接触氢氧化铵水溶液,以形成铵盐形式的分散氟聚醚盐和含氟表面活性剂。在本发明的一种优选形式中,通过在聚合反应介质中提供氢氧化铵或碱金属氢氧化物并且将酸混合物混合到聚合反应介质中来实现酸混合物与氢氧化铵或碱金属氢氧化物的接触,以将氟聚醚酸和含氟表面活性剂的盐分散到聚合反应介质中。在所述方法的另一种优选形式中,使用含水氢氧化铵或含水碱金属氢氧化物形成由氟聚醚酸和含氟表面活性剂的分散盐构成的水浓缩液,来实现酸混合物与氢氧化铵或碱金属氢氧化物的接触。将水浓缩液加入到含水聚合反应介质中以将氟聚醚酸和含氟表面活性剂的盐分散到聚合反应介质中。

[0107] 为了制备包含分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂的浓缩液,优选使用含水氢氧化铵或含水碱金属氢氧化物溶液。铵盐优选用于本发明的实践中,因此优选使用含水氢氧化铵。所用含水氢氧化铵优选地具有约 15 至约 40 重量%的氮含量。

[0108] 为了有利于制备聚合剂浓缩液,有时希望首先制备具有非常高聚合剂含量的浓缩液,例如 5000 至 500,000ppm 的分散的氟聚醚酸或盐。虽然该“超浓缩液”可被直接掺入到聚合反应介质中,但是优选首先用适量(10 至 100 体积)的水稀释,以制得可向含水聚合反应介质提供分散聚合剂的浓缩液。在将超浓缩液加入到稀释水中时,优选将水剧烈搅拌,并且通过高剪切点处滴加或通过浸没在搅拌水中的毛细管或小直径管缓慢加入浓缩液。如果将未稀释的超浓缩液加入到聚合反应容器中,则优选应类似地在剧烈搅拌下,逐渐将水加入到聚合反应容器中。剧烈搅拌在制备聚合剂浓缩液和加入到含水聚合反应介质中的所有阶段一般都是适宜的。

[0109] 如本发明所用的优选水浓缩液包含约 1 至约 95 重量%的水,最优选约 50 至约 95 重量%的水。优选地,所述水浓缩液包含约 0.5 至约 50 重量%的分散的氟聚醚酸或盐。优选的浓缩液在室温下是稳定的,即此类浓缩液可在室温下保持至少一周,而不会有任何显著量的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂从所述浓缩液中分离出来。

[0110] 在本发明的一个优选形式中,如本发明所用的聚合剂包含按重量计大量的含氟表面活性剂和按重量计小量的氟聚醚酸或其盐。更优选地,所述含氟表面活性剂构成所述聚合剂的至少约 55 重量%,最优选至少约 65 重量%。本发明的这种形式可用于多种氟聚合物,但是尤其可用于共聚单体含量不大于约 1 重量%的 PTFE 或改性 PTFE 的聚合反应。在本发明的另一种优选形式中,聚合剂包含大量的所述氟聚醚酸或其盐和较小量的含氟表面活性剂。本发明的这种形式可用于可熔融加工的共聚物,诸如包含至少约 60 至 98 重量%的四氟乙烯单元和约 2 至 40 重量%的至少一种其它单体的共聚物。一般希望根据所用的含氟表面活性剂、所用氟聚醚酸或盐的分子量、含氟聚合物分散体的指定特性等来调节聚合剂中含氟表面活性剂与氟聚醚酸或盐的确切比例。

[0111] 优选地,按含水聚合反应介质中水的重量计,用于含水聚合反应介质中的氟聚醚酸或盐的量为约 5 至约 3,000ppm。按含水聚合反应介质中水的重量计,用于含水聚合反应介质中的氟聚醚酸或盐的量更优选为约 5 至约 2000ppm,甚至更优选约 50 至约 1000ppm,并且最优选约 100 至约 350ppm。按含水介质中的水的重量计,用于如本发明所述优选方法中的聚合剂组合的总量为约 5 至约 10,000ppm,更优选约 5 至约 3000ppm。按含水介质中的水的重量计,所用聚合剂组合的总量甚至更优选为约 50 至约 3000ppm,还更优选约 50ppm 至约 2000ppm,最优选约 150ppm 至约 500ppm。

[0112] 优选在聚合反应开始之前将至少一部分聚合剂加入到聚合反应中。如果稍后加入,则可使用多种聚合剂加入模式,包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。根据本发明的一个实施方案,在聚合反应开始之前,优选在引发剂加入之前,将基本上所有的聚合剂加入到含水介质中。

[0113] 根据本发明,按含水介质中的水的重量计,含水介质包含小于约 300ppm 的、具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂包括具有例如 8 至 14 个碳原子的此类表面活性剂,例如全氟辛酸和盐以及全氟壬酸和盐。优选地,所述含水介质包含小于约 100ppm,更优选小于 50ppm 的具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。在本发明的一个优选实施方案中,所述含水介质基本上不含具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。基本上不含具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂是指含水介质包含不超过约 10ppm 的此类含氟表面活性剂。

[0114] 根据本发明的一种优选形式,用于本发明的实践中的聚合剂组合优选基本上不含全氟聚醚油(即具有中性非离子优选氟或氢端基的全氟聚醚)。基本上不含全氟聚醚油是指,以水为基准,含水聚合反应介质包含不超过约 10ppm 的此类油。本发明的这种形式不同于授予 Gianetti 等人的美国专利 4,864,006 中所公开的使用此类全氟聚醚油的含水微乳液体体系。因此,优选制得的含氟聚合物分散体具有高纯度,并且包含少量残余表面活性剂,并且优选基本上不含全氟聚醚油。此外,在优选的方法中,聚合反应介质在聚合反应起始点处基本上不含含氟聚合物品种。在本发明的这种优选形式中,在聚合反应开始之前不加入含氟聚合物品种,即分散体形式的独立聚合的含氟聚合物小颗粒。

[0115] 已出乎意料地发现,数均分子量为至少约 800g/mol 的氟聚醚酸或盐与链长不超过 6 的含氟表面活性剂的组合可提供有效的聚合剂以用于氟聚合物生产中;其中,当单独使用时,链长不超过 6 的含氟表面活性剂在用于含氟聚合物商业生产的含氟聚合物固体浓度下不会获得所期望的低凝结物含量。根据本发明,聚合剂组合可制得与授予 Berry 的美国专利 2,559,752 中公开的使用典型全氟链烷羧酸表面活性剂和高分散固体浓度制得的那些相等的氟聚合物。

[0116] 测试方法

[0117] 根据 ASTM D4591 方法,由差示扫描量热法测定共聚物的熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)。根据 ASTM D-4591-87 方法,由差示扫描量热法(DSC)测定 PTFE 均聚物的熔点(聚合物第一次加热的熔点,还被称为第一焓变)。报告的熔融温度是第一次熔融时的吸热峰值温度。

[0118] 根据 ASTM D-4895 方法测定标准比重(SSG)。

[0119] 根据美国专利 4,743,658 第 5 栏第 9 至 23 行中所公开的方法,由 FTIR 测定共聚单体含量(PPVE 或 HFP)。

[0120] 通过在 2404cm^{-1} 至 1550cm^{-1} 处相对于标定曲线比较吸光率,由 IR 测定共聚单体含量(PDD)。

[0121] 根据 ASTM D-1238,在具体共聚物的标准温度下,测定熔融流动速率(MFR)。

[0122] 对调节至包含 $1500\text{ppm} \pm 100\text{ppm}$ 氟聚醚酸或盐的分散的氟聚醚酸或盐和含氟表面活性剂(以及分散助剂,如果使用的话)水浓缩液,测定雾度。采用 HunterLab Universal

Software v 4.0,以透射模式在具有球几何形状的 Hunter®ColorQuest XE 分光光度计上测定雾度。样本池为 50mm 透射透射池。透射雾度量度是散射光与样品总透射光的比率乘以 100 表示为透射百分比。

[0123] 采用 Wilhelmy Plate 方法,在 Kruess 张力计 K11-MK2 上测定表面张力。

[0124] 表面张力实施例

[0125] 测定所选短链和长链表面活性剂的表面张力:(1) 为铵盐水溶液,和(2) 使所述表面活性剂水溶液与数均分子量为约 2100(式 V 中的 n = 约 12) 的全氟聚醚羧酸混合。全氟聚醚羧酸可以 Krytox® 157 FSL 从 DuPont 商购获得。此全氟聚醚羧酸(称为 PFPEA2)还可用于举例说明本发明聚合反应的聚合反应实施例中。

[0126] 通常,如果表面活性剂为酸形式,则将其加入到水中,随后加入含水氢氧化铵(30 重量%的水溶液,重量%按 NH_3 计算),并且手动或用磁力搅拌器搅拌。在所指定的附加搅拌下加入额外的水,以便表面活性剂浓度按水的重量计为 6000ppm。如果所述表面活性剂为铵盐水溶液形式,则将表面活性剂盐稀释并且搅拌,而不加入更多的氢氧化铵。加入足量的水,以便以水为基准,表面活性剂浓度为 6000ppm。

[0127] 通过相继加入 PFPEA 2、水、含水氢氧化铵、表面活性剂、所需的附加水,并且手动或用磁力搅拌器搅拌,制备表面活性剂与全氟聚醚羧酸以 5 : 1 重量比率组合的样本。样本的视觉外观一般是透明的,雾度小于 5%。加入足量的水,以便表面活性剂浓度按水的重量计为 6000ppm。

[0128] 使用 Kruess 张力计 K11-MK2 进行表面张力测定。表面张力数据为取自仪器的 10 个数据点的平均。在环境温度(23°C)下进行测定。表面活性剂独自的表面张力以及表面活性剂与 PFPEA 2 组合的表面张力报告于表 A 和 B 中。在相同条件下,具有短链长的表面活性剂具有的表面张力值显著高于全氟辛酸及其盐以及许多其它长链长表面活性剂的表面张力值。短链表面活性剂与 PFPEA 2 的组合具有的表面张力显著低于单独使用的表面活性剂的表面张力,即在 6000ppm 浓度和 23°C 下具有的水中表面张力比比单独的含氟表面活性剂在 6000ppm 浓度和 23°C 下具有的水中表面张力低至少约 30%。

[0129] 表 A

[0130]

短链聚合反应表面活性剂				
实施例 #	结构	链长	表面张力 @ 6000ppm 达因/厘米	
			Surf	Surf/FSL 5:1
实施例I	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-C-O-NH}_4 \end{array}$	4	53.8	26.3
实施例II	$[\text{C}_4\text{F}_9\text{-SO}_2\text{-N}^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{NH}_4^+$	4	43.7	19.0
实施例III —	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-C-O-NH}_4 \end{array}$	5	44.5	24.5
实施例IV	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{F}_7\text{-O-(CF}_2)_2\text{-C-O-NH}_4 \end{array}$	6	45.3	22.6
实施例V	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{ Na}$	6	42.5	26.9

[0131] 当进行实施例 I-IV 中的表面张力测定时,将去离子水的表面张力记录为 67.9 达因 / 厘米。

[0132] 表 B

[0133]

长链聚合反应表面活性剂				
实施例 #	结构	链长	表面张力 @ 6000ppm 达因/厘米	
			Surf	Surf/FSL 5:1
实施例VI (比较实施例)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_7\text{F}_{15} - \text{C}-\text{ONH}_4 \end{array}$	7	26.8	33.0
实施例VII (比较实施例)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{F}_5 - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{C}-\text{ONH}_4 \end{array}$	7	42.4	43.5
实施例VIII (比较实施例)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{F}_7 - \text{O} - (\text{CF}_2)_3 - \text{C}-\text{ONH}_4 \end{array}$	7	22.6	36.2
样本IX (比较实施例)	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SO}_3 \text{NH}_4$	8	21.2	29.2
样本X (比较实施例)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_8\text{F}_{17} - \text{C}-\text{ONH}_4 \end{array}$	8	15.4	16.7`

[0134] 当进行比较实施例 VI 和 VII 中的表面张力测定时,将去离子水的表面张力记录为 67.9 达因 / 厘米。

[0135] 当进行实施例 VII、IX 和 X 中的表面张力测定时,将去离子水的表面张力记录为 62.5 达因 / 厘米。

[0136] 聚合反应实施例

[0137] 聚合剂组分

[0138] 在实施例 1 至 9 和比较实施例 5 至 7 中,使用具有式 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (被称为二聚体酸或 DA) 结构的氟代单醚酸,其在以下实施例中可转变成铵盐 (被称为二聚体酸盐或 DAS)。

[0139] 在实施例 10 至 14 和比较实施例 8 至 10 中,使用具有式 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的氟代烷基磺酰胺含氟表面活性剂。所述表面活性剂可以 25 重量 % 的含水铵盐形式以商标 NOVEC™4200 得自 3M SpecialtyMaterials, St Paul, MN。

[0140] 使用两种氟聚醚酸,其为具有羧酸基团的全氟聚醚酸 (PFPEA),每种具有上文式 1 结构的重复单元,并且在以下实施例中可转变成铵盐。PFPEA1 具有约 1165 (式 1 中 n = 约 6) 的数均分子量。PFPEA 2 具有约 2100 (式 1 中 n = 约 12) 的数均分子量。PFPEA 2 可作

为 Krytox® 157 FSL 从 DuPont 商购获得。

[0141] 实施例 1 至 9 和比较实施例 5 至 7 中的氢氧化铵为 30 重量%的水溶液（重量%按 NH_3 计算）。

[0142] 对于包含 PFPEA 1 的实施例 1、2 和 4，通过首先将 510g 去离子水加入到 1 升玻璃容器中来制备包含 PFPEA 1 的聚合剂浓缩液。将如表 1 中所示量的 30 重量%的氢氧化铵加入到 510g 去离子水中。接着加入如表 1 中所示量的 PFPEA 1。将容器中的内容物手动或用超声混合，以制得略微浑浊的混合物（雾度小于约 7%）。加入如下表 1 中所示量的二聚体酸盐 (DAS)。再次混合后，所述混合物变得无色透明。

[0143] 表 1

[0144]

实施例	PFPEA1 (g)	DAS (g)	NH_4OH (g)
实施例 1	1.06	18.9	0.9
实施例 2	1.3	0.317	1.11
实施例 4	1.3	0.317	1.11

[0145] 对于实施例 3，通过将 4.27g PFPEA 2、8.54g 叔丁醇（分散助剂）、14.7g 去离子水和 0.96g 30 重量%的氢氧化铵加入到小瓶中来制备包含 PFPEA 2 的聚合剂浓缩液。将所述小瓶密封并且在流动冷水下摇晃以消除反应热。获得无色单相液体。在搅拌下将此液体滴加到 878.7g 去离子水中，并且获得澄清的混合物（雾度小于约 3%）。在搅拌下加入 0.56g 二聚体酸盐 (DAS)。最终混合物是无色透明的（雾度小于约 3%）。

[0146] 对于实施例 5 至 8，通过在小瓶中混合 5g 二聚体酸 (DA) 和 1.3g PFPEA 2 来制备聚合剂浓缩液。在温和搅拌下向该混合物中滴加 1.86g 含水氢氧化铵 (30 重量%)。在剧烈搅拌下将该混合物滴加到 900g 去离子水中。最终混合物是无色透明的（雾度小于约 3%），并且具有 8.5 的 pH。这些实施例中的二聚体酸用作 PFPEA 2 的分散剂以及聚合剂中的组分。

[0147] 对于实施例 9，通过在小瓶中混合 14.25g 二聚体酸和 3.71g PFPEA 2 来制备聚合剂浓缩液。当小瓶在冰中冷却时，在搅拌下滴加 5.3g 含水氢氧化铵 (30 重量%)。所得混合物是无色透明的，并且在搅拌下滴加到 900g 脱气水中，以获得 pH 为 9 的无色透明（雾度小于约 3%）溶液。以相同的方式制得第二份表面活性剂溶液。此实施例中的二聚体酸用作 PFPEA 2 的分散剂以及聚合剂中的组分。

[0148] 实施例 1 至 3

[0149] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE) 与全氟（烷基乙烯基醚）即全氟（丙基乙烯基醚）(PPVE) 的可熔融加工共聚物的聚合反应中。

[0150] 在所述聚合反应中使用脱气水。通过将去离子水泵送到大不锈钢容器中并且在约 30 分钟内使氮气经由水剧烈鼓泡以除去所有氧气，来制备脱气水。

[0151] 在配备叶片式搅拌器的 12 升水平式高压釜中，加入 7.57kg 脱气水。将 510mL 上述 PFPEA 1 或 PFPEA 2 浓缩液加入到高压釜中，以提供用于实施例的聚合反应介质。根据

用于浓缩液的量,表 2A 示出了含有引发剂、链转移剂和单体的聚合反应介质中聚合剂组分的量 (ppm,以含水介质中水的重量为基准)。

[0152] 将约 28 英寸水柱 (7kPa) 的真空施加在反应器上。然后在以 70rpm 速度搅拌的同时,用气态四氟乙烯 (TFE) 将反应器压力升至 30psig (310kPa)。关闭搅拌器,并且通过放空使 TFE 压力降至约 10psig (100kPa)。将此加压 / 放空循环再实施两次,进一步确保高压釜中的内容物不含氧气。然后将乙烷 (0.3 至 0.5g) 和全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) (100g) 加入到反应器中。

[0153] 然后在以 100rpm 速度搅拌下,将反应器加热至 75℃。当到达温度时,通过加入 TFE (270 至 330g),使反应器压力升至标称 300psig (2.17MPa)。将 1 升包含 6.2 克过硫酸铵的引发剂去离子水溶液以 100ml/min 的速率加入到高压釜中,以提供 0.45 至 0.74g 过硫酸铵预载量,如表 2A 中所示。在聚合反应期间,以 0.54ml/min 的速率将相同的引发剂溶液连续泵送到高压釜中。认为聚合反应在起始点处 (定义为观测到压力降低 10psig (70kPa) 时的点) 开始进行。通过间歇补充由 96 重量% TFE 和 4 重量% PPVE 构成的单体,使反应器压力在 285psig (2.1MPa) 和 315psig (2.28MPa) 之间循环。在所有单体 (包括预载的 PPVE 和 TFE) 达到了如表 2A 中所示的量,关闭搅拌器,并且将反应器放空至大气压。由此制得的含氟聚合物分散体具有大于 10% 的固体含量。通过冷却、融化和过滤,从分散体中分离出聚合物。使用高速搅拌器,在去矿物质水中洗涤所述聚合物,并且过滤若干次,之后在温度为 100 至 110℃ 以及真空为 6 至 10mmHg (0.8-1.3kPa) 的真空烘箱中干燥过夜。结果报告于表 2B 中。

[0154] 比较实施例 1 至 7

[0155] 依照实施例 1 至 3 的通用方法,制备比较实施例,其中使用 PFPEA 和 DAS 中的一种而不是二者都用。在比较实施例 1 至 4 中,仅使用 PFPEA (PFPEA2)。在比较实施例 5 至 7 中,仅使用 DAS。表 2A 示出了含有引发剂、链转移剂和单体的聚合反应介质中聚合剂组分的量 (ppm,按含水介质中的水的重量计)。聚合反应结果总结于表 2B 中。与实施例 1 至 3 相比,比较实施例获得的产物胶凝或沉淀,这两种情况均是不稳定分散体的表征,或者除了分散体以外还具有大量非分散的聚合物,者同样是不充分稳定的分散体的表征。PFPEA 和 DAS 单独均不足以使水分散体聚合,获得固体大于约 10 重量% 的聚合物分散体。

[0156] 表 2A

[0157] TFE/PPVE 聚合反应

[0158]

实施例	PFPEA [^] (g)	PFPEA [^] (ppm)	DAS (g)	DAS (ppm)	APS (g)	乙烷 (g)	所有 单体 (g)
实施例 1	1.06	130	18.9	2310	0.764	0.5	3096
实施例 2	1.3	159	0.317	39	0.618	0.5	2024
实施例 3	1.3	159	0.317	39	0.747	0.5	2036

比较实施例 1*	1.3	159	0	—	0.609	0	2085
比较实施例 2*	1.3	159	0	—	0.609	0	2060
比较实施例 3*	6.3	768	0	—	0.620	0	2070
比较实施例 4*	1.615	197	0	—	0.499	0.5	1968
比较实施例 5	0	—	1.62	198	0.643	0.5	2065
比较实施例 6	0	—	1.617	197	0.499	0.5	1995
比较实施例 7	0	—	1.617	197	0.499	0.5	2031

[0159] ^ 实施例 1 至 2 使用 PFPEA 1。实施例 3 和比较实施例 1 至 4 使用 PFPEA 2。

[0160] * 叔丁醇在表面活性剂混合物制备中用作分散助剂。

[0161] 表 2B

[0162] TFE/PPVE 聚合反应

[0163]

实施例	起始点 (分钟)	完成 时间 (分钟)	固体 重量%	M. Pt. (°C)	PPVE 重量%	MFR	未分散聚合物 (g) 重量%**	
实施例1	4	125	23.7	311	3.88	1.3	11.9	0.5%
实施例2	3	92	15.9	309	4.69	21	0.58	0.0%
实施例3	1	133	17.0	311	4.46	> 50*	7.47	0.4%
比较实施例1*	3	98	凝胶	295, 322	4.10	不流动	—	—
比较实施例2*	2	102	凝胶	296, 321	4.76	不流动	—	—
比较实施例3*	2	125	凝胶	296, 319	5.59	不流动	—	—
比较实施例4*	1	144	凝胶	311	4.45	> 50	—	—
比较实施例5	15	88	16.9	310	3.87	9.5	230	12
比较实施例6	1	120	沉淀	314	3.34	25	1425g	> 75
比较实施例7	1	101	沉淀	313	3.95	14	—	—

[0164] * 叔丁醇在表面活性剂混合物制备中用作分散助剂。链转移活性显示已影响熔融流动速率。

[0165] ** 按聚合物计。

[0166] 实施例 4

[0167] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE) 与六氟丙烯 (HFP) 的可熔融加工共聚物的聚合反应中。

[0168] 以与四氟乙烯-全氟(丙基乙烯基醚)实施例 1 至 2(PFPEA1) 中的共聚反应相似的方式进行四氟乙烯-六氟丙烯共聚反应, 不同在于:

[0169] 总水量(起始加入量加上伴随引发剂和聚合剂加入的水)为6540g。6.2g/升水溶液中,引发剂预载量为0.66g。初始HFP加入量为568g。初始TFE加入量为379g,为60:40的气体共混物。聚合反应期间HFP:TFE给料为以1200g/小时的速率加入12:88的混合物。

[0170] 表3A示出了含有引发剂、链转移剂和单体的聚合反应介质中聚合剂组分的量(ppm,按含水介质中的水的重量计)。聚合反应结果总结于表3B中。

[0171] 表3A

[0172] TFE/HFP 聚合反应

[0173]

实施例	PFPEA 1 (g)	PFPEA 1 (ppm)	DAS (g)	DAS (ppm)	APS (g)	乙烷 (g)	所有 单体 (g)
实施例4	1.3	199	0.317	48	3.630	0	2884

[0174] 表3B

[0175] TFE/HFP 聚合反应

[0176]

实施例	起始点 (分钟)	完成 时间 (分钟)	固体 重量%	MPt. (°C)	HFP 重量%	MFR	未分散 聚合物 (g) 重量%
实施例4	6	89	15.2	264	10.3	55	11.6 0.9%

[0177] 实施例5至7

[0178] 本发明的方法例示于聚四氟乙烯(PTFE)均聚物的聚合反应中。

[0179] 用氮气吹扫配备有叶片式搅拌器的12升水平式高压釜,然后施加约20英寸Hg(67kPa)的真空以有利于成分的加入。在加入成分后,再次施加真空。成分按加入顺序显示如下:

[0180] 1. 在氮气下将蜡(260g)熔融,并且通过热加料漏斗加入到反应器中。

[0181] 2. 脱气水,4375g。

[0182] 3. 聚合剂浓缩液(上述PFPEA 2/DAS混合物),900mL

[0183] 4. 琥珀酸,3g溶于500mL溶液中。

[0184] 5. 草酸,从100mL包含2g草酸的水溶液中取15mL。

[0185] 按开始前聚合反应介质(水)计,PFPEA 2的浓度为224ppm,而DAS的浓度为863ppm。

[0186] 加入四氟乙烯(TFE),以使反应器压力达到约30psig(310kPa)。然后将反应器放空至正好高于大气压。将此加入/放空循环重复两次。

[0187] 将反应器加热至80°C,当温度达到60°C时开启搅拌器,速度为65rpm。加入TFE,以使反应器压力达到400psig(2.9MPa)。加入约685gTFE。

[0188] 以100mL/min的速率加入50至80mL的引发剂溶液(“预载”),随后以1.5mL/min

的速率连续加入。引发剂溶液为 0.15g 高锰酸钾 (KMnO_4) 的 1000g 脱气水溶液,所述溶液包含 5mL 磷酸二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,其为 2.8g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的 200mL 水溶液。

[0189] 在引发剂加入后约 1 分钟,起始点出现(定义为观察到压力降低 10psig(70kPa)的时刻),并且聚合反应开始。在聚合反应期间,定时加入 TFE 以保持反应器压力介于约 395 和 405psig(2.7 和 2.8MPa)之间。在已消耗 1100g TFE 之后,停止引发剂给料。在已消耗 2500g TFE 之后,关闭搅拌器,并且将反应器放空。在还热的时候将聚合物分散体从反应器中排出,并且使其冷却。冷却后,分离出固化的蜡,并且称重。将反应器打开并且清洁,将清洁时回收的物质指定为未分散的聚合物,将其称重。

[0190] 将分散体称重并且确定固体百分比。通过将一部分分散体冷却和融化使聚合物凝结,并且洗涤和干燥凝结物,来回收聚合物。

[0191] 结果总结于表 4 中。均显示具有约 30 重量%固体含量和聚四氟乙烯熔点特征的聚合物。

[0192] 表 4

[0193] TFE 均聚反应

[0194]

实施例	所有的 TFE (g)	反应 时间 (分钟)	分散体 重量 (g)	固体 (重量%)	回收 的蜡 (g)	未分散的 聚合物 (g) %		分散 体 pH	SSG	熔点 (°C)
5	2500	215	8202	29.9	119	254	9.4	4		345.6
6	2500	286	8248	29.3	153	182	7.0	4	2.177	345.8
7	2500	159	8170	28.0	162	148	6.1	4		345.4

[0195] 实施例 8

[0196] 聚合反应条件类似于实施例 5 至 7 的条件,不同的是引发剂变为具有少量过硫酸铵 (APS) 的过氧化二琥珀酸 (DSP)。将 1.5g DSP 加入到 100mL 水溶液和 1mL 的 1 重量%的 APS 水溶液中。TFE 消耗量为 2000g。总反应时间为 227 分钟。聚合物分散体的重量为 7906g,并且含有 26.7%固体。聚合物熔点为 344.7°C。回收 370g 蜡(这超过了加入的蜡,说明某些凝结物混入到回收蜡中)。反应器未打开,因此无法确定凝结物。

[0197] 实施例 9

[0198] 与实施例 8 相同,使用含有 APS 引发剂的 DSP,但是配备有叶片式搅拌器的水平式高压釜具有 34.4 升(约 9 加仑)容量。加入的水为 14,700g,并且蜡为 850g。然后,将如上所述制备的 1800mL PFPEA 2/DAS 聚合剂浓缩液加入到加入高压釜中。向反应器充入 1716g TFE,至 375psig(2.7MPa)。引发剂加入量为 340g 包含 11.9g 过氧化二琥珀酸和 3.4mL 的 1 重量%过硫酸铵水溶液的水溶液。TFE 消耗量为 9000g。总反应时间为 223 分钟。回收 25,637g 分散体。固体含量为 35.1%。SSG 为 2.203。回收蜡 578g。凝结物为 622g,6.5 重量%。

[0199] 实施例 10 至 14,比较实施例 8 至 10

[0200] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE) 与全氟 (2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯) (PDD) 共聚物的聚合反应中。

[0201] 在 1L 竖式不锈钢夹套式高压釜中制备 TFE 和全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯) (PDD) 的共聚物,所述高压釜配备具有 3 个约 0.61cm(1/4") 宽、12.7cm(5") 长叶片的带式搅拌器,和 2 个 0.61(1/4") 宽的垂直导流板,架于反应器长度方向上。通过加入包含 2.5g 过硫酸铵 (APS) 的 600mL 去离子 (DI) 水,并且在剧烈搅拌下将此混合物在 90℃ 下加热 3 小时,来使反应器处于正常状态。排空反应器,用 DI 水冲洗,并且重新充入 600mL 新鲜的 DI 水。将反应器及其内容物用氮气吹扫和放空三次,并且如下表 5A 中所示,加入 25mL 聚合剂。然后将反应器内容物加热至 60℃,并且将反应器中的氮气氛放空,并且替换为 TFE。当达到热平衡时,以表中指定的预载比率将 TFE 和 PDD 物流送入到反应器中。用质量流量计监测和调节气态 TFE 给料,并且用 Gilson 计量泵调节液体 PDD 物流。持续单体给料,直至达到所期望的反应器压力。停止物流,并且完成了单体预载。通过注入 10mL 包含 1.0g APS 的 DI 水引发聚合反应,并且观测到反应器压力降低。此时,以指定比率重新开始加入单体物流,并且速率足以保持反应器压力。在实施例 12-15 和 17 中,反应器压力为 48psig。在实施例 16 中,反应器压力为 30。持续加入物流,直至向反应器中加入了预定量的单体。此时停止物流,并且在保持短暂的一段时间后,将反应器冷却,放空至大气压,并且排放出聚合物分散体。将收集的分散体称重,并且与加入到反应器中的所有物质的总重量相比较。此质量余量检验可用于确定反应器中是否发生聚合物的凝结反应。质量余量小于 90%,表明发生了显著的凝结反应。

[0202] 上述方法可用于评价 TFE 和 PDD 乳液聚合反应中包含磺酰胺 Novec™4200 表面活性剂的聚合剂以及包含所述磺酰胺与 PFPEA 2 的組合的聚合剂。

[0203] 将所提供的 Novec™ 4200 表面活性剂 (25 重量%的铵盐水溶液) 与 PFPEA 2 混合。不另外加入氢氧化铵。将此混合物摇晃和滚转若干小时,以制得浓缩液。

[0204] 结果总结于下表 5A 和 5B 中。比较实施例的特征在于产物分散体中的固体含量低,聚合物收率低,以及由单体给料时间短反应出的聚合反应提早终止。比较实施例中制得的聚合物的玻璃化转变温度和 PDD 含量低于类似条件下实施例中进行的实验。比较实施例中制得的聚合物的 MFR 还趋于过高,使得所述聚合物快速流出熔融指数仪,妨碍测定。这些结果均表明,Novec™ 4200 自身或含有最小量 PFPEA 2 的 Novec™ 4200 (如比较实施 9 中所示) 不可有效地作为聚合反应表面活性剂。使用 Novec™ 4200 和至少 200mg PFPEA 2 的实验结果可靠地获得一致的聚合反应结果,表明在这些条件下,这些混合物是适用于聚合反应的表面活性剂。

[0205] 表 5A

[0206] TFE/PDD 聚合反应

[0207]

实施例	PFPEA2 (g)	PFPEA2 (ppm)	Novec™ 4200 (g)	Novec™ 4200 (ppm)	百分比			组成		
					PDD G	TFE G	比率	PDD g	TFE G	比率
10	300mg	480ppm	3.75g	6000	23.65	4.01	5.90	132.3	22.43	5.90
11	300mg	485ppm	2.00g	3200	27.01	4.58	5.90	131.4	22.28	5.90
12	200mg	322ppm	3.00g	4800	29.22	4.95	5.90	132.6	22.48	5.90
13	200mg	316ppm	5.75g	9100	28.48	4.88	5.84	135.0	23.18	5.82
14	200mg	316ppm	5.75g	9100	25.53	4.42	5.78	133.2	23.07	5.77
C - 8	0	0ppm	4.0g	6400	26.15	4.49	5.82	133.2	22.88	5.82
C - 9	100mg	160ppm	3.75g	6000	26.89	4.60	5.85	132.9	22.54	5.90
C - 10	0	0ppm	6.00g	9500	24.65	4.25	5.80	61.08	10.55	5.79

[0208] 表 5B

[0209] TFE/PDD 聚合反应

[0210]

实施例	给料时间 (小时:分钟)	Tg (°C)	PDD 重量%	MFR (g/10分钟)	固体 %	聚合物 (g)	质量 余量 %	未分散** 聚合物 (g) 重量%	
10	4:22	154	65.6	0.26	18.1	142.0	96.5	3.1	2.1
11	4:49	160	60.5	0.52	18.6	141.2	94.6	6.2	4.2
12	5:10	162	66.9	0.88	18.8	145.3	95.1	5.3	3.5
13	3:55	153	63.0	0.47	18.7	146.8	94.9	5.6	3.6
14	3:55	158	64.3		18.4	145.4	96.2	2.8	1.8
C - 8	3:51	124	54.8	0.50	11.8	82.9	86.1	65.8	44.3
C - 9	3:57	139	54.5	非常高	8.3	67.2	76.1	81.5	54.8
C - 10	2:11	114	50.0	非常高	6.0	41.0	93.5	39.0	48.8

[0211] ** 按聚合物计,并且基于由 80% 单体转变获得的聚合物预期量。

[0212] 实施例 15

[0213] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE)、全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE) 和全氟-8(氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯) (8CNVE) 的氟烃弹性体共聚物的聚合反应中。

[0214] 将三种含水液流以 81 立方厘米/小时的速率分别连续加入到 1 升机械搅拌的水夹套式不锈钢高压釜中。第一液流由 3 升含有 3.4g 过硫酸铵和 89.7g 磷酸氢二钠的去离子水溶液组成。第二液流由 4 升含有 180g DA、36gPFPEA 2 和 35g 30 重量%氢氧化铵的去离子水聚合反应浓缩液组成。第三液流由 3 升含有 3.4g 过硫酸铵的去离子水溶液组成。使用隔膜压缩机,以恒定的速率加入 TFE(56.3g/h) 和 PMVE(68.6g/h) 的混合物。以 3.4g/ 小时的速率单独加入液体单体 8CNVE。整个反应期间,温度保持在 85°C,压力保持在

4. 1MPa(600psi), 并且 pH 保持在 6.3。乳液共聚物固体含量最终达到 26 重量%。经由下泄阀连续除去聚合物乳液, 并且排出未反应的单体。通过首先以 8 升去离子水每升乳液的比率用去离子水稀释所述乳液, 接着在 60℃ 温度下, 通过加入 640 立方厘米硫酸镁溶液 (100g 硫酸镁七水合物每升去离子水) 每升乳液, 将氟烃弹性体共聚物从所述乳液中分离出来。将所得浆液过滤, 并且在 60℃ 下, 将得自一升乳液的聚合物固体再次分散于 8 升去离子水中。过滤后, 在 70℃ 的强制通风烘箱中将湿碎屑干燥 48 小时。反应器每运作一小时的含氟弹性体共聚物的收率为 82.5g。所述共聚物组成为 46.7 重量% PMVE, 3.04 重量% 8CNVE, 余量为 TFE。在含有 0.1g 共聚物的 100g Flutec® PP-11 (F2 Chemicals Ltd., Preston, UK) 溶液中, 测得所述共聚物具有 0.91 的特性粘度。

[0215] 比较实施例 11

[0216] 重复上文实施例中描述的通用方法以制得 TFE、PMVE 和 8CNVE 的氟烃弹性体共聚物, 不同的是单独使用 DA, 而没有 PFPEA 2。

[0217] 将三种含水液流以 81 立方厘米 / 小时的速率分别连续加入到 1 升机械搅拌的水夹套式不锈钢高压釜中。第一液流由 3 升含有 35.4g 过硫酸铵的去离子水溶液组成。第二液流由 4 升含有 240g DA 的去离子水溶液组成。第三液流由 3 升含有 29.8g 氢氧化钠和 29.3g 亚硫酸钠的去离子水溶液组成。使用隔膜压缩机, 以恒定的速率加入 TFE (61.7g/h) 和 PMVE (51.8g/h) 的混合物。以 3.1g / 小时的速率单独加入液体单体 8CNVE。整个反应期间, 温度保持在 75℃, 压力保持在 4.1MPa (600psi), 并且 pH 保持在 8.9。经由下泄阀连续除去共聚物乳液, 并且排出未反应的单体。总体上, 聚合反应进行地很不充分。最大乳液共聚物固体含量仅达到约 2 重量%。制得的乳液不稳定, 并且制得的大多数氟烃弹性体共聚物凝结并且沉积于反应器中。回收的少量共聚物坚硬而且易碎, 并且无法用标准方法分析。

[0218] 实施例 16 至 19, 比较实施例 12 至 14

[0219] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE) 与全氟 (烷基乙烯基醚) 即全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) 的可熔融加工共聚物的聚合反应中。将如表 6A 中所示的三种短链含氟表面活性剂用于聚合剂与 PFPEA 2 的组合中, 并且与单独使用短链含氟表面活性剂作为聚合反应表面活性剂进行比较。表 6B 将结果进行了总结。

[0220] 表 6A

[0221] TFE/PPVE 聚合反应

[0222]

实施例	表面活性剂			PFPEA		APS	乙烷	所有单体
		g	ppm	g	ppm	g	g	g
实施例 16	C ₃ F ₇ OCF ₂ CF ₂ COONH ₄	4.01	568	1	142	0.516	0.5	2511

[0223]

比较实施例12	$C_3F_7OCF_2CF_2COONH_4$	5	709	0	0	0.549	0.5	2519
实施例17	$C_2F_5OCF(CF_3)COONH_4$	15	2064	3.75	573	0.620	0.5	1818
实施例18	$C_2F_5OCF(CF_3)COONH_4$	12	1701	3	425	0.589	0.5	1834
比较实施例13	$C_2F_5OCF(CF_3)COONH_4$	15	2127	0	0	0.455	0.5	1752
实施例19	$C_4F_9CH_2CH_2SO_3H$	13.6	1914	3.4	478	0.607	0.5	3651
比较实施例14	$C_4F_9CH_2CH_2SO_3H$	17	2378	0	0	0.751	0.5	3693

[0224] 表 6B

[0225] TFE/PPVE 聚合反应

[0226]

实施例	起始点 (分钟)	完成 时间 (分钟)	固体 重量%	M. Pt. (°C)	PPVE 重量%	MFR	未分散的 聚合物 (g) 重量%	
实施例16	2	74	24.2	310.1	3.72	9.9	0.81	0.04
比较实施例12	1	96	20.6	311.9	3.58	7.0	177	8.9
实施例17	4	95	12.8	307.3	4.7	35.4	0	0
实施例18	4	83	15.0	308.2	4.58	38.9	0	0
比较实施例13	2	70	12.2	311.6	3.28	4.2	80	7.7
实施例19	2	117	30.0	309	4.34	29.7	36	1.2
比较实施例14	3	134	25.5	309.8	4.23	4.24	900	28

[0227] 实施例 16

[0228] 用于此实施例的聚合剂可作为浓缩液,通过在小瓶中将 4.01g $C_3F_7OCF_2CF_2COONH_4$ 加入到 16.04g 去离子水中,并且摇晃小瓶直至混合物澄清来制备。加入 PFPEA 2(1g),然后加入 6 滴 30 重量%的氢氧化铵。再次摇晃小瓶,以获得略微浑浊的混合物。在搅拌下将此混合物加入到 900ml 去离子水中,以获得 pH 为 8 的澄清(雾度小于约 3%)聚合剂浓缩液。

[0229] 依照实施例 1 至 3 中的通用方法,在 3 加仑(11 升)水平式高压釜内,在搅拌下将 900ml 上述聚合剂浓缩液滴加到 6100g 脱气去离子水中。加入 0.5g 乙烷和 68ml(104g)全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。将高压釜加热至 75°C,并且开始搅拌(70rpm)。用四氟乙烯(TFE)将所述高压釜加压至 300psig(2.17MPa)。初始时加入过硫酸铵(APS)引发剂(48ml 6.2g/1000ml 的水溶液),然后以 0.54ml/min 速率加入 APS 引发剂溶液(6.2g/1000ml),直至聚合反应结束。表 6A 显示了聚合反应开始时聚合剂组分在水中的浓度。将 TFE 压力降低 10psi(70kPa)时记录为聚合反应的起点,此点被确定为起始点。起始点后,加入 TFE 以保持高压釜压力在 300psig(2.17MPa),并且以 42ml/小时的速率加入 PPVE。10 分钟后,PPVE 给料增至 55mL/小时。当加入了如表 6A 中所示的所有单体(包括起始点前加入的单体)时,将聚合反应终止,并且将高压釜放空。将聚合物分散体从高压釜中排出,称重,测定其固体百分比,然后将其过滤以除去凝结的(未分散的)固体,接着冷却和融化以凝结分散的聚合物。在 100 至 110°C 和 6 至 10mmHg(0.8 至 1.3kPa)的真空烘箱中,将凝结物干燥过夜。测定熔融流动速率、熔点和 PPVE 含量。结果总结于表 6B 中。

[0230] 比较实施例 12

[0231] 此实施例类似于实施例 16,不同的是,通过在搅拌下将 6.0g $C_3F_7OCF_2CF_2COONH_4$ 加入到 900mL 去离子水中,来制备聚合反应表面活性剂溶液。所得混合物是澄清的,具有的 pH 为 7。不加入 PFPEA 2。不同的是,在聚合反应期间 PPVE 给料不增加,聚合反应和聚合物分离如实施例 16 中所述。结果总结于表 6A 和 6B 中。与具有非常少的未分散聚合物的实施例 16 相比,此实施例中制得的聚合物有 8.9% 未分散,表明 $C_3F_7OCF_2CF_2COONH_4$ 独自是较差的表面活性剂,然而它与 PFPEA 2 组合却很有效。

[0232] 实施例 17

[0233] 用于此实施例的聚合剂可如下制备:

[0234] a) 将 1.3g PFPEA 2、1.75g 叔丁醇、2.06g 去离子水和 0.2g 30 重量%氢氧化铵加入到小瓶中。摇晃后,混合物澄清。在搅拌下将混合物滴加到 510g 去离子水中。所得混合物(混合物 A)是澄清的,具有的 pH 为 9。

[0235] b) 将 5.2g $C_2F_5OCF(CF_3)COOH$ 放入到小瓶中,并且加入 3.0g 30 重量%氢氧化铵。在流动的冷水下摇晃盖封的小瓶,以消除中和热。所得混合物是澄清的。将它加入到混合物 A 中。所得混合物(混合物 B)保持澄清。其具有的 pH 为 10。

[0236] c) 将 2.45g PFPEA 2、3.3g 叔丁醇、3.88g 去离子水和 0.47g 30 重量%氢氧化铵依次加入到小瓶中,将其盖封并且摇晃,直至内容物为单相并且澄清。在剧烈搅拌下将此混合物滴加到 500mL 去离子水中。所得混合物是澄清的,具有的 pH 为 10。这是混合物 C。

[0237] d) 将 9.8g $C_2F_5OCF(CF_3)COOH$ 加入到小瓶中,其后还加入 3.53g 30 重量%氢氧化铵。在流动的冷水下摇晃盖封的小瓶,以消除中和热。所得混合物是澄清的。在剧烈搅拌下将此混合物滴加到混合物 C 中,获得混合物 D,这是澄清的,并且具有的 pH 为 9.5。

[0238] 然后将混合物 B 和 D 混合在一起,以制得混合物 BD,其是澄清的(雾度小于约 3%)。

[0239] 使用混合物 BD 作为聚合剂浓缩液,依照实施例 16 中的聚合反应步骤。结果总结于表 6A 和 6B 中。

[0240] 实施例 18

[0241] 通过向小瓶中依次加入以下物质,制备用于此实施例的聚合剂:3.0 克 Krytox® FSL、4.0 克叔丁醇和 4.75 克 DI 水。将其盖封并且剧烈摇晃,以制得乳状混合物。将 0.5 克 30 重量%氢氧化铵加入到所述小瓶中,并且再次将小瓶盖封并且摇晃,以获得起泡混合物,其在静置后变成无色透明的单相。在剧烈搅拌的同时,将此小瓶中的内容物缓慢加入到 900 克去离子脱气水中。所得混合物是无色透明的。

[0242] 向第二小瓶中加入 12 克 $C_2F_5OCF(CF_3)COOH$ 。向其中加入 4.3 克 30 重量%的氢氧化铵。将小瓶盖封,并且在流动的冷水下摇晃,以消除反应热。所得混合物是无色透明的。同样在剧烈搅拌的同时,将此第二小瓶中的内容物缓慢加入到上述 Krytox 混合物中。所得聚合剂浓缩液是无色透明的(雾度小于约 3%),用 pH 试纸测定, pH 为 9.5。

[0243] 依照实施例 16 中的聚合反应步骤。结果总结于表 6A 和 6B 中。

[0244] 比较实施例 13

[0245] 通过加入 15g $C_2F_5OCF(CF_3)COOH$ 和 5g 30 重量%氢氧化铵,制备用于此实施例的聚合剂。将小瓶盖封,并且在流动的冷水下摇晃,以消除反应热。所得混合物是无色透明

的。在搅拌下将其滴加到 900mL 去离子水中,获得略微浑浊的 pH 为 8.5 的溶液。九滴 30 重量%氢氧化铵,使 pH 达到 9.5。所述混合物仍略微浑浊。

[0246] 依照实施例 16 中的聚合反应步骤。结果总结于表 6A 和 6B 中。与不同之处在于聚合剂中包含 PFPEA 2 的实施例 17 和 18 相比,该比较实施例 13 制得包含 7.7%未分散聚合物的分散体。实施例 17 和 18 不产生未分散的聚合物。

[0247] 实施例 19

[0248] 通过将 13.6 克 $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ (FORAFAC™42) 加入到 900g 去离子脱气水中,来制备聚合剂。将此经由磁力搅拌器搅拌,直到固体完全溶解。所得混合物是无色透明的,具有的 $pH = 9.5$ 。

[0249] 向小瓶中加入 3.4 克 PFPEA 2、4.53 克叔丁醇和 5.41 克去离子水。将小瓶盖封并且摇晃,以制得乳状分散体。向其中加入 0.58 克 30 重量%的氢氧化铵。将小瓶再次盖封并且剧烈摇晃,以获得起泡混合物。静置后,内容物形成无色透明的单相。将小瓶内容物通过吸移管加入到上述 913.6 克 $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ 混合物中,所述吸移管浸没到澄清液体表面下方,并且进入到通过在磁力搅拌器上剧烈搅拌所述混合物而形成的高剪切区域内。在加入了小瓶所有内容物后,聚合剂浓缩液是无色透明的(雾度小于约 3%),用 pH 试纸测得 $pH = 10.5$ 。

[0250] 依照实施例 16 中的聚合反应步骤,不同的是加入 6200g 脱气水。结果总结于表 6A 和 6B 中。

[0251] 比较实施例 14

[0252] 通过将 17 克 $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ (FORAFAC™42) 加入到 900g 去离子脱气水中,来制备用于此实施例的聚合反应表面活性剂溶液。将此经由磁力搅拌器搅拌,直到固体完全溶解。所得混合物是无色透明的,具有的 $pH = 9.5$ 。

[0253] 依照实施例 16 中的聚合反应步骤,不同的是加入 6200g 脱气水。结果总结于表 6A 和 6B 中。与其中 $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ 与 PFPEA 2 组合作为聚合反应中的聚合剂,仅产生约 1%未分散聚合物的实施例 19 相比, $C_4H_9CH_2CH_2SO_3Na$ 单独作为聚合反应表面活性剂,获得包含 30%未分散聚合物的聚合物分散体。