



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454413 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200780020014. 8

(22) 申请日 2007. 05. 24

(30) 优先权数据

60/809, 714 2006. 05. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012509 2007. 05. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/142888 EN 2007. 12. 13

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·J·卡瓦诺夫 C·W·琼斯

(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 韦欣华

(51) Int. Cl.

C09D 127/18 (2006. 01)

C08L 27/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0964037 A1, 1999. 12. 15,

US 3055852 A, 1962. 09. 25,

EP 1035166 A1, 2000. 09. 13,

EP 0724915 A1, 1996. 08. 07,

审查员 王华

权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

用阴离子型聚合电解质分散剂稳定的浓缩含
氟聚合物分散体

(57) 摘要

包含平均粒度为大约 10 至大约 400 纳米的含
氟聚合物颗粒的含氟聚合物水分散体。该分散体
具有至少大约 35 至大约 70 重量%的固含量并包
含占含氟聚合物固体重量的大约 0. 03 重量%至
大约 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂。该
分散体具有至少大约 100 秒的胶凝时间。

1. 包含平均粒度为 10 至 400 纳米的含氟聚合物颗粒的含氟聚合物水分散体,所述分散体具有 35 至 70 重量%的固含量并包含占含氟聚合物固体重量的 0.03 重量%至 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂,所述分散体含有占分散体重量的少于 2 重量%的非离子型表面活性剂并具有至少 100 秒的胶凝时间。

2. 权利要求 1 的分散体,进一步包含酸含量为 20 重量%或更高的丙烯酸类聚合物。

3. 权利要求 1 的分散体,其中所述含氟聚合物颗粒具有 100 至 350 纳米的平均粒度。

4. 权利要求 1 的分散体,其中该分散体的固含量为 50 至 70 重量%。

5. 权利要求 1 的分散体,其中所述阴离子型聚合电解质分散剂以含氟聚合物固体重量的 0.1 重量%至 10 重量%的量存在。

6. 权利要求 2 的分散体,其中酸含量为 20%或更高的所述丙烯酸类聚合物以分散体的含水部分的 0.01 至 0.5 重量%的量存在。

7. 权利要求 2 的分散体,其中酸含量为 20%或更高的所述丙烯酸类聚合物以分散体的含水部分的 0.02 至 0.4 重量%的量存在。

8. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体含有占所述分散体重量的少于 300ppm 的含氟表面活性剂。

9. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体含有占所述分散体重量的少于 100ppm 的含氟表面活性剂。

10. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体含有占所述分散体重量的少于 50ppm 的含氟表面活性剂。

11. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体具有至少 300 秒的胶凝时间。

12. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体具有至少 500 秒的胶凝时间。

13. 权利要求 1 的分散体,进一步包含阴离子型表面活性剂。

14. 权利要求 13 的分散体,其中所述阴离子型表面活性剂以含氟聚合物固体重量的 0.05 至 10 重量%的量存在。

15. 权利要求 1 的分散体,具有至少 9.0 的 pH 值。

16. 权利要求 1 的分散体,具有至少 9.5 的 pH 值。

17. 权利要求 1 的分散体,具有大于 0.035N/m 的表面张力。

18. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂是具有线型或支化结构的阴离子型聚合物,其中阴离子基团沿聚合物链分布。

19. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂具有大于 150 的当量。

20. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂的当量小于 50,000。

21. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂的数均分子量为至少 500。

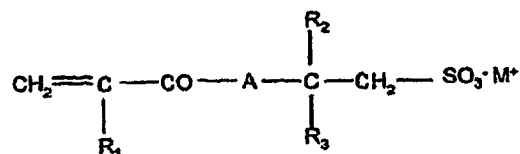
22. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂每分子含有至少 2 个阴离子官能团。

23. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂含有选自羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根和膦酸根的阴离子官能团。

24. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂不含氟原子。

25. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂选自单体的阴离子型均聚物或共聚物,该单体选自丙烯酸类或乙烯基单体。

26. 权利要求 25 的分散体,其中所述丙烯酸类单体选自(甲基)丙烯酰胺、呈相应盐形式的(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸的直链或支链 C_1-C_4 羟基酯、(甲基)丙烯酸 C_1-C_{12} 烷基酯,其中烷基可以是下列通式的直链或支链化合物:



其中 R_1 是 H 或 CH_3 ; R_2 和 R_3 , 相同或不同, 是 H 或任选支化的 C_1-C_8 烷基; M 是碱金属或碱土金属或铵, 且 A 是 NH、O 或 NCH_3 。

27. 权利要求 25 的分散体,其中所述阴离子型聚合电解质分散剂是丙烯酸类共聚物。

28. 权利要求 27 的分散体,其中所述阴离子型聚合电解质分散剂以含氟聚合物固体重量的 0.5 重量%至 5.5 重量%的量存在。

29. 权利要求 27 的分散体,其中所述丙烯酸类共聚物分散剂具有 2,000 至 100,000 的分子量。

30. 权利要求 27 的分散体,其中所述丙烯酸类共聚物分散剂是疏水的。

31. 权利要求 27 的分散体,其中所述丙烯酸类共聚物分散剂包含甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯共聚物。

32. 权利要求 31 的分散体,其中所述甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯共聚物包含 30 至 50 摩尔%的甲基丙烯酸单元和 50 至 70 摩尔%的甲基丙烯酸丁酯单元。

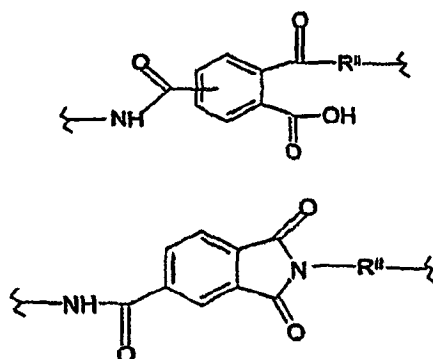
33. 权利要求 25 的分散体,其中乙烯基单体选自乙烯基芳族单体、 C_1-C_{12} 烷基乙烯基醚、和 C_1-C_{18} 脂族单羧酸的乙烯基酯。

34. 权利要求 33 的分散体,其中所述乙烯基芳族单体选自苯乙烯及其通过用羟基或甲基取代芳环的一个或多个氢原子和/或用甲基取代乙烯基的一个或多个氢原子而得的衍生物。

35. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂包含聚酰胺酸。

36. 权利要求 35 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂包含选自芳族聚酰胺酸或聚酰氨基酰胺酸的聚酰胺酸。

37. 权利要求 35 的分散体,其中聚酰胺酸含有下列单元:



其中 R'' 是二价亚芳基。

38. 权利要求 1 的分散体,其中阴离子型聚合电解质分散剂包含羧烷基纤维素,其中烷基包含 1 至 5 个碳原子。

39. 降低含有含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量并浓缩该

分散体的方法,包括:

用阴离子型聚合电解质分散剂使包含平均粒度为 10 至 400 纳米的含氟聚合物颗粒且固含量为 15 至 55 重量%的含氟聚合物分散体稳定;

使所述稳定化的含有含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂接触以将含氟表面活性剂含量降至预定水平;

在含氟表面活性剂含量已经被降低以产生含氟表面活性剂减少的分散体后从所述分散体中分离所述阴离子交换树脂;和

使用产生含有占分散体重量的少于 2 重量%的非离子型表面活性剂的分散体的方法将所述分散体浓缩至至少 35 重量%。

40. 权利要求 39 的方法,其中所述浓缩如下进行:将酸含量为 20 重量%或更高的丙烯酸类聚合物以所述分散体的水含量的 0.01 至 1 重量%的量添加到所述含氟表面活性剂减少的分散体中并对所述分散体施以造成所述分散体分离成含氟聚合物固含量高的下方相和含氟聚合物固含量低的上方相的条件,并回收所述下方相作为浓缩的含氟表面活性剂减少的分散体。

41. 权利要求 40 的方法,其中当进行酸含量为 20%或更高的丙烯酸类聚合物的所述添加时所述稳定化的含氟聚合物分散体的 pH 为至少 6。

42. 权利要求 40 的方法,其中当进行酸含量为 20%或更高的丙烯酸类聚合物的所述添加时所述稳定化的含氟聚合物分散体的 pH 为至少 9。

43. 权利要求 40 的方法,其中当进行酸含量为 20%或更高的丙烯酸类聚合物的所述添加时所述稳定化的含氟聚合物分散体的 pH 为至少 9.5。

44. 权利要求 39 的方法,其中通过电倾析进行所述浓缩。

45. 权利要求 39 的方法,其中所述的所回收的浓缩的含氟表面活性剂减少的分散体具有 35 至 70 重量%的固含量。

46. 权利要求 39 的方法,其中所述的所回收的浓缩的含氟表面活性剂减少的分散体包含少于 300ppm 的含氟表面活性剂。

47. 将含氟聚合物涂施到基底上的方法,包括:

提供包含含氟聚合物颗粒并具有 35 至 70 重量%固含量的浓缩的含氟聚合物水分散体,所述分散体包含占含氟聚合物固体重量的 0.03 重量%至 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂并含有占所述分散体重量的少于 300ppm 的含氟表面活性剂,所述分散体含有占分散体重量的少于 2 重量%的非离子型分散体;

将所述分散体涂施到所述基底上;和

将涂有分散体的所述基底加热以使所述含氟聚合物颗粒聚结在所述基底上。

48. 权利要求 47 的方法,其中所述基底是金属。

49. 权利要求 47 的方法,其中所述水分散体进一步包含铬酸。

50. 权利要求 47 的方法,其中所述基底是导管导线。

51. 包含权利要求 1 的分散体的涂料组合物,其进一步包含铬酸。

用阴离子型聚合电解质分散剂稳定的浓缩含氟聚合物分散体

[0001] 发明名称

[0002] 用阴离子型聚合电解质分散剂稳定的浓缩含氟聚合物分散体

技术领域

[0003] 本发明涉及浓缩的含氟聚合物分散体,更特别地涉及具有降低的含氟表面活性剂含量的浓缩稳定化分散体。

背景技术

[0004] 将含氟聚合物涂施到多种基底上以赋予脱模性、耐化学和耐热性、防腐蚀性、可清洁性、低可燃性、和耐候性。在含氟聚合物中,聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和改性 PTFE 的涂层提供最高热稳定性,但与四氟乙烯 (TFE) 共聚物不同,不能熔体加工以形成薄膜和涂层。因此,已经开发出涂施 PTFE 均聚物和改性 PTFE 的涂层的其它方法。一种这样的方法是以分散体形式涂施含氟聚合物的分散涂布法。如 Marks 等人,美国专利 3,037,953 中所教导,涂布法中所用的分散体通常是浓缩形式并含有显著量的非离子型表面活性剂,例如 6-8 重量%。类似的分散体和涂布法也用于制造可熔体加工的含氟聚合物的涂层。

[0005] 对于一些专用的含氟聚合物涂料分散体,用于稳定化的常用非离子型表面活性剂,如烷基酚乙氧基化物或脂肪醇乙氧基化物是不合适的。一种这样的分散体是其中使用铬酸作为底漆涂料的组分以提高与金属基底的粘合性的制剂。铬酸已经显示出侵袭非离子型表面活性剂,如 TRITON® X-100,一种烷基酚乙氧基化物。在过去,已经在这种底漆制剂中使用阴离子型表面活性剂,如十二烷基硫酸钠,这是因为其在铬酸存在下是稳定的。

[0006] 通常使用含氟表面活性剂作为含氟聚合物的分散聚合中的成分,该含氟表面活性剂充当非调聚 (non-telogenic) 分散剂。例如,含氟表面活性剂的这种用途的早期描述可见于授予 Berry 的美国专利 2,559,752。但是,由于环境考虑因素和由于含氟表面活性剂是昂贵的,已经开发出减少含氟表面活性剂和从含氟聚合物水分散体中回收含氟表面活性剂的方法。

[0007] 一种常见方法是如在美国专利 3,882,153 (Seki 等人) 和美国专利 4,282,162 (Kuhls) 和 US 6,833,403 (Bladel 等人) 中所教导通过吸附到离子交换树脂上来去除含氟表面活性剂。为了有效去除,如授予 Marks 等人的美国专利 3,037,953;授予 Miura 等人的 U. S. 6,153,688;和授予 Cavanaugh 等人的美国专利 6,956,078 中所公开,将这类分散体用非离子型表面活性剂,如烷基酚乙氧基化物或脂肪醇乙氧基化物稳定。使用用非离子型表面活性剂稳定的分散体,这是因为在不存在非离子型表面活性剂的情况下去除含氟表面活性剂通常造成该分散体凝结。

[0008] 如果试图对用阴离子型表面活性剂如十二烷基硫酸钠代替非离子型表面活性剂来稳定的上述含氟聚合物分散体使用阴离子交换法,该阴离子型表面活性剂会与含氟表面活性剂一起从分散体中去除,造成分散体凝结。

[0009] 需要具有降低的含氟表面活性剂含量的改进的稳定化浓缩含氟聚合物分散体。

发明内容

[0010] 本发明提供了包含平均粒度为大约 10 至大约 400 纳米的含氟聚合物颗粒的含氟聚合物水分散体。该分散体具有至少大约 35 至大约 70 重量%的固含量并包含占含氟聚合物固体重量的大约 0.03 重量%至大约 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂。该分散体具有至少大约 100 秒的胶凝时间。

[0011] 在本发明的分散体的优选实施方案中,该阴离子型聚合电解质分散剂具有大于大约 150 的当量。优选地,该阴离子型聚合电解质分散剂的当量小于大约 50,000。该阴离子型聚合电解质分散剂优选具有至少大约 500 的数均分子量。一个优选实施方案使用分子量为大约 2000 至大约 100,000 的丙烯酸类共聚物分散剂。优选地,该分散体包含分散体重量的少于大约 300ppm 的含氟表面活性剂。

[0012] 本发明进一步提供了降低含有含氟表面活性剂的含氟聚合物的水分散体的含氟表面活性剂含量并将该水分散体浓缩的方法,包括用阴离子型聚合电解质分散剂使包含平均粒度为大约 10 至大约 400 纳米的含氟聚合物颗粒且固含量为大约 15 至大约 55 重量%的含氟聚合物分散体稳定,使稳定化的含有含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体与阴离子交换树脂接触以将含氟表面活性剂含量降至预定水平,在含氟表面活性剂含量已经被降低以产生含氟表面活性剂减少的分散体后从该分散体中分离阴离子交换树脂,并使用产生基本不含非离子型表面活性剂的分散体的方法将该分散体浓缩至至少大约 35 重量%。

[0013] 本发明进一步涉及将含氟聚合物涂施到基底上的方法,包括提供包含含氟聚合物颗粒并具有大约 35 至大约 70 重量%固含量的浓缩的含氟聚合物水分散体,该分散体包含占含氟聚合物固体重量的大约 0.03 重量%至大约 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂并含有占分散体重量的少于大约 300ppm 的含氟表面活性剂,该分散体基本不含非离子型分散体;将该分散体涂施到基底上;并将涂有分散体的基底加热以使含氟聚合物颗粒聚结在基底上。

具体实施方式

[0014] 含氟聚合物

[0015] 本发明的含氟聚合物水分散体通过分散聚合(也称作乳液聚合)制造。含氟聚合物分散体由聚合物颗粒构成,该聚合物颗粒由单体制成,其中至少一种单体含有氟。本发明的水分散体的颗粒的含氟聚合物独立地选自三氟乙烯、六氟丙烯、单氯三氟乙烯、二氯二氟乙烯、四氟乙烯、全氟烷基乙烯单体、全氟(烷基乙烯基醚)单体、偏氟乙烯和氟乙烯的聚合物和共聚物。

[0016] 本发明中使用的分散体中所用的优选的含氟聚合物颗粒是聚四氟乙烯(PTFE)的不可熔体加工的颗粒,包括不可熔体加工的改性PTFE。聚四氟乙烯(PTFE)是指不存在任何显著共聚单体的聚合四氟乙烯本身。改性PTFE是指TFE与共聚单体的共聚物,该共聚单体的浓度如此小以致所得聚合物的熔点不会明显降至低于PTFE的熔点。这类共聚单体的浓度优选小于1重量%,更优选小于0.5重量%。优选使用至少大约0.05重量%的最小量以产生显著效果。该改性PTFE优选含有改进在烘烤(熔合)过程中的成膜能力的共聚单体改

性剂,例如全氟烯烃,尤其是六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE),其中烷基含有1至5个碳原子,其中全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)是优选的。也包括氯三氟乙烯(CTFE)、全氟丁基乙烯(PFBE)或将大(bulky)侧基引入该分子的其它单体。在本发明的这种优选形式中,PTFE通常具有至少 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔体蠕变粘度。因此,本发明的以这种形式使用的分散体中的树脂在分离和干燥时是不可熔体加工的。

[0017] 不可熔体加工是指在通过可熔体加工的聚合物的标准熔体粘度测定程序测试时没有检出任何熔体流动。该试验根据ASTMD-1238-00进行如下修改:机筒、孔口和活塞末端由耐蚀合金(由Haynes Stellite Co制造的Haynes Stellite 19)制成。将5.0克样品装入到保持在372°C下的9.53毫米(0.375英寸)内径机筒中。在将样品装入机筒后5分钟,将其在5000克载荷(活塞+重物)下挤出通过2.10毫米(0.0825英寸直径),8.00毫米(0.315英寸)长直角边缘孔口。这相当于44.8KPa(6.5磅/平方英寸)的剪切应力。没有观察到熔体挤出物。

[0018] 在一个优选实施方案中,在本发明中所用的分散体中的含氟聚合物颗粒包含高分子量的聚四氟乙烯(PTFE)核和较低分子量的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯壳。

[0019] 优选的不可熔体加工的PTFE或改性PTFE具有大约2.13至大约2.50的标准比重(SSG)。优选地,该SSG小于大约2.40,更优选小于大约2.30,最优选小于大约2.25。该SSG通常与PTFE或改性PTFE的分子量成反比。

[0020] 在本发明中所用的分散体中的含氟聚合物颗粒具有大约10纳米至大约400纳米,优选大约100纳米至大约350纳米的数均粒度。

[0021] 用于优选的PTFE聚合物的水分散聚合的典型方法是其中将TFE蒸气进料到含有含氟表面活性剂、石蜡和去离子水的加热反应器中的方法。如果需要降低PTFE的分子量,也可以添加链转移剂。添加自由基引发剂溶液,当聚合进行时,加入另外的TFE以保持压力。通过使冷却水循环通过反应器夹套,去除反应放出的热。在几小时后,停止进料,将反应器排空并用氮气吹扫,并将容器中的粗制分散体转移到冷却容器中。去除石蜡并分离出分散体并用分散剂稳定。

[0022] 分散体制造中所用的含氟表面活性剂是可溶于水的并包含阴离子亲水基团和疏水部分的非调聚的阴离子型分散剂。优选地,该疏水部分是含有至少四个碳原子并带有氟原子并具有不多于两个与亲水基团相邻的不带氟原子的碳原子的脂族氟烷基。使用这些含氟表面活性剂作为分散用的聚合助剂,并且由于它们不会链转移,它们不会导致形成具有不合意的短链长的聚合物。合适的含氟表面活性剂的详尽名单被公开在授予Berry的美国专利2,559,752中。优选地,含氟表面活性剂是具有6-10个碳原子的全氟化羧酸或磺酸,并通常以盐形式进行使用。合适的含氟表面活性剂是全氟羧酸铵,例如全氟辛酸铵或铵全氟辛酸盐(ammonium perfluorocaprylate或ammoniumperfluorooctanoate)。该含氟表面活性剂通常相对于所形成的聚合物的量以0.02至1重量%的量存在。使用该氟化表面活性剂以辅助聚合法,但留在分散体中的量被显著降低,如将在下面所解释。

[0023] 优选用于制造本发明的分散体的引发剂是自由基引发剂。它们可以是具有相对较长半衰期的那些,优选为过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸钾。为了缩短过硫酸盐引发剂的半衰期,可以使用含或不含金属催化盐如Fe(III)的还原剂,如亚硫酸氢铵或焦亚硫酸钠。

或者,可以使用短半衰期的引发剂,如高锰酸钾 / 草酸。

[0024] 除了长半衰期的过硫酸盐引发剂外,也可以添加少量的短链二羧酸,如丁二酸,或产生丁二酸的引发剂,如过氧化丁二酰(DSP)以减少凝结物。

[0025] 为了制造如下所述的具有低的含氟表面活性剂含量的分散体,添加如在下面更详细描述的是足量阴离子型聚合电解质分散剂以防止含氟表面活性剂含量降低时分散体的凝结。通常,在含氟表面活性剂减少之前添加分散剂以稳定化。

[0026] 如下所述将该分散体浓缩。该浓缩的水分散体具有至少大约 35 重量%,优选至少大约 40 重量%,更优选至少大约 45 重量%的含氟聚合物固含量。该浓缩的水分散体的含氟聚合物固含量可以为至少大约 35 重量%至大约 70 重量%,优选至少大约 40 重量%至大约 70 重量%,更优选至少大约 45 重量%至大约 70 重量%,尤其是至少大约 50 重量%至大约 70 重量%。

[0027] 本发明的水分散体基本不含非离子型表面活性剂。“基本不含”是指该分散体不含非离子型表面活性剂或含有如此少的非离子型表面活性剂以使这类非离子型表面活性剂将不会干扰最终用途。优选地,该分散体含有占分散体重量的少于大约 2 重量%的非离子型表面活性剂,优选少于大约 1 重量%,更优选少于大约 0.5 重量%,尤其少于 0.1 重量%。

[0028] 分散剂

[0029] 含氟聚合物分散体通常用表面活性剂稳定。表面活性剂在同一个分子中具有亲水部分和疏水部分。这些可以是阳离子型、非离子型或阴离子型的。典型的阳离子型表面活性剂具有带正电的亲水部分(如烷基化卤化铵)和疏水部分(如长链脂肪酸)。阴离子型表面活性剂具有带负电的亲水部分(如羧酸盐或硫酸盐)和作为疏水部分的长链烃部分。非离子型表面活性剂不含带电基团但具有疏水部分,其通常是与其它两种类型的表面活性剂类似的长链烃。非离子型表面活性剂的亲水部分通常含有水溶性官能,如由与环氧乙烷聚合而生成的乙烯醚链。水溶性归因于醚氧原子与来自水的质子的氢键合。表面活性剂通过用朝颗粒取向的表面活性剂的疏水部分和在水相中的表面活性剂的亲水部分涂布颗粒来使聚合物颗粒稳定。在带电表面活性剂的情况下,一定的稳定性也归因于颗粒之间的电荷排斥作用。表面活性剂通常显著降低表面张力并能够用分散体更好地润湿表面。相反,在本发明的分散体中使用阴离子型聚合电解质分散剂以稳定化。这些分散剂与表面活性剂的不同在于它们不含明显的亲水和疏水部分。含氟聚合物分散体的稳定化据信在阴离子型聚合电解质分散剂涂布含氟聚合物颗粒时发生。分散剂上所带的阴离子基团提高了颗粒上的表面电荷并通过颗粒之间的电荷排斥作用来产生稳定性。与表面活性剂不同,这些分散剂通常对分散体表面张力几乎没有(即使有的话)显著影响。含有阴离子型聚合电解质分散剂的分散体的表面张力仍然高,除非添加表面活性剂以改变润湿性质,以控制粘度,改进稳定性等。非离子型表面活性剂显著降低了水溶液的表面张力。相反,通常使用聚合电解质作为胶态分散体的絮凝剂,而通常使用表面活性剂以稳定胶态分散体。本发明的优选分散体的表面张力在 25℃ 下大于大约 0.035N/m(35 达因 / 厘米),优选大于大约 0.04N/m(40 达因 / 厘米),再更优选大于大约 0.045N/m(45 达因 / 厘米)。

[0030] 根据本发明的分散体和方法使用的阴离子型聚合电解质分散剂 优选为具有线型或支化结构的阴离子型聚合物,其中阴离子基团沿聚合物链分布,任选也存在于链端基中。该聚合电解质优选具有大于大约 150,优选大于大约 200,再更优选大于大约 250 的当量,该

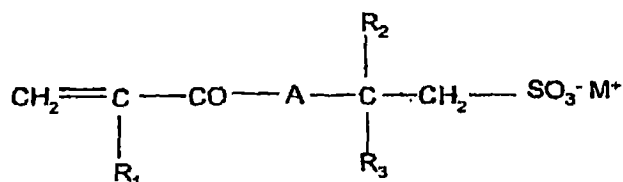
当量被定义为分子量 / 聚合电解质中存在的阴离子基团数。通常,本发明的方法中可用的阴离子型聚合电解质分散剂的当量小于大约 50,000,优选小于大约 10,000,更优选小于大约 3,000,再更优选小于大约 1,500。

[0031] 该阴离子型聚合电解质分散剂的数均分子量优选为至少大约 500,更优选大约 500 至大约 100,000。更优选地,分子量为至少大约 1,000。尤其优选的实施方案具有大约 2,000 至大约 100,000,优选 5,000 至大约 20,000 的分子量。

[0032] 本发明的方法中可用的阴离子型聚合电解质分散剂优选在该分子中含有大于或等于 2,更优选大于或等于 5 的阴离子官能团的数量。在阴离子型聚合电解质试剂的分子中存在的阴离子基团优选选自羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、膦酸根,更优选为羧酸根、硫酸根、磺酸根,再更优选为羧酸根。通常,该阴离子型聚合电解质分散剂不含氟原子。

[0033] 优选地,根据本发明使用的阴离子型聚合电解质分散剂选自单体的阴离子型均聚物或共聚物,该单体选自丙烯酸或乙烯基单体,其优选提供大量的如上所述的阴离子基团,产生如上定义的当量。优选地,丙烯酸单体选自(甲基)丙烯酰胺、呈相应盐形式的(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸的直链或支链 C_1 - C_4 羟基酯、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷基酯,其中烷基可以是下列通式的直链或支链化合物:

[0034]



[0035] 其中 R_1 是 H 或 CH_3 ; R_2 和 R_3 相同或不同,是 H 或任选支化的 C_1 - C_8 烷基;M 是碱金属或碱土金属或铵,且 A 是 NH、O 或 NCH_3 。

[0036] 在可以提供根据本发明使用的阴离子型聚合电解质的乙烯基单体中,可以使用乙烯基芳族单体,优选苯乙烯及其通过用羟基或甲基取代芳环的一个或多个氢原子和/或用甲基取代乙烯基的一个或多个氢原子而得的衍生物,例如 α -甲基苯乙烯; C_1 - C_{12} 烷基乙烯基醚,例如甲基-、乙基-、正丙基-、异丙基-、正丁基-、异丁基-和 2-乙基己基-乙烯基醚;和 C_1 - C_{18} 脂族单羧酸的乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯基-2-乙基-己酸酯、和硬脂酸乙烯酯。

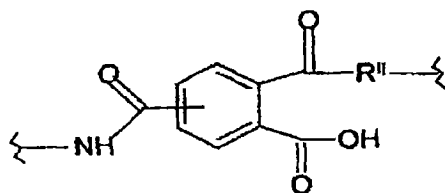
[0037] 一种或多种选自丙烯酸或乙烯基单体的单体的均聚物或共聚物可根据现有技术的公知方法通过在自由基或离子加成的水悬浮液聚合反应获得。参见例如 Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 第 III 版,第 18 卷,第 720-744 页。在水悬浮液中自由基聚合的情况下,作为自由基引发剂,优选使用在单体中可溶的那些,此外使用悬浮剂、表面活性剂。

[0038] 作为自由基引发剂,例如使用脂族和芳族过氧化物,例如叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酰、月桂基过氧化物、叔丁基过氧基二乙基乙酸酯,或不稳定的偶氮化合物,如偶氮二异丁腈。在单体混合物中,也可以任选使用链转移剂。可以例如提到硫醇化合物,如巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、巯基乙酸、巯基丙酸、丁基硫醇、正十二烷基硫醇。聚合温度为引发剂分解的那些温度,且通常为大约 50°C 至大约 120°C 。对于悬浮剂,参见例如 EP457,356。

[0039] 其它可用的阴离子型聚合电解质分散剂是聚酰胺酸, 优选芳族聚酰胺酸或聚酰氨基酰胺酸。这些聚合物的重复单元的实例是:

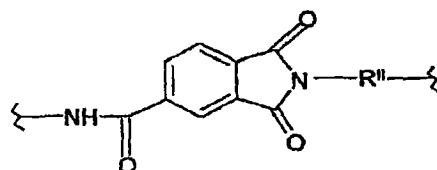
[0040] 酰氨基酰胺酸:

[0041]



[0042] 酰氨基亚氨基单元:

[0043]



[0044] 其中 R'' 是二价亚芳基。参见例如美国专利 No. 6, 479, 581, 其描述了这类聚合物的制备。

[0045] 其它可用的阴离子型聚合电解质分散剂是羧烷基纤维素, 其中烷基包含 1 至 5 个, 优选 1 至 3 个碳原子, 例如羧甲基纤维素。

[0046] 根据本发明可用的聚合电解质分散剂是例如以商标 **Craymul®** 8212 (Cray Valley)、**Torlon®** AI30 (Solvay Advanced Polymers)、**Torlon®** AI50 (Solvay Advanced Polymers)、**Elvacite®** 2669 和 **Elvacite®** 2776 (Lucite International) 和 **Joncryl®** DFC 3025 (Johnson Polymer) 出售的那些。

[0047] 根据本发明使用的阴离子型聚合电解质通常可溶于水。可以任选添加可与水混溶的助溶剂, 如醇, 例如异丙醇, 酮, 例如 N-甲基吡咯烷酮。

[0048] 以基于含氟聚合物固体重量的重量百分比表示, 阴离子型聚合电解质分散剂以大约 0.03 至大约 10 重量%, 优选大约 0.1 重量%至大约 10 重量%, 更优选大约 0.2 重量%至大约 5 重量%, 再更优选大约 0.5 重量%至大约 3 重量%的量进行添加。聚合电解质的量通常取决于所用聚合电解质的类型。本领域技术人员可以容易地确定足以产生所需稳定性的适当量。

[0049] 一类优选的阴离子分散剂是丙烯酸类共聚物, 更优选为被描述为疏水丙烯酸类共聚物的丙烯酸类共聚物。这种类型的聚合物的实例由 Rohm and Haas 以商标 **TAMOL®** 681、**TAMOL®** 2001、**TAMOL®** 165A 和 **TAMOL®** 731A 出售。这类分散剂已知用在丙烯酸基油漆中以防止颜料附聚, 但它们没有已知用在含氟聚合物分散体中。本发明中所用的优选丙烯酸类共聚物分散剂包含甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸丁酯共聚物。更优选地, 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸丁酯共聚物包含大约 30 至大约 50 摩尔%甲基丙烯酸单元和大约 50 至大约 70 摩尔%甲基丙烯酸丁酯单元。在使用这种类型的丙烯酸类共聚物阴离子型聚合电解质的本发明的实施方案中, 占含氟聚合物固体重量的大约 0.5 重量%至大约 5.5 重量%的丙烯酸类共聚物的量据发现是尤其有用的。丙烯酸类共聚物分散剂的百分比基于活性成分。

[0050] 本发明的优选丙烯酸类共聚物分散剂具有大约 2,000 至大约 100,000 的分子量,更优选具有大约 5,000 至大约 20,000 的分子量。

[0051] 尽管丙烯酸类共聚物分散剂可以以酸形式供应,但其以盐形式用在本发明的含氟聚合物分散体中以实现有效稳定化。尽管可以使用各种盐形式,但丙烯酸类共聚物分散剂的优选形式是铵盐形式以使其不会将外来阳离子引入分散体。为使丙烯酸类共聚物分散剂主要为盐形式并可溶于水,含氟聚合物分散体的 pH 值优选为至少大约 9,更优选至少大约 9.5。

[0052] 分散体剪切稳定性 – 胶凝时间

[0053] 根据本发明,该分散体具有通过本申请的试验方法中所述的胶凝时间试验测得的至少大约 100 秒的胶凝时间。胶凝时间是分散体在高剪切条件下的抗凝结性的度量并因此是分散体在对分散体施以剪切的加工过程中的稳定性的指征。尽管受到包括固含量、pH 值、聚合物分子量、聚合物颗粒形态、分散体中的其它材料等在内的各种因素影响,但至少 100 的胶凝时间表明,该阴离子型聚合电解质分散剂用以将聚合物充分稳定以便正常操作和加工,例如充分稳定以便在阴离子交换柱中去除含氟表面活性剂。更优选地,胶凝时间为至少大约 300 秒,再更优选至少大约 500 秒,再更优选至少大约 1000 秒,最优选至少大约 1500 秒。本发明提供的胶凝时间的优选范围为大约 100 秒至大约 2000 秒。根据本发明的优选形式,该分散体含有占分散体重量的少于大约 300ppm 的含氟表面活性剂,并具有如上所示的胶凝时间。优选地,在含氟表面活性剂含量小于大约 100ppm,最优选小于大约 50ppm 时观察上述胶凝时间。

[0054] 上述疏水丙烯酸类共聚物阴离子聚合电解质根据本发明尤其可以用于提供合意的胶凝时间。

[0055] 含氟表面活性剂减少

[0056] 根据本发明的降低含有含氟表面活性剂的含氟聚合物水分散体的含氟表面活性剂含量并浓缩该分散体的方法,将用阴离子型聚合电解质分散剂稳定的分散体的含氟表面活性剂含量降至预定水平。所得分散体具有比仅经过聚合的分散体 (as polymerized dispersion) 降低的含氟表面活性剂含量,并优选具有占总分散体重量的小于大约 300ppm 的含氟表面活性剂含量。优选地,含氟表面活性剂含量小于大约 100ppm,更优选小于大约 50ppm。

[0057] 可以通过本领域中已知的各种程序降低含氟表面活性剂含量。在本发明的优选实施方案中,通过吸附到阴离子交换树脂上来去除含氟表面活性剂。分散体与阴离子交换树脂的接触优选在浓缩前进行,尤其是当在使用添加在授予 Jones 的美国专利 5,272,186 中所述的具有高的酸含量的丙烯酸类聚合物的优选浓缩方法时,因为具有高的酸含量的丙烯酸类聚合物可能被吸附到阴离子交换树脂上。

[0058] 可以使用使分散体与阴离子交换树脂接触的各种任何技术进行该方法的离子交换。例如,可以通过在搅拌釜中将离子交换树脂珠添加到分散体中进行该方法,其中形成分散体和树脂的浆料,然后通过过滤将分散体与阴离子交换树脂珠分离。另一合适的方法是使该分散体通过阴离子交换树脂固定床而非使用搅拌釜。可以向上或向下流过该床并且不需要单独的分离步骤,因为树脂留在固定床中。

[0059] 在高到足以促进离子交换速率和降低分散体粘度但低于树脂以有害的高速率降

解或观察到粘度升高的温度的温度下进行分散体的接触。处理温度上限随所用聚合物和非离子型表面活性剂的类型而变。通常,温度为 20℃至 80℃。

[0060] 如果需要,可以从阴离子交换树脂中回收含氟表面活性剂,或可以以环境上可接受的方法,例如通过焚化来处置带有含氟表面活性剂的树脂。如果需要回收含氟表面活性剂,该含氟表面活性剂可以通过洗脱从树脂中去除。通过使用如 Seki 在美国专利 3,882,153 中所述的氨溶液,通过如 Kuhls 在美国专利 4,282,162 中所述的稀无机酸与有机溶剂(例如 HCl/乙醇)的混合物,或通过强无机酸如硫酸和硝酸,将吸附的氟化羧酸转移到洗脱剂中,容易实现吸附在阴离子交换树脂上的含氟表面活性剂的洗脱。洗脱剂中高浓度的含氟表面活性剂可以容易地通过常见方法,如酸沉积、盐析和其它浓缩方法等以纯酸形式或以盐形式回收。

[0061] 离子交换树脂

[0062] 用于降低水分散体的含氟表面活性剂含量的离子交换树脂包括阴离子型树脂,但也可以包括其它树脂类型,如阳离子型树脂,例如在混合床中。所用阴离子型树脂可以是强碱性或弱碱性的。合适的弱碱性阴离子交换树脂含有伯胺、仲胺或叔胺基团。合适的强碱性阴离子交换树脂含有季铵基团。尽管弱碱性树脂是可用的,这是因为它们可以更容易地再生,但在需要将含氟表面活性剂降至非常低含量并高度利用树脂时,强碱性树脂是优选的。强碱性离子交换树脂也具有对介质的 pH 值较不敏感的优点。强碱阴离子交换树脂具有缔合的抗衡离子并通常可以以氯化物或氢氧化物形式获得,但如果需要则容易被转化成其它形式。带有氢氧化物、氯化物、硫酸盐和硝酸盐的阴离子交换树脂可用于去除含氟表面活性剂,但氢氧化物形式的阴离子交换树脂是优选的以防止引入另外的阴离子和提高阴离子交换过程中的 pH 值,这是因为高 pH 值,即大于 9,在船运前的产品中是合意的,以抑制细菌生长。合适的具有季铵基团以及三甲基胺部分的市售强碱阴离子交换树脂的实例包括 **DOWEX® 550A**、US Filter A464-OH、SYBRON M-500-OH、SYBRON ASB1-OH、PUROLITE A-500-OH、Itochu TSA 1200、**AMBERLITE® IR 402**。合适的具有季铵基团以及二甲基乙醇胺部分的市售强碱阴离子交换树脂的实例包括 US Filter A244-OH、**AMBERLITE® 410**、**DOWEX® MARATHON A2** 和 **DOWEX® UPCORE Mono A2**。

[0063] 本方法中使用的用于减少含氟表面活性剂的离子交换树脂优选为单分散的。优选地,在该离子交换树脂珠的数均粒度分布中,95%的珠粒具有在数均珠粒直径 ± 100 微米内的直径。

[0064] 浓缩

[0065] 根据本发明使用提供基本不含非离子型表面活性剂的浓缩分散体的方法进行浓缩。通常用于含氟聚合物分散体的稳定化的非离子型表面活性剂,如烷基酚乙氧基化物或脂肪醇乙氧基化物具有大约 30℃至大约 90℃的浊点,其能够通过如在授予 Marks 等人的美国专利 3,037,953 中所公开的相分离法进行浓缩。另一方面,阴离子型聚合电解质分散剂通常在大约 30℃至大约 90℃之间没有明显的浊点。因此,根据本发明使用其它方法提供所需浓度,这留下不含非离子型表面活性剂的浓缩分散体。

[0066] 一种优选的浓缩方法使用如在授予 Jones 的美国专利 5,272,186 中所述的高酸含量的丙烯酸类聚合物。如下进行浓缩:将酸含量为 20 重量%或更高的丙烯酸类聚合物以分散体的水含量的大约 0.01 至大约 1 重量%的量添加到含氟表面活性剂减少的分散体中并

对该分散体施以造成该分散体分离成含氟聚合物固含量高的下方相和含氟聚合物固含量低的上方相的条件,并回收该下方相作为浓缩的含氟表面活性剂减少的分散体。

[0067] 为了进行该优选浓缩方法,美国专利 5,272,186 陈述,应该将分散体的 pH 值调节至至少大约 6。如上所述,分散体的 pH 值优选为至少大约 9,更优选至少 9.5 以使用优选的阴离子型聚合电解质分散剂有效稳定化以致调节通常是不必要的。如果 pH 调节是必要的,通常使用碱,如氢氧化铵。浓缩中优选使用的丙烯酸类聚合物浓缩剂具有 20 重量%或更高的酸含量。优选地,高酸含量的丙烯酸类聚合物具有大约 50,000 至大约 1,000,000 的重均分子量,并以分散体的水部分的重量的大约 0.01 重量%至大约 0.5 重量%的量进行使用,更优选大约 0.02 至大约 0.4 重量%。在一个优选实施方案中,丙烯酸类聚合物具有大约 200,000 至 1,000,000 的分子量。在另一优选实施方案中,丙烯酸类聚合物以分散体的水性部分重量的大约 0.03 至大约 0.2 重量%的量添加。尤其优选的高酸含量的丙烯酸类聚合物是聚丙烯酸。

[0068] 在添加酸含量为 20 重量%或更高的丙烯酸类聚合物后,对该分散体施以造成发生相分离的条件。通常,这包括使分散体静置在环境条件下,优选不搅拌。相分离形成一般固含量为大约 35 重量%至大约 70 重量%,优选大约 40 重量%至大约 70 重量%,更优选大约 50 重量%至大约 70 重量%的浓缩分散体作为下方相。上方相具有明显更低的固含量,优选低于大约 1 重量%。

[0069] 另一优选浓缩方法是电倾析。使用从装有分散体的容器的任一端的电极施加的直流电势,通过 PTFE 颗粒的电泳迁移实现通过电倾析的固体浓缩。被阴离子型分散剂包围的带负电的 PTFE 颗粒在外加场中移向阳极。在电极之间的容器中垂直悬挂半透隔膜并形成浓缩池并防止颗粒接触阳极。浓缩的分散体沿膜的一面下移且贫化的(depleted)分散体在另一面上上移。更稠密的浓缩分散体沉降到该容器底部并可以隔一定时间取出。上清液留在顶部。

[0070] 涂布应用

[0071] 本发明进一步涉及将含氟聚合物涂施到基底上的方法,包括提供包含含氟聚合物颗粒的并具有大约 35 至大约 70 重量%固含量的浓缩的含氟聚合物水分散体,该分散体包含含氟聚合物固体重量的大约 0.03 重量%至大约 10 重量%的阴离子型聚合电解质分散剂并含有占分散体重量的少于大约 300ppm 的含氟表面活性剂,该分散体基本不含非离子型分散体;将该分散体涂施到基底上;并将涂有分散体的基底加热以使含氟聚合物颗粒聚结在基底上。

[0072] 本发明的方法尤其适用于金属基底,优选用于含铬酸作为底漆涂料的组分以提高与金属的粘合性的涂料组合物。一种这样的应用是导管导线(catheter guide wire)的涂布。其它应用包括多种金属工艺设备部件,如辊、槽、盘等的涂布。已知的涂布应用技术和设备可以修改以用于根据本发明的方法。

[0073] 对于一些应用,将阴离子型表面活性剂,如十二烷基硫酸铵或十二烷基硫酸碱金属盐,例如,将十二烷基硫酸钠添加到本发明的含氟聚合物分散体中。阴离子型表面活性剂的添加可以降低粘度和提高分散体的稳定性。对于涂布用途,阴离子型表面活性剂可以改进润湿特性。阴离子型表面活性剂可以在减少含氟表面活性剂后的任何时间被添加到分散体中。但是,通常优选在浓缩后添加阴离子型表面活性剂以防止在浓缩过程中随水相去除

而损失阴离子型表面活性剂。优选地,阴离子型表面活性剂在本发明的稳定化分散体中以含氟聚合物固体重量的大约 0.05 至大约 5 重量%的量存在。

[0074] 试验方法

[0075] 粗制(仅经过聚合的)含氟聚合物分散体的固含量通过将分散体的重量等分试样蒸发至干并将干燥的固体称重来进行重量分析测定。固含量以基于 PTFE 和水的总重量的重量%表示。或者,可以使用液体比重计测定分散体的比重并随后参考将比重与固含量关联的表(该表由从水的密度和聚合的 PTFE 的密度推导出的代数式构成)以测定分散体的固含量。

[0076] 粗制分散体上的数均分散体粒度通过光子相关光谱法测量。PTFE 树脂的标准比重(SSG)通过 ASTM D-4895 的方法测量。如果存在表面活性剂,其可以在通过 ASTM D-4895 测定 SSG 之前通过 ASTM-D-4441 中的提取程序去除。

[0077] 稳定化的分散体的表面活性剂和固含量通过大致遵循 ASTM D-4441 但使用使水而非表面活性剂蒸发的时间和温度将分散体的小重量等分试样蒸发至干来进行重量分析测定。然后将该样品在 380°C 下加热以去除表面活性剂并再称重。表面活性剂含量以基于含氟聚合物固体的重量%表示。

[0078] 胶凝时间通过分散体在掺合机中完全胶凝所花费的时间测量。将 200 毫升分散体装在 Waring 商业防爆掺合机(型号 707SB, 1 夸脱大小, 高速运行, 空气要求 -10scfm@10psi, 可获自 Waring of NewHartford, Connecticut) 中。该掺合机具有 1 升容量并具有对发动机的空气吹扫。将该分散体在最高速度下搅拌直至分散体胶凝。胶凝点相当锐利并且容易测定。胶凝时间以秒记录。如果该分散体没有在 1/2 小时(1800 秒)内胶凝, 终止该试验以避免损害掺合机。然后将该掺合机在每次测定后完全拆卸并清洁。

[0079] 含氟表面活性剂含量通过 GC 技术测量, 其中用酸性甲醇将含氟表面活性剂酯化。

[0080] 使用全氟庚酸作为内标。在添加电解质和己烷后, 将该酯萃取到己烷上层中。通过注射到在保持在 120°C 下的装有在 70/80 目 Chromosorb W. AW. DMCS. 上的 10% OV-210 的 20ft×2mm I.D. 的玻璃 GC 柱上来分析己烷层。检测器为 ECD, 且 95% 氩气 / 5% 甲烷的载气具有 20 至 30 毫升 / 分钟的流速。

[0081] 实施例

[0082] 含氟聚合物

[0083] 使 TFE 聚合以产生含有具有大约 2.20 的 SSG 和大约 220 纳米数均粒度的 PTFE 颗粒的粗制 PTFE 均聚物分散体。该粗制的仅经过聚合的分散体含有大约 45% 含氟聚合物固体并具有大约 1800ppm 的 APFO 含量。为了测定胶凝时间, 如下列实施例中所述地使用粗制的仅经过聚合的分散体。

[0084] 分散剂

[0085] 由 Rohm and Haas 供应的 TAMOL® 681 是分子量为大约 10,000 的含有大约 39% 甲基丙烯酸和大约 61% 甲基丙烯酸丁酯的共聚物的铵盐。该分散剂以粘度为 9700cps 的在水中非常粘的液体形式收到, 并含有 35% 活性成分。该共聚物被描述为疏水的。

[0086] Rohm and Haas 供应的 TAMOL® 2001 是与 TAMOL® 681 相同的钠盐。该分散剂以粘度为 20cps 且 pH 值 3.4 的在丙二醇中的乳白色液体形式收到并含有 42% 活性成分。为了有效使用, 加入氢氧化铵以形成离子化盐。在 Tamol 2001 中加入氢氧化铵产生

非常高的粘度,大约 38,000cps。如果将 Tamol 稀释到 20%或更低,在添加氢氧化铵时粘度小于 40cps。或者,可以将 Tamol 混入该分散体,随后可以添加氢氧化铵。

[0087] TAMOL® 165A- 疏水丙烯酸类共聚物。TAMOL® 165A 具有 660cps 的粘度。该等级含有 21%活性成分。

[0088] TAMOL® 731 A- 疏水丙烯酸类共聚物。TAMOL® 731 A 具有 56cps 的粘度并含有 25%活性成分。

[0089] TAMOL® 1124- 含有 50%活性成分的亲水丙烯酸类共聚物。

[0090] TAMOL® 963- 含有 35%活性成分的聚酸 (poly-acid) 分散剂。

[0091] 离子交换树脂

[0092] 由 US Filter 提供的 A244-OH 是氢氧化物形式的具有季铵基团以及二甲基乙醇胺部分的可购得的强碱阴离子交换树脂。

[0093] 实施例 1

[0094] 将几个 200 克的在 41 重量%固含量下的仅经过聚合的 (粗制)PTFE 分散体样品装在 8 盎司玻璃广口瓶中。该广口瓶子大约 3/4 满。

[0095] 样品 1 只含仅经过聚合的 PTFE 分散体。

[0096] 样品 2 含有用占 PTFE 干重量的 1.22 重量%的TAMOL® 681 (基于活性成分)稳定的仅经过聚合的 PTFE 分散体。

[0097] 样品 3 含有仅经过聚合的 PTFE 分散体以及 6 重量%湿 US FilterA-244-OH 离子交换树脂。

[0098] 样品 4 含有用占 PTFE 干重量的 1.22 重量%的TAMOL® 681 稳定的仅经过聚合的 PTFE 分散体和 6 重量%的湿 US Filter A-244-OH 离子交换树脂。

[0099] 将广口瓶子放在Brunnell Wrist Action Shaker上并在室温下在1的速度设定值 (在样品 3 和 4 中适合实现离子交换树脂和 PTFE 分散体的良好混合的设定值) 下振荡。

[0100] 只含 PTFE 分散体的样品 1 在振荡大约 1.5 小时后 2/3 凝结。

[0101] 含有占 PTFE 干重量的 1.22wt%的TAMOL® 681 的样品 2 在 2 小时振荡后在视觉上不变,表明TAMOL® 681 提供一定程度的剪切稳定性。

[0102] 含有离子交换树脂的样品 3 在一加入离子交换树脂时就立即凝块。在振荡 1 小时后,pH 值从 3.5 升至 4.1,且电导率从 1685 微西门子 / 厘米降至 183,表明发生 APFO 去除。在 2 小时后,PTFE 完全凝结且离子交换树脂被 PTFE 凝胶包封。

[0103] 含有 3.5%TAMOL® 681 和 6 重量% A-244-OH 离子交换树脂的样品 4 在振荡 2 小时后在视觉上不变,即不存在任何凝结且离子交换树脂仍浮在分散体表面上。pH 值升高且电导率下降,表明已经发生了一些 APFO 去除。

[0104] 实施例 2- 通过胶凝时间测得的剪切稳定性

[0105] 为了确定 TAMOL® 681 的有效含量,将仅经过聚合的 PTFE 分散体和 TAMOL® 681 的样品在 Waring 掺合机中在高速下进行剪切直至分散体胶凝。所得胶凝时间显示在下表 1 中。剪切稳定性据发现高度取决于TAMOL®的浓度。重量% Tamol 681 基于活性成分相对于 PTFE 固含量表示。

[0106] 表 1

[0107] 重量%TAMOL® 681 胶凝时间,秒

[0108]	0.35	2
[0109]	0.70	4
[0110]	1.05	3
[0111]	1.49	43
[0112]	1.75	727

[0113] 实施例 3- 含氟表面活性剂去除

[0114] 制备具有 41 重量%固体的在仅经过聚合的 PTFE 中含有 1.75 重量%TAMOL® 681(基于活性成分)的分散体。追加氢氧化铵以确保 pH 值保持高于 9.5。加入不定量的 A-244-OH 离子交换树脂并在 BrunnellWrist Action Shaker 上以 1 的速度设定值将样品振荡 3 小时。然后基于总分散体重量分析样品的 APFO 含量。结果如下所示。

[0115] 表 2

[0116]	重量% A-244-OH 树脂	APFO ppm
[0117]	1.2	879
[0118]	3.5	434
[0119]	5.8	232
[0120]	8.1	149
[0121]	10.5	99.8
[0122]	12.8	64

[0123] 结果表明,TAMOL® 681 提供了足够的稳定性以使离子交换,从而降低在含氟聚合物分散体中的 APFO 的含量。离子交换树脂不会去除TAMOL®以及 APFO 也是一个良好的指征。

[0124] 可以通过使用附加的离子交换树脂或通过提高进行离子交换的温度来进一步改进离子交换速率。

[0125] 实施例 4

[0126] 在存在 APFO 的仅经过聚合的 PTFE 分散体中测试另外等级的 TAMOL®的剪切稳定性。从下文可以看出,疏水的丙烯酸类共聚物表现出良好的剪切稳定性,而亲水的丙烯酸类共聚物没有。进行试验测定不同等级产生充足剪切稳定性所需的最少量,以如下表所示。如下看出,疏水共聚物分散剂表现出合意的剪切稳定性,而亲水共聚物分散剂和聚酸等级没有。

[0127] 表 3- 含不同等级TAMOL®的胶凝时间

[0128]	TAMOL®类	重量%TAMOL®	胶凝时间,	描述
[0129]	型	活性成分.*	秒	
[0130]	T-2001	1.79	385	疏水
[0131]	T-2001	3.19	1042	疏水
[0132]	T-165A	2.43	>1800	疏水
[0133]	T-165A	1.77	>1800	疏水
[0134]	T-165A	1.46	430	疏水
[0135]	T-731A	2.43	>1800	疏水
[0136]	T-731A	1.76	509	疏水

[0137]	T-1124	3.19	2	疏水
[0138]	T-1124	6.38	2	疏水
[0139]	T-963	3.19	0	聚酸,添加时
[0140]				PTFE 胶凝

[0141] * 基于 PTFE

[0142] 实施例 5

[0143] 此实施例说明了在阴离子交换柱中含有丙烯酸类共聚物分散剂的含有含氟表面活性剂的含氟聚合物分散体的减少和随后使用高酸含量的丙烯酸类聚合物的浓缩。

[0144] 将 100 份仅经过聚合的 PTFE (43.5 重量%固体) 与 1.74 份 TAMOL® 2001 (基于活性成分) 混合。将该分散体温和搅拌并加入氢氧化铵以使 pH 值达到 9.8。使该分散体通过含有 US Filter A-2440H 离子交换树脂的柱。该柱的直径为 14 英寸并具有 8:1 的长径比。使分散体温度保持在 52-54℃。通过该柱的流速为大约 10 磅 / 分钟。这使得 APFO 含量从 1600ppm 降至 8.1ppm。

[0145] 在离子交换后,固含量测得为 41.2 重量%。制备聚丙烯酸 (PAA) 溶液以浓缩该分散体。将 42.7 克 Aquatreat AR-7H (可以以 15% 溶液获自 Alco Chemicals) 添加到 157.3 克水中。添加氢氧化铵以将 pH 值升至 9.5,从而将 PAA 转化成铵盐 (使储液粘度从 13cps 升至 238cps),使得 PAA 以盐形式添加到分散体中。如果以酸形式添加, PAA 会降低分散体的 pH 值且 TAMOL ® 会变得不可溶,从而使 PTFE 分散体局部凝结。

[0146] 将 37.2 克 PAA 储液添加到 2058 克经过离子交换处理的 TAMOL® 稳定的分散体中。将该混合物在搅拌下加热至 75℃ 并随后关闭搅拌器以进行浓缩。在 1 小时后,去除上层。浓缩的下层含有 66.0% PTFE 固体。分散体的粘度为 318cps。

[0147] 用软化水将浓缩的分散体稀释至 60.0%。这使粘度降至 84cps。基于 PTFE 固体,加入 2.4% 十二烷基硫酸钠以改进润湿特性,这使粘度进一步降至 33cps。

[0148] 实施例 6

[0149] 此实施例说明了在阴离子交换柱中含有丙烯酸类共聚物分散剂的含有含氟表面活性剂的含氟聚合物分散体的减少和随后使用电倾析的浓缩。

[0150] 类似于实施例 5,将 100 份仅经过聚合的 PTFE (43.5 重量%固体) 与 1.74 份 TAMOL ® 2001 (活性成分基料) 混合。将该分散体温和搅拌并加入氢氧化铵以使 pH 值达到 9.8。使该分散体通过含有 US Filter A-244 0H 离子交换树脂的柱。该柱的直径为 14 英寸并具有 8:1 的长径比。使分散体温度保持在 52-54℃。通过该柱的流速为大约 10 磅 / 分钟。这使得 APFO 含量从 1600ppm 降至 8.1ppm。

[0151] 在离子交换后,固含量测得为 41.2 重量%。通过电倾析进行固体浓缩。将该分散体进料到容器中并从该容器任一端的电极施加直流电势 (240V d. c.)。被阴离子型分散剂包围的带负电的 PTFE 颗粒在外加场中移向阳极。在电极之间垂直悬挂在容器中的多个半透隔膜形成 浓缩池并防止颗粒接触阳极。浓缩的分散体沿膜的一面下移且贫化的分散体在另一面上上移。周期性电流反向防止树脂颗粒的变密和凝结。更稠密的浓缩分散体沉降到底部的斜底,其没有分隔成浓缩池。以 30 分钟间隔从倾析器底部取出浓缩分散体。上清液留在顶部。外加电流每 90 秒交替以倒转 PTFE 颗粒流,由此防止 PTFE 粉末凝结在膜和电极上。浓缩的下层含有 54.0% PTFE 固体。该分散体的粘度为大约 30cps。

[0152] 实施例 7

[0153] 此实施例说明了用于将含氟聚合物涂施到导管导线上的根据本发明的涂布方法。导管导线,一般为不锈钢,用含氟聚合物涂布以利于进入动脉系统 (arterial system)。

[0154] 使用如实施例 6 中制成的分散体。如授予 Osda1 的美国专利 2,562,118 中所解释,将这类分散体配制成涂料组合物。该涂料组合物由与 35 份含有铬酸和磷酸的酸促进剂体系混合的 100 份含有大约 1 重量%十二烷基硫酸钠的 PTFE 分散体形成。将该涂料组合物湿喷涂到已经充分清洁和干燥以去除所有研磨油、污垢等的不锈钢线(外径 0.15 至 0.40 英寸,3.8 至 10 毫米)上至 10-15 微米的干薄膜厚度。该涂层通过在 750 °F (399°C) 下烘烤 3-5 分钟来固化。

[0155] 实施例 8

[0156] 此实施例说明了用于将含氟聚合物作为工业罩面漆(如被涂施到化学加工槽内部的工业罩面漆)涂施的根据本发明的涂布法。

[0157] 如实施例 6 中制成的分散体进一步用于涂布碳钢基底。将碳钢基底使用粗砂(10-20 目)和 90-100psi (0.62-0.69MPa) 空气压力用氧化铝喷砂处理来粗糙化以实现大约 75 至大约 125 微米的表面粗糙度 Ra。如授予 Osda1 的美国专利 2,562,118 中所解释地将实施例 6 的分散体配制成涂料组合物并作为底漆涂施到制成的基底上。该涂料组合物由与 35 份含有铬酸和磷酸的酸促进剂体系混合的 100 份含有大约 1 重量%十二烷基硫酸钠的 PTFE 分散体形成。将该底漆通过传统方法湿喷涂至大约 12 至 25 微米的薄膜厚度。

[0158] 使用由 ITW GEMA Company 供应的粉末喷枪在湿底漆上静电涂施 PFA 粉末第一层 (Type 350, 产品编码 532-5450, DuPont Company 制造)。喷枪设置为 15kV, 3.0 输送空气, 10 配料空气 (dosing air) 和 6 巴压力。将第一涂层施加到湿底漆上并将热电偶连接到涂布的基底上。将涂布的基底加热,并在加热的同时,用热电偶测量基底的温度并将涂布的基底在 725 °F -750 °F (385-399°C) 下烘烤 10 分钟。将基底从炉中移出并施涂第二和后继层。各层以每层大约 80 至大约 120 微米 DFT 进行涂施,然后将再涂布的基底在 700-725 °F (371-385°C) 下烘烤 10 分钟。如果需要,可以延长烘烤时间以确保涂层的完全熔融和聚结。将基底用 PFA 粉末组合物反复涂布直至达到大约 625 微米的 DFT。