

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101605826 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200780041364. 2

(22) 申请日 2007. 11. 09

(30) 优先权数据

60/858, 008 2006. 11. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/023642 2007. 11. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02008/060463 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

司 72001

代理人 韦欣华 范赤

(51) Int. Cl.

C08F 14/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1172122 A, 1998. 02. 04, 权利要求 1, 4.

WO 0071590 A, 2000. 11. 30, 全文.

CN 1847333 A, 2006. 10. 18, 全文.

审查员 刘瑶

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

使用包含氟聚醚酸或盐和烃表面活性剂的聚合剂进行的氟化单体含水聚合反应

(57) 摘要

本发明公开了一种用于在存在引发剂和聚合剂的情况下在含水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的方法, 所述水分散体具有至少约 10 重量%的氟聚合物固体含量。所述聚合剂为氟聚醚酸或其盐与烃表面活性剂的组合。所述含水介质包含小于约 300ppm 的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。优选在聚合反应起始点之前不加入聚合物晶种的情况下实施所述方法。

1. 一种包括在包含引发剂和聚合剂的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的方法,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%的氟聚合物固体含量,所述聚合剂包含氟聚醚酸或其盐和烃表面活性剂,所述含水聚合反应介质包含小于 300ppm 的全氟链烷羧酸或其盐含氟表面活性剂,

其中所述氟聚醚酸或其盐的数均分子量为大于 500g/mol 但小于 6000g/mol,

其中所述至少一种氟化单体选自由下列组成的组: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)、全氟代 -2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯 (PDD) 和全氟代 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧杂环戊烷 (PMD)。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合反应介质在聚合反应起始点处不含含氟聚合物晶种。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合剂包含按重量计大量的氟聚醚酸或其盐和按重量计少量的烃表面活性剂。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述含水聚合反应介质不含全氟链烷羧酸或其盐含氟表面活性剂。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐为全氟聚醚酸或其盐。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐中的酸性基团为选自羧酸、磺酸、磷酸的酸性基团。

7. 权利要求 6 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐中的酸性基团为羧酸。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐为铵盐。

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

10. 权利要求 3 的方法,其中所述烃表面活性剂的含量按所述聚合剂的重量计为 1% 至 45%。

11. 权利要求 3 的方法,其中所述烃表面活性剂的含量按所述聚合剂的重量计为 1% 至 35%。

12. 权利要求 3 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐在所述含水聚合反应介质中的含量按所述含水聚合反应介质中的水的重量计为 5ppm 至 2000ppm。

13. 权利要求 3 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐在所述含水聚合反应介质中的含量按所述含水聚合反应介质中的水的重量计为 50ppm 至 1000ppm。

14. 权利要求 3 的方法,其中所述氟聚醚酸或其盐在所述含水聚合反应介质中的含量按所述含水聚合反应介质中的水的重量计为 100ppm 至 350ppm。

15. 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 20 重量%的含氟聚合物固体含量。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合反应制得熔融粘度为至少  $10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$  的含氟聚合物颗粒。

17. 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包含可熔融加工的共聚物,所述共聚物包含 40% 至 98% 的四氟乙烯单元和 2 至 60 摩尔%的至少一种其它单体。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述至少一种其它单体为至少一种全氟化单体。

19. 权利要求 17 的方法,其中由所述方法制得的所述含氟聚合物是全氟化可熔融加工共聚物。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述烃表面活性剂为非离子烃表面活性剂。

21. 权利要求 1 的方法,其中在聚合反应开始之前,将所有的所述聚合剂加入到所述含水聚合反应介质中。

22. 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。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述含水聚合反应介质不含全氟聚醚油。

## 使用包含氟聚醚酸或盐和烃表面活性剂的聚合剂进行的氟化单体含水聚合反应

### 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] 典型的氟化单体的含水分散聚合反应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或保温容器中。

[0004] 为了可用于含氟聚合物涂层应用中,通常将聚合物分散体转移到分散体浓缩操作过程中,这可制得可用作金属、玻璃和织物的涂层的稳定分散体。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凝结并且干燥,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时期或阶段。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。高固体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,以便稳定分散体,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 中所公开的全氟链烷羧酸和盐。由于近来与全氟链烷羧酸和盐相关的环境问题,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链烷羧酸表面活性剂的关注。

[0007] 可用于氟化单体含水聚合反应中的全氟醚型羧酸和盐公开于授予 Garrison 的美国专利 3,271,341、授予 Punderson 的美国专利 3,391,099 和授予 Maruya 的 US 2005/0090613 中。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(含水微乳液形式的全氟聚醚油)的存在下进行的氟化单体聚合反应。可使用具有羧基端基或阳离子端基的全氟聚醚来制备含水微乳液。授予 Maruya 等人的 US 2005/00906 中的实施例证实,全氟醚型羧酸和盐通过产生聚合物晶种颗粒,随后完成聚合反应,而可用于 TFE 共聚物的制备中。在授予 Morgan 等人的 U. S. 6,395,848 中,通过使用其中一种是全氟聚醚型羧酸或磺酸或其盐的含氟表面活性剂的组合,可改善氟化单体的水分散体聚合反应。

[0008] 发明概述

[0009] 已发现,包含氟聚醚酸或盐和烃表面活性剂的聚合剂提供了可用于制备氟聚合物的有效聚合剂。即使是在使用有限量的聚合剂时,本发明的方法仍出乎意料地制得具有较高固体含量和少量未分散聚合物的含氟聚合物水分散体,而没有使用全氟链烷羧酸表面活性剂。

[0010] 本发明提供了一种用于在存在引发剂和包含氟聚醚酸或其盐和烃表面活性剂的聚合剂的情况下聚合至少一种氟化单体以形成具有至少约 10 重量%氟聚合物固体含量的含氟聚合物颗粒的水分散体的方法。所述含水介质包含小于约 300ppm 的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。在一个优选的实施方案中,实施所述方法,使得所述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晶种。

[0011] 所述方法优选包含聚合剂,所述聚合剂包含按重量计大量的氟聚醚酸或其盐和按重量计少量的烃表面活性剂。在优选的实施方案中,氟聚醚酸或其盐为全氟醚酸或其盐,所述酸基选自羧酸、磺酸和膦酸,并且所述氟聚醚酸或其盐的数均分子量为约 800 至约 3500g/mol,更优选约 1000 至约 2500。

[0012] 在本发明的一个优选实施方案中,在聚合反应之前将基本上所有的聚合剂加入到含水介质中,例如将聚合剂一次性加入到反应器中。在本发明的另一个优选实施方案中,所述含水介质基本上不含全氟聚醚油。

[0013] 发明详述

[0014] 含氟聚合物

[0015] 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。所述氟聚合物可以是一种氟化单体的均聚物,或其中至少一种为氟化单体的两种或更多种单体的共聚物。用于本发明方法中的氟化单体优选独立地选自由下列组成的组: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(VF<sub>2</sub>)、全氟代-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)和全氟代-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PMD)。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代(烷基乙烯基醚)单体(PAVE),诸如全氟代(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟代(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟代(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。

[0016] 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  $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}'_f-\text{SO}_2\text{F}$ , 其中  $\text{R}_f$  和  $\text{R}'_f$  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 ( $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ , 全氟代(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 ( $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ) 中。另一个实例是美国专利 4,552,631 中公开的全氟代(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯酸)甲酯  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 。具有腈、羟基、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。

[0017] 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可在熔融态下处理聚合物(即可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,以便可用于它们的指定用途)。这种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°C 的熔融温度。

[0018] 可熔融加工的 TFE 共聚物通常将一定量的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°C 下测定,所述熔融粘度优选为至少约  $10^2$ Pa. s,更优选在约  $10^2$ Pa. s 至约  $10^6$ Pa. s,最优选约  $10^3$  至约  $10^5$ Pa. s 的范围内。其它可熔融加工的氟聚合物是乙烯或丙烯与 TFE 或 CTFE 的共聚物,特别是 ETFE、ECTFE 和 PCTFE。

[0019] 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 40-98 摩尔%的四氟乙烯单元和约 2-60 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/或全氟代(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)。

[0020] 当制备包括改性 PTFE 在内的聚四氟乙烯(PTFE)的分散体时,本发明也是可用的。PTFE 和改性的 PTFE 通常具有至少  $1 \times 10^8$ Pa. s 的熔融蠕变粘度,并且在此高熔融粘度下,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,使所得的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。包含少量共聚单体调节剂的改性 PTFE 在烘焙(熔融)期间具有改善的成膜能力。适宜的共聚单体包括全氟烯烃,特别是六氟丙烯(HFP)或全氟代(烷基乙烯基醚)(PAVE),其中所述烷基包含 1 至 5 个碳原子,优选全氟代(乙基乙烯基醚)(PEVE)和全氟代(丙基乙烯基醚)(PPVE)。也可使用三氟氯乙烯(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。

[0021] 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。

#### [0022] 氟聚醚酸或盐

[0023] 用于本发明实践的聚合剂组合中的一种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、磷酸的酸性基团。在优选的实施方案中,氟聚醚酸或其盐中的酸性基团为羧酸。所述氟聚醚酸优选作为盐使用,最优选作为铵盐使用。

[0024] 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。代表性结构具有以下重复单元

[0025]  $(-\text{CF}_2\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-)_n$  (I)

[0026]  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n$  (II)

[0027]  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-)_n(-\text{CF}_2-\text{O}-)_m$  (III)

[0028]  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3-\text{O}-)_n(-\text{CF}_2-\text{O}-)_m$  (IV)

[0029] 这些结构论述于 Kasai 的 " J. Appl. Polymer Sci. ", 57, 797 (1995) 中。如其中所公开, 此类 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, 此类 PFPE 可在一个末端或两个末端处具有磺酸或膦酸基团或其盐。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烃基团, 并且更优选至少两个此类氟烃基团具有 2 个或 3 个碳原子。甚至更优选地, 间隔醚氧的氟烃基团中的至少 50% 具有 2 个或 3 个碳原子。PFPE 还优选具有共至少 9 个碳原子, 例如上文重复单元结构中 n 或 n+m 的最小值为至少 3。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。

[0030] 氟聚醚酸或其盐具有的平均分子量能够使其与烃表面活性剂组合用作如本发明方法中所述的聚合剂。氟聚醚酸或盐的数均分子量优选大于约 500g/mol, 但小于约 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溶解 / 分散在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, 更优选约 1000 至约 2500, 最优选约 1200 至约 2000 的数均分子量。

#### [0031] 烃表面活性剂

[0032] 用于本发明方法中的聚合剂组合的另一种组分是烃表面活性剂。适宜的烃表面活性剂可以为非离子、阳离子或阴离子烃表面活性剂。

[0033] 在一个优选的实施方案中, 所述烃表面活性剂为非离子烃表面活性剂。非离子表面活性剂包括聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、脱水山梨糖醇烷基酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯、甘油酯、它们的衍生物等。更具体地讲, 聚氧乙烯烷基醚的实例是聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等; 聚氧乙烯烷基苯基醚的实例是聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等; 聚氧乙烯烷基酯的实例是聚乙二醇一月桂酸酯、聚乙二醇一油酸酯、聚乙二醇一硬脂酸酯等; 脱水山梨糖醇烷基酯的实例是聚氧乙烯脱水山梨糖醇一月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一油酸酯等; 聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯的实例是聚氧乙烯脱水山梨糖醇一月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一硬脂酸酯等; 并且甘油酯的实例是一肉豆蔻酸甘油酯、一硬脂酸甘油酯、一油酸甘油酯等。而且它们的衍生物的实例是聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。尤其优选 HLB 值为 10 至 18 的聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯烷基酯。更具体地讲是聚氧乙烯月桂基醚 (E0:5 至 20, E0 代表环氧乙烷单元)、聚乙二醇一硬脂酸酯 (E0:10 至 55) 和聚乙二醇一油酸酯 (E0:6 至 10)。

[0034] 适宜的非离子烃表面活性剂包括辛基苯酚乙氧基化物, 诸如由 DowChemical Company 提供的 Triton® X 系列:

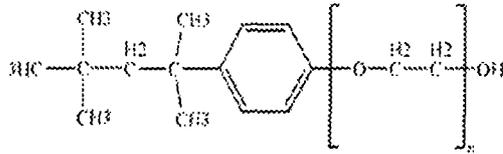
[0035]

Triton®

X15 (n~1.5)

X45 (n~4.5)

X100 (n~10)



[0036] 优选的非离子烃表面活性剂是支链醇乙氧基化物, 诸如由 DowChemical Company 提供的 Tergitol® 15-S 系列, 以及支链仲醇乙氧基化物, 诸如同样由 Dow Chemical Company 提供的 Tergitol® TMN 系列:

[0037]

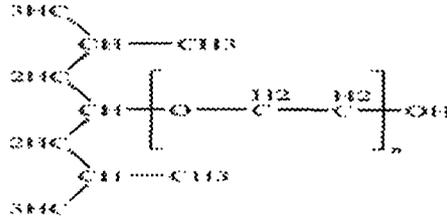
Tergitol®

[0038]

TMN-6 (n~8)

TMN-10 (n~11)

TMN-100 (n~10)



[0039] 环氧乙烷 / 环氧丙烷共聚物, 诸如由 Dow Chemical Company 提供的 Tergitol® L 系列表面活性剂, 也可用于本发明中。

[0040] 另一类适宜的非离子烃表面活性剂是以 Iconol® TDA 系列由 BASFCorporation 提供的十三烷基醇烷氧基化物。

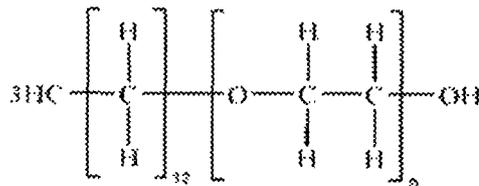
[0041]

Iconol®

TDA-6 (n=6)

TDA-9 (n=9)

TDA-10 (n=10)

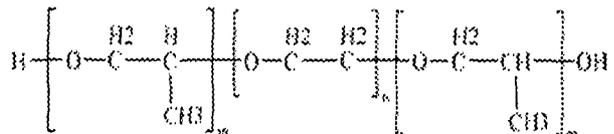


[0042] 另一类可用的适宜非离子烃表面活性剂是以 Pluornic® R 系列由 BASF 提供的双官能嵌段共聚物, 诸如:

[0043]

Pluronic® R

31R1 (m~26, n~8)



[0044] 17R2 (m ~ 14, n ~ 9)

[0045] 10R5 (m ~ 8, n ~ 22)

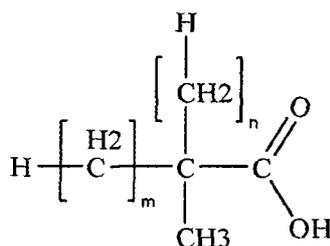
[0046] 在另一个实施方案中, 所述烃表面活性剂为阴离子烃表面活性剂。此类的一个实例是以 Versatic® 10 由 Resolution Performance Products 提供的高度支化的 C10 叔羧

酸。

[0047]

Versatic<sup>®</sup> 10

新癸酸 (n+m=7)



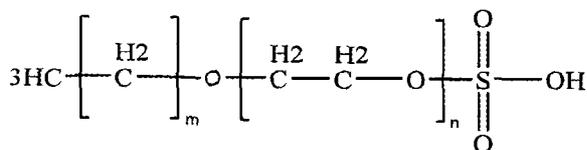
[0048] 另一种可用的阴离子烃表面活性剂是以 Avanel S 系列由 BASF 提供的聚直链烷基醚磺酸钠。环氧乙烷链向所述表面活性剂提供了非离子特性,而磺酸根基团提供了一定的阴离子特性。

[0049]

Avanel<sup>®</sup>

S-70 (n=7, m=11-14)

S-74 (n=3, m=8)



[0050] 方法

[0051] 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竖式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夹套,以便通过控温热交换介质的循环来便利地调节反应温度。

[0052] 在典型的方法中,首先向所述反应器中加入去离子脱气水,所述去离子脱气水中加入了氟聚醚酸或其盐与聚合剂的组合。加入氟聚醚酸或其盐与烃表面活性剂的组合被更详细地论述于下文中。适用于 TFE 共聚物诸如 FEP 或 PFA 的方法包括首先用 TFE 使所述反应器增压。接着加入一部分或所有的共聚单体诸如 HFP 或全氟代(烷基乙烯基醚),并且按需要使用,通常还加入链转移剂诸如乙烷以降低分子量并且增强共聚物的熔融流动。然后加入自由基引发剂溶液,诸如过硫酸铵溶液。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。此外,在一个优选的方法,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晶种。在本发明的该优选形式中,在聚合反应开始前,不加入含氟聚合物晶种即独立聚合的分散体形式的含氟聚合物小颗粒。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引发剂和/或聚合剂。

[0053] 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% 的固体。

[0054] 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,并且将所述容器中的粗分散体转移至冷却或保温容器中。

[0055] 由本发明方法制得的含氟聚合物分散体中的固体含量为至少约 10 重量%。优选地,氟聚合物固体含量为至少约 20 重量%。由本发明方法制得的含氟聚合物的固体含量优选范围为约 20 重量%至约 65 重量%,更优选约 20 重量%至约 55 重量%。

[0056] 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%,更优选小于约 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(在本领域中有时被称为凝结物)。

[0057] 可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 重量%至约 70 重量%。作为另外一种选择,为了可用作模制树脂,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。

[0058] 均聚物 PTFE 或改性 PTFE 的分散聚合反应是类似的,不同的是不将共聚单体或仅将更少的共聚单体在初始时加入到批料中和/或在聚合反应期间掺入到批料中。可使用链转移剂,但通常以较低量使用。通常在聚合反应期间使用石蜡作为稳定剂。可使用相同的分散体浓度来制得稳定的浓缩分散体。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。

#### [0059] 引发剂

[0060] 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。这种类型的优选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。为了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。

[0061] 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)。为了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。

[0062] 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,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,可熔融加工共聚物的聚合反应期间所用的过硫酸铵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。

#### [0063] 链转移剂

[0064] 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的聚合反应。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。这种链转移剂的代表性实例是烷烃, 诸如乙烷、氯仿和甲醇。

[0065] 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%。

#### [0066] 聚合剂

[0067] 根据本发明, 优选将氟聚醚酸或其盐充分分散在含水介质中, 以使其有效地与烃表面活性剂组合用作聚合剂。优选充分地分散氟聚醚酸盐, 以便包含氟聚醚酸盐的聚合反应介质呈无色透明或近似无色透明。更优选地, 在下文所述的测试方法中, 调节至包含 1500ppm $\pm$ 100ppm 氟聚醚酸盐的分散氟聚醚酸盐 (和分散助剂, 如果使用的话) 的水浓缩液具有小于约 55%, 优选小于约 15%, 更优选小于约 13%, 甚至更优选小于约 10%, 并且最优选小于约 7% 的雾度。分散氟聚醚酸盐水浓缩液雾度的优选范围为约 0 至约 55%。1500ppm $\pm$ 100ppm 下的低雾度值与含水聚合反应过程中作为成核剂的 氟聚醚盐性能很有关联。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)。由于氟聚醚盐含量低, 因此包含分散的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。

[0068] 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氨或碱金属氢氧化物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, 将氟聚醚酸加入到氨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使用过量。此外, 如本领域已知, 氨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, 将烃表面活性剂加入到含水聚合反应介质中。

[0069] 用于制备聚合剂的另一种适宜方法采取制备加入到较大体积含水聚合反应介质中的分散的氟聚醚酸或盐的含水浓缩液。可通过类似地使氟聚醚酸与小体积氨水或碱金属氢氧化物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, 将此浓缩液混合到含水聚合反应介质中, 以所期望的量提供已分散的氟聚醚酸或盐。此外, 如上所述, 用于制备浓缩液的氨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。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, 将烃表面活性剂加入到含水聚合反应介质中。如果对于多种聚合反应使用比例相同的氟聚醚酸或盐与烃表面活性剂, 则烃表面活性剂便于存在于氟聚醚酸或盐含水浓缩液中。

[0070] 在本发明的一个优选形式中, 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溶解 / 分散。分散助剂尤其可用于溶解 / 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任一种方法中以分散氟聚醚酸或盐。

[0071] 可使用多种分散助剂中的任何一种以有助于溶解 / 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烃表面活性剂,可用于分散氟聚醚酸或盐。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。

[0072] 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、叔丁醇和氨水溶液并且搅拌来形成浓缩液。随后可加入烃表面活性剂。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-C8 醇诸如叔丁醇一般不用于 PTFE 或改性 PTFE 的聚合反应,这是因为它们的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。

[0073] 另一类尤其适宜的分散助剂是氟化有机酸或盐,优选分子量小于 500g/mol 的氟化有机酸或盐,例如低分子量氟代单醚酸或盐、低分子量氟聚醚酸或盐、和低分子量全氟链烷羧酸。此类分散助剂具有低调聚活性,并且一般不会影响蜡的使用。适宜的氟化有机酸或盐是低分子量的氟代单醚酸或盐,即分子量小于 500g/mol,例如  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 。还可使用分子量小于 500g/mol 的氟聚醚酸或盐。当以酸形式提供氟聚醚酸或盐时,优选也可以酸形式提供氟化有机酸或盐。优选地,在加入到含水聚合反应介质中或加入到用于制备浓缩液的含水介质中之前,将所述氟聚醚酸和氟化有机酸混合在一起。该混合物优选与含水氨溶液接触,以形成分散的氟聚醚盐。分子量均小于 500g/mol 的氟代单醚酸或盐和氟聚醚酸或盐的加入量优选为氟聚醚酸重量的至少约 0.5 倍。通常,大于约 20 倍的量是不必要的,并且优选使用最低的的有效量。尤其优选的范围是约 0.5 倍至约 3 倍。分子量小于 500g/mol 的全氟链烷羧酸可用作分散助剂,但是不优选用于本发明中。如果使用,则它们的用量按含水介质中的水的重量计小于约 300ppm。

[0074] 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氟聚醚酸或其盐和按重量计小量的烃表面活性剂。更优选地,所述 烃表面活性剂在所述聚合剂中的含量为约 1 重量%至约 45 重量%。甚至更优选地,所述烃表面活性剂在所述聚合剂中的含量为约 1 重量%至约 35 重量%。在本发明的一个优选实施方案中,所述烃表面活性剂在所述聚合剂中的含量为约 10 重量%至约 30 重量%。

[0075] 按含水聚合反应介质中的水的重量计,用于含水聚合反应介质中的氟聚醚酸或盐的量优选为约 5 至约 2000ppm,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,用于本发明的优选方法中的聚合剂组合总量为约 5 至约 3000ppm。优选地,按含水介质中的水的重量计,所用聚合剂组合总量为约 50ppm 至约 2000ppm,更优选约 150ppm 至约 500ppm。

[0076] 如上所述,烃表面活性剂优选以较小量使用,并且烃表面活性剂的优选量基于所用的氟聚醚酸或盐的量。然而,由于烃表面活性剂可与引发剂反应并且是调聚的,即,致使

链生长过早终止,因此应限制与引发剂量相关联的烃用量,以使聚合反应开始并且以所期望的速率进行。例如,在其中使用按水的重量计 100ppm 至约 350ppm 的氟聚醚酸或盐并且所有聚合剂在聚合反应之前加入的本发明的优选形式中,尤其优选的硅氧烷表面活性剂范围为约 10 至约 110ppm。如下所述,如果在聚合反应期间提供聚合剂或至少聚合剂中的烃组分,则可使用更大量的烃表面活性剂。

[0077] 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介质中。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,将基本上所有的聚合剂加入到含水介质中。

[0078] 根据本发明,按含水介质中的水的重量计,含水聚合反应介质包含小于约 300ppm 的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂包括全氟烷烃,例如全氟辛酸铵。优选地,所述含水聚合反应介质包含小于约 100ppm,更优选小于 50ppm 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,所述含水聚合反应介质基本上不含全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。基本上不含全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂是指含水聚合反应介质包含不超过约 10ppm 的此类含氟表面活性剂。

[0079] 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系。

#### [0080] 实施例

#### [0081] 测试方法

[0082] 根据 ASTM D 4591 方法,由差示扫描量热法测定含氟聚合物熔点 ( $T_m$ )。

[0083] 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)。

[0084] 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)。

[0085] 对调节至包含 1500ppm $\pm$ 100ppm 氟聚醚酸盐的分散氟聚醚酸盐(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<sup>®</sup> ColorQuest XE 分光光度计上测定雾度。样本池为 50mm 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。

#### [0086] 聚合剂组分

[0087] 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<sup>®</sup> 157 FSL 从 DuPont 商购获得。

[0088] 用于实施例中的烃表面活性剂为以下这些:

[0089] Triton X100-Dow Chemical

[0090] Triton X45-Dow Chemical

[0091] Tergitol TMN 100-Dow Chemical

[0092] Pluronic 31 R1-BASF

[0093] Pluronic 17R2-BASF

[0094] Pluronic 10R5-BASF

[0095] Avanel S-74-BASF

[0096] Avanel S-70-BASF

[0097] Iconol TDA-10-BASF

[0098] Versatic 10-Resolution Performance Products

[0099] 氢氧化铵为 30 重量%的水溶液（重量%按  $\text{NH}_3$  计算）。

[0100] 对于包含 PFPEA 1（实施例 1 至 19，比较实施例 1）的本发明实施例，通过首先将 900g 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。将表 1 中所显示的 30 重量%的氢氧化铵加入到 900g 去离子水中。接着加入表 1 中所显示量的 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%）。按照示于下表 1 中的用量和类型，加入烃表面活性剂（HC）。再次混合后，所述混合物通常变得无色透明。以类似方式实施比较实施例 1，但没有烃表面活性剂。

[0101] 表 1

[0102]

实施例	PFPEA (g)	HC	HC (g)	$\text{NH}_4\text{OH}$ (g)
实施例 1	0.76	TritonX100	0.317	0.069
实施例 2	0.76	TritonX100	0.317	0.069
实施例 3	0.76	Triton X100	0.317	0.069
实施例 4	1.3	Triton X100	0.317	1.11
实施例 5	0.78	TritonX45	0.318	
实施例 6	0.191	TMN-100	0.317	1.0
实施例 7	1.3	TMN-100	0.317	1.11
实施例 8	1.305	Plur331R1	0.317	1.11
实施例 9	1.305	Plur331R1	0.317	1.11
实施例 10	1.3	Plur331R1	0.317	1.11
实施例 11	1.3	Plur171R2	0.317	1.11

[0103] [0103]

实施例 12	1.3	Plur10R5	0.317	1.11
实施例 13	1.3	AvanelS74	0.317	1.11
实施例 14	1.3	AvanelS70	0.317	1.11
实施例 15	0.078	TDA-10	0.317	0.067
实施例 16	0.633	TDA-10	0.156	0.544
实施例 17	1.3	TDA-10	0.317	1.11
实施例 18	0.078	Vers 10	0.317	0.21
实施例 19	1.3	Vers 10	0.317	1.25
实施例 20	1.3	Triton X100	0.17	0.29
实施例 21	1.27	Avanel S74	0.167	0.29
比较实施例 1	1.3		-	1.96

[0104] 实施例 1-19 使用 PFPEA-1。

[0105] 实施 20 和 21 以及比较实施例 1 使用 PFPEA-2。

[0106] 对于实施例 20 和 21，通过向小瓶中分别加入 1.30g 和 1.27g PFPEA2、2.60g 和 2.54g 叔丁醇（分散助剂）、2.60g 和 2.54g 去离子水、以及 0.29g 和 0.29g 30 重量%氢氧化铵，将小瓶密封并且在流动的冷水下摇晃以消除反应热，来制备包含 PFPEA 2 的聚合剂浓缩液。获得无色单相液体。将此液体在搅拌下滴加到去离子水中，以获得体积为 274mL

的澄清混合物（雾度小于约 3%）。在搅拌下加入 1.3g 和 1.27g 烃表面活性剂。最终混合物是无色透明的，pH 为 9.5。

[0107] 实施例 1 至 21 和比较实施例 1

[0108] 本发明的方法例示于四氟乙烯 (TFE) 与全氟代（烷基乙烯基醚）即全氟代（丙基乙烯基醚）(PPVE) 的可熔融加工共聚物的聚合反应中。

[0109] 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氧气，来制备脱气水。

[0110] 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。对于实施例 1-21 和比较实施例 1，加入 510mL。按制备浓缩液所用的量计，表 2A 示出了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)。

[0111] 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 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 PPVE (100g) 加入到反应器中。

[0112] 然后在以 100rpm 速度搅拌下，将反应器加热至 75°C。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 2.66g 过硫酸铵预载量。加入的所有引发剂示于表 2A 中。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 [观测到压力降低 10psig (70kPa)] 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 中所示的量时，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，在去离子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°C 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。

[0113] 表 2A

[0114] TFE/PPVE 聚合反应

[0115]

实施例	PFPEA (g)	PFPEA (ppm)	表面活性剂	表面活性剂		APS (g)	乙烷 (g)	所有 单体
				(g)	(ppm)			
实施例 1	0.076	9	Triton X100	0.317	38	2.93	0.5	2590
实施例 2	0.076	9	Triton X100	0.317	38	3.00	0.5	3091
实施例 3	0.076	9	Triton X100	0.317	38	3.00	0.5	3107
实施例 4 (1)	1.3	159	Triton X100	0.317	39	0.94	0.5	2012
实施例 5	0.78	96	Triton X45	0.318	39	2.86	0.5	2093
实施例 6	0.191	23	TMN-100	0.317	39	2.68	0.5	2080
实施例 7	1.3	159	TMN-100	0.317	39	0.94	0.5	2019
实施例 8	1.305	159	Plur 31R1	0.317	39	3.06	0.3	3643
实施例 9	1.305	159	Plur 31R1	0.317	39	3.06	0.3	3642
实施例 10	1.3	159	Plur 31R1	0.317	39	2.86	0.3	2068
实施例 11 (1)	1.3	159	Plur 17R2	0.317	39	0.94	0.5	1998
实施例 12 (1)	1.3	159	Plur 10R5	0.317	39	0.94	0.5	2004
实施例 13 (1)	1.3	159	Avanel S74	0.317	39	0.94	0.5	2023
实施例 14 (1)	1.3	159	Avanel S70	0.317	39	2.86	0.5	2035
实施例 15	0.078	10	TDA-10	0.317	39	2.86	0.3	2040
实施例 16	0.633	77	TDA-10	0.156	19	2.86	0.3	2051
实施例 17 (1)	1.3	159	TDA-10	0.317	39	0.94	0.3	2032
实施例 18	0.078	10	Vers 10	0.317	39	2.86	0.3	2047
实施例 19 (1)	1.3	159	Vers 10	0.317	39	0.94	0.3	2029
实施例 20	1.3	166	Triton X100	0.17	22	0.50	0.3	1991
实施例 21	1.27	162	Avanel S74	0.167	21	3.27	0.3	1994
比较实施例 1	1.3	159	--	--	--	0.61	0	2085

[0116] 实施例 1-19 使用 PFPEA-1。

[0117] 实施 20 和 21 以及比较实施例 1 使用 PFPEA-2。

[0118] 表 2B

[0119] TFE/PPVE 聚合反应

[0120]

实施例	起始点 (分钟)	完成 时间 (分钟)	固体 重量%	MPT. (°C)	PPVE 重量%	MFR	未分散的聚合物 (g) 重量%	
实施例 1	11	135	16.1	309	4.75	39	3	0.2%
实施例 2	16	171	16.4	308	5.63	46	0	0.0
实施例 3	10	191	16.4	309	6.2	17	107	6.4%
实施例 4 (1)	77	95	15.7	309	4.74	26	16	1.0%
实施例 5	13	135	15.9	311	4.78	17	0	0.0
实施例 6	16	78	15.5	312	4.23	158	0	0.0
实施例 7	35	92	15.8	311	4.38	38	0	0.0
实施例 8	2	111	17	302	6.83	25	3	0.2%
实施例 9	2	200	27	307	5.8	43	182	5.7%
实施例 10	2	112	16.3	306	5.46	25	0	0.0
实施例 11 (1)	62	137	16.1	306	5.58	34	0	0.0
实施例 12 (1)	65	178	15.5	308	5.79	26	0	0.0
实施例 13 (1)	7	94	16.3	312	3.97	43	0	0.0
实施例 14 (1)	6	86	15.8	314	3.11	22	0	0.0
实施例 15	1	121	17.4	308	5.72	20	14	0.8%
实施例 16	1	106	16.9	308	5.62	23	0	0.0
实施例 17 (1)	45	93	16.2	309	4.62	25	0	0.0
实施例 18	7	115	16.8	309	5.61	24	13	0.8%
实施例 19 (1)	76	145	14.8	309	5.14	30	0	0.0
实施例 20	50	144	17.3	309.4	4.77	95	19.77	1.2%
实施例 21	5	139	18.1	312.1	4.05	74	26.98	1.5%
比较实施例 1	3	98	凝胶	295, 3	4.1	无流动	-	-

## [0121] 实施例 22

[0122] 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。

[0123] TFE-HFP 共聚反应如 TFE-PPVE 共聚物的实施例 1 至 19 那样进行, 不同之处在于:

[0124] 总水量 (起始加入量加上伴随引发剂和表面活性剂加入的水) 为 6610g。引发剂预

载量为 2.2g,以 22g/l 水溶液形式加入。对于实施例 22,起始 HFP 与 TFE 比率为 70 : 30 的混合物形式加入 579g HFP 和 244g TFE ;701g HFP 和 301g TFE。连续单体给料仅为 TFE。不加入乙烷。

[0125] 物质用量示于表 3 和 4A 中。表 4B 报告结果。

[0126] 表 3

[0127] TFE/HFP 聚合反应

[0128]

实施例	PFPEA1 (g)	HC	HC (g)	NH <sub>4</sub> OH (g)
实施例 22	1.305	Plur 30R1	0.317	1.11

[0129] 表 4A

[0130] TFE/HFP 聚合反应

[0131]

实施例	PFPEA (g)	PFPEA (ppm)	HC (g)	HC (ppm)	APS (g)	乙烷 (g)	所有单体
实施例 22	1.305	197	0.317	48	7.390	0	2323

[0132] 表 4B

[0133] TFE/HFP 聚合反应

[0134]

实施例	起始点 (分钟)	完成 时间 (分钟)	固体 重量%	MPt. (°C)	HFP 重量%	MFR	未分散的聚合物 (g) 重量%	
实施例 22	61	206	22.6	227	16.44	>100	70	3.2%