

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/03

C08F 6/16

//C08L27:12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01807997.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177883C

[22] 申请日 2001.4.10 [21] 申请号 01807997.0

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 14 [33] DE [31] 10018853.2

[86] 国际申请 PCT/US2001/011628 2001.4.10

[87] 国际公布 WO2001/079332 英 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.14

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 K·欣策 G·勒尔 A·基利切

W·施韦尔特费热

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 从含氟聚合物水性分散体除去氟化
乳化剂的方法和由此制得的分散体，
可固化组合物和制品

[57] 摘要

本发明提供一种从含氟聚合物水性分散体中以其游离酸的形式除去蒸气挥发的氟化乳化剂的方法。该方法包括在含氟聚合物水性分散体中加入非离子型乳化剂，在含氟聚合物水性分散体的 pH 值低于 5 时，通过蒸馏除去蒸气挥发的氟化乳化剂，直到分散体中蒸气挥发的氟化乳化剂的浓度达到所需值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种从含氟聚合物水性分散体中以其游离酸的形式除去蒸气挥发的氟化乳化剂的方法，所述方法包括在所述含氟聚合物水性分散体中加入非离子型乳化剂，在所述含氟聚合物水性分散体的 pH 值低于 5 时，通过蒸馏除去蒸气挥发的氟化乳化剂，直到分散体中蒸气挥发的氟化乳化剂的浓度达到所需值。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含氟聚合物水性分散体的所述 pH 值为 1—3。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中使用强无机酸来设置所述 pH 值。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其中酸是硝酸。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中通过阳离子交换来设置所述 pH 值。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述含氟聚合物水性分散体是从制备含氟聚合物的聚合过程中获得的未加工的分散体。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中通过蒸馏从分散体中除去水，从而提高分散体的浓度。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述方法还包括在所述除去蒸气挥发的氟化乳化剂后，将所述含氟聚合物水性分散体的 pH 值提高到大于 7。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中含氟聚合物是含氟弹性体。
10. 如权利要求 9 所述的方法，其中含氟弹性体的分子量小于 150,000。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其中含氟弹性体的分子量小于 100,000。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其中在除去氟化乳化剂之前浓缩含氟聚合物水性分散体。
13. 用权利要求 1、2、9、10、11 或 12 中任一项所述的方法制得的含氟聚合物水性分散体用于涂覆基材的用途。
14. 由权利要求 9 所述的方法制得的水性分散体，其中分散体包含小于 50 ppm 的氟化乳化剂。
15. 一种可固化的组合物，它包含按权利要求 9 制得的含氟弹性体。
16. 一种制品，它包含如权利要求 15 所述的固化含氟弹性体。
17. 一种处理基材以为其提供选自抗粘性、耐候性和不燃性的特征的方

法，它包括将基材与按权利要求 1 制得的含氟聚合物接触。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中基材是金属。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其中基材是纤维制品。

说明书

从含氟聚合物水性分散体除去氟化乳化剂的方法和由此制得的分散体，
可固化组合物和制品

5

技术领域

本发明涉及一种制备基本上不含含氟乳化剂的含氟聚合物的水性分散体的方法。就本发明的目的而言，“基本上不含”是指含量小于 100 ppm，较好小于 50 ppm，特别好小于 25 ppm，最好小于 5 ppm。

10

背景技术

WO 00/35971 披露了一种制备这种类型的含氟聚合物分散体的方法。在所披露的方法中，含氟乳化剂是用阴离子交换树脂除去的。乳化剂实际上被定量地除去。

15

在本发明的方法中，在 pH 值<5，尤其是 pH 值<4 的水性分散体中使用的是高挥发性的氟化乳化剂。在这些 pH 值时，可以通过蒸气蒸馏完全除去乳化剂。高挥发性尤其是含氟链烷羧酸乳化剂，特别是全氟辛酸（PFOA）（它通常用于水性乳液聚合，制备含氟聚合物）的一个特征。代替羧基的氟化乳化剂含有其它可离解的基团如 SO_3H 和 SO_2H ，它们不能充分地以游离酸的形式蒸气挥发，因而不能通过新颖的方法方便地除去。为了除去这种类型的乳化剂，阴离子交换法通常是较合适的。

20

聚四氟乙烯（PTFE）分散体广泛地用于涂料工业，因为涂料具有诸如剥离性、良好耐候性和不燃性等性能特征的独特组合。它们主要用于涂覆厨房设施如炊具和烤盘、化学设备和玻璃纤维制品（glass fabrics）。在许多这种类型的应用中，所施涂的分散体采用较高的固体含量，例如高达 70 重量%。这些浓缩的分散体主要用胶体化学中使用的非离子型乳化剂如烷基芳基聚乙氧基醇和烷基聚乙氧基醇加以稳定。

25

原则上有两种不同的制备含氟聚合物的聚合方法，即悬浮聚合，它能获得聚合物颗粒，还有一种是乳液聚合，它能获得胶体的水性分散体。本发明涉及乳液聚合和所得的分散体及其应用。

30

制备这种类型的分散体原则上有两个步骤，即聚合和提高固体浓度，即浓缩（upconcentration）。

可经水性乳液聚合获得的聚合物包括不可从熔体加工的均聚物如 PTFE；“改性”聚合物如含有大于约 99 摩尔%四氟乙烯（TFE）和一定量的一种或多种共聚单体的聚合物，所述共聚单体的量低得使产物保持其“不可从熔体加工的”特性；可从熔体加工的低分子量“超细粉”分散体；共聚物如氟化热塑性塑料或含氟弹性体。氟化热塑性塑料包括主要由 TFE 和一种或多种共

35

聚单体组成的共聚物，所述共聚单体的量必须使产物可从熔体加工，例如该量为 1—50 摩尔%，较好为 1—10 摩尔%。除了 TFE 外的常用的含氟单体是三氟乙烯，偏二氟乙烯（VDF），其它的氟化烯烃如氯三氟乙烯（CTFE），尤其是含 2—8 个碳原子的全氟化烯烃如六氟丙烯（HFP），氟化醚，尤其是烷基部分含 1—6 个碳原子的全氟化乙烯基烷基醚如全氟（正丙基乙烯基）醚（PPVE）。VDF 也可聚合成均聚物。其它可以使用的共聚单体是非氟化烯烃如乙烯或丙烯。所得的可从熔体加工或不可从熔体加工的聚合物分散体的固体含量通常为 15—30 重量%。为了达到用作涂料，并且也能方便地贮藏和运输的上述高固体含量，必须通过提高浓度来提高固体含量。为此所采取的方法的例子是在 US-A-3 316 201 中所述的用热的方法来提高浓度（热浓缩）、滗析（US-A-3 037 953）和超滤（US-A-4 369 266 和 US-A-5 219 910）。

在分子量小于 150,000，较好小于 100,000 的含氟弹性体或非晶形含氟聚合物的情况下，无需加入非离子型乳化剂，因为这些聚合物通常具有足够极性的端基（如 COO^- 、 SO_3^- 、 O-SO_3^- ）稳定胶乳颗粒。酸化的水性分散体可以直接蒸馏，获得 APFO 的量明显减少（例如 <50 ppm）并且固体含量 >50% 的弹性体分散体。这些分散体无需改性就可以使用，例如用作涂料。PFOA 减少的弹性体分散体也更易于凝结，即在处理的过程中需要较少的盐就可以凝结获得固体生胶。

例如在 EP-B-30 663 中所述，大部分已知的乳液聚合都在压力为 5—30 巴并且温度为 5—100℃ 下进行。制备 PTFE 分散体的聚合法基本上与制备称为糊料产物的精细树脂粉末的已知方法（US-A-3 142 665）相对应。制备共聚物如氟化热塑性树脂分散体的聚合法与制备这些熔体粒料形式的材料的方法相对应。

在所有这些乳液聚合中，都需要乳化剂，所述乳化剂不会由于链转移而中断聚合。这些乳化剂称为非调聚体（nontelogenic）乳化剂（US-A-2 559 752）。主要使用铵盐和/或碱金属盐形式的 PFOA（例如正-PFOA，CAS No. 335-67-1）。然而，当在下文中使用缩写 PFOA 时，它并不排除其它的氟化乳化剂，只要它们是蒸气挥发的，即能被蒸馏。以聚合物计，这种乳化剂的含量通常为 0.02—1 重量%。

有时使用其它的氟化乳化剂。例如，EP-A-822 175 描述了使用含 CH_2 的含氟羧酸盐用于 TFE 的乳液聚合。WO-A-97/08214 描述了使用 2-全氟己基乙烷磺酸或其盐用于 TFE 的聚合。

US-A-2 559 752 描述了其它的氟化乳化剂，但这些乳化剂由于挥发性低而未得到广泛的应用。

PFOA 一个最大的优点是其挥发性高。PFOA 是一种非常有效的乳化剂，由于其在聚合反应中的惰性而实际上是不可或缺的。然而，PFOA 是不可生物降解的。

已知 PFOA 可以从废气中除去 (EP 731 081), 也可以从废水中除去 (US-A-4 282 162, WO 99/62830 和 WO 99/62858)。

在为提高浓度所列举的上述方法中, 在聚合物分散体中保留有大量的 PFOA, 即使是在超滤或使用 100 倍过量非离子型乳化剂进行透析除去的情况下。

例如, 在 US-A-4 369 266 的超滤过程中, 在市场上提供的分散体中保留有约 30% 的 PFOA 初始含量。在特定的情况下, 剩余的 PFOA 含量可以降至约 10%, 但从费用上讲, 该过程通常是不合算的: 达到这种下降需要在固体浓度待提高的分散体中加入水和非离子型乳化剂。这样就导致不可接受的长的加工时间。

采用先前已知的含氟聚合物分散体的热浓缩法, 经蒸馏除去 PFOA 是不合适的, 因为热浓缩是在 pH 值 > 7 时进行的。事实上, 在 pH 值 < 7 时分散体是胶体化学不稳定的, 尤其是 PTFE 分散体在 pH 值 < 3 并暴露在由于搅拌或运输所致的弱剪切力下时会完全凝结。含氟聚合物水性分散体的胶体化学不稳定性在本发明中可以通过加入非离子型乳化剂而消除, 所述非离子型乳化剂例如是那些烷基芳基聚乙氧基醇类如®Triton X 100, 或那些烷基聚乙氧基醇类如®GENAPOL X 080。TRITON 是 Union Carbide Corp. 的商标, GENAPOL 是 Clariant GmbH 的商标。

在随后使用含 PFOA 的分散体的过程中, PFOA 会进入环境中, 例如由于清洗设备而不可避免地与废水一起以气溶胶的形式进入大气中。当制造涂料时, 后一种释放仍然是较显著的, 因为 PFOA 和其铵盐是高度挥发的。另外, PFOA 及其盐在 350—450°C 的常用烧结温度下会脱羧而分解, 获得氟化烃, 它是已知的增加全球变暖效应 (“温室效应”) 的物质。

发明内容

本发明的方法能制得基本上不含 PFOA 的没有凝结的高固体含量的分散体。这可以经下述方法实现, 例如在 pH 值 < 5, 尤其是 pH 值 < 4 时热浓缩分散体时, 在非离子型乳化剂存在下从含氟聚合物分散体中除去 PFOA。

本发明提供一种从含氟聚合物水性分散体中以其游离酸的形式除去蒸气挥发的氟化乳化剂的方法, 所述方法包括在所述含氟聚合物水性分散体中加入非离子型乳化剂, 在所述含氟聚合物水性分散体的 pH 值低于 5 时, 通过蒸馏除去蒸气挥发的氟化乳化剂, 直到分散体中蒸气挥发的氟化乳化剂的浓度达到所需值。

在本发明的一个实施方案中, 通过阳离子交换来设置所述 pH 值。其中所述含氟聚合物水性分散体是从制备含氟聚合物的聚合过程中获得的未加工的分散体。并且可通过蒸馏从分散体中除去水, 从而提高分散体的浓度。另外, 可在除去氟化乳化剂之前浓缩含氟聚合物水性分散体。

可以在本发明的方法中使用的含氟聚合物分散体包括由下述物质制成的均聚物或共聚物的分散体：一种或多种氟化单体如 TFE、VDF 或 CTFE，或其它含 2—8 个碳原子的氟化烯烃，含 2—8 个碳原子的全氟化烯烃如 HFP，氟化醚，尤其是烷基部分含 1—6 个碳原子的全氟化乙烯基烷基醚如 PPVE 或全氟（甲基乙烯基）醚。其它可以使用的共聚单体是非氟化烯烃如乙烯或丙烯。本发明是指包括这种类型的分散体，而不管含氟聚合物是否能从熔体加工。

在一个实施方案中，本发明的含氟聚合物是含氟弹性体，该含氟弹性体的分子量小于 150,000，较好小于 100,000。

在提高含氟聚合物水性分散体浓度的过程中，任何轻微的凝结倾向都应避免，因为凝块会不可接受地损坏最终产品如玻璃纤维制品或厨房设施的工业涂层。

按本发明的一个实施方案，发现以实际的固体含量计加入 0.5—10 重量 % 的非离子型乳化剂， $\text{pH} \approx 1$ 时能在工业上经热法提高浓度，而不产生凝结。较好是在分散体中加入非离子型乳化剂，之后降低 pH 值。可以加入常规的强无机酸如 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 或 HNO_3 来降低 pH 值。 HNO_3 是较好的，因为在随后的分散体与 NH_3 中和过程中产生的 NH_4NO_3 是没有腐蚀性的，它具有适当的挥发性并且不会妨碍含氟聚合物的烧结。例如在 US-A 5 463 021 中所述的阳离子交换法也适用于设置所需的 pH 值并用于制备特别纯的分散体。

本发明还提供一种可固化的组合物，它包含按本发明上述方法制得的含氟弹性体。

本发明另外还提供一种制品，它包含上述固化的含氟弹性体。

此外，本发明还提供一种处理基材以为其提供选自抗粘性、耐候性和不燃性的特征的方法，它包括将基材与按本发明方法制得的含氟聚合物接触，其中基材可以是金属，或者可以是纤维制品。

该新颖方法的一个主要优点是它是非常容易的，即无需过多的花费就可将除去 PFOA 与提高浓度的热法相结合。

该方法的一个特别优点是在提高浓度的热法中待除去的 PFOA 具有令人惊奇的高挥发性，这意味着在对浓度待提高的分散体进行蒸馏的过程中 PFOA “在水之前”就被除去了。显然，在这些条件下，PFOA 与水形成在大气压下在约 99°C 时沸腾的“共沸物”。这可能是水溶混性低的 PFOA 水合物。这意味着基本上不含 PFOA 的分散体可以仅仅通过蒸馏除去量约为 5—10% 的待除去的水就可以制得。在这种首先经过的两相混合物中存在非常高浓度的 PFOA。这种两相混合物在两相中的每一相中形成的浓缩比相同，与蒸馏压力无关。因此，以较低的成本就可以在乳液聚合中再循环和再使用 PFOA。

将回收的 PFOA 转变成“聚合级”PFOA 的方法见述于 US-A-5 312 935、US-A-5 442 097 和 US-A-5 591 877 中。

非离子型乳化剂详细见述于“非离子型表面活性剂”，M. J. Schick（编

辑), Marcel Dekker, Inc., New York 1967 中。

对非离子型乳化剂的选择并非是关键性的。有用的非离子型乳化剂的例子包括烷基芳基聚乙氧基醇、烷基聚乙氧基醇或任何其它的非离子型乳化剂。这是一个主要的优点, 因为所用的分散体配方在从市场上买到的分散体中除去 PFOA 的过程中基本上保持不变。

在通过蒸馏除去 PFOA 的效率上, 发现各种非离子型表面活性剂如那些烷基芳基聚乙氧基醇类或烷基聚乙氧基醇类之间没有差别。

较好是使用未加工或原料分散体直接从聚合中除去 PFOA。在固体含量通常为 15—30 重量% 未加工的分散体中加入非离子型乳化剂, 加入的量足以在随后的浓缩过程中保持分散体的稳定性。量为 0.5—15 重量%, 较好为 1—5 重量% 的非离子型乳化剂通常就足以满足这个目的。给出的百分数是以分散体的固体含量为基准计的。若需要的话, 而后可以适当地加入酸以酸化分散体, 较好是将 pH 值设置为约 2。pH 值的设置必须低于 5, 较好是 1—3。pH 值越高, 为完全除去 PFOA 而必须蒸馏除去的水的量就越大。因此, 特别是在浓缩分散体的过程中可以采用较高的 pH 值。

本发明经蒸馏除去 PFOA 也可以使用浓度已提高到所需量的分散体采取如超滤的方法容易地进行。

通常在从含氟聚合物分散体中除去 PFOA 后再调节 pH 值。一般来说, 在处理后用氨或其它碱如 NaOH 提高 pH 值, 使 pH 值 > 7, 较好为 9。这可能会相当大地提高分散体的盐含量, 结果会对用分散体制成的涂料的加工性能和质量产生不利的影响。因此, 有利的是使用硝酸来降低分散体的 pH 值用于除去 PFOA, 因为如上所述从随后再调节分散体的 pH 值得到的盐不会有干扰。

而且, 本发明的方法可用于任何未加工的含氟聚合物分散体, 例如直接来自聚合过程反应器的分散体。

用本发明的方法制得的含氟聚合物分散体可用在任何使用含氟聚合物的涂料的应用中。尤其是, 用本发明的方法制得的含氟聚合物分散体可用于涂覆基材, 例如该分散体可用于涂覆包括炊具和烤盘在内的金属、纤维制品 (fabrics) (尤其是玻璃纤维制品) 并用于涂覆化学设备。

具体实施方式

下述实施例将更详细地说明本发明, 但它们并不将本发明局限于此。

实验数据:

除非另有说明外, 给出的所有百分数都是按重量计的。

确定 PFOA

可以采用《工业化学分析百科全书》(Encyclopedia of Industrial

Chemistry Analysis), 第 11 卷, 336—343 页 (Interscience Publishers, New York, NY, 1971) 和 EP-A-194 690 中的方法定量地确定阴离子交换分散体的 PFOA 含量。在使用的另一种方法中, 将 PFOA 转变成甲酯, 用气相色谱法采用内标分析酯的含量。在后一种方法中, PFOA 的检测极限是 5 ppm。在下述实施例中使用这种方法。

在此所用的非离子型表面活性剂如下:

NIS 1: 辛基苯氧基聚乙氧基乙醇 (商购产品 TRITON X 100)。

NIS 2: 长链醇的乙氧基化物 (商购产品 GENAPOL X 080)。

除去 PFOA:

在实验室标准循环机或环状蒸发器中进行蒸馏去除。这种设备能在 6 小时内制备约 15 千克固体含量为 50—60% 的分散体。蒸发器在大气压下, 即不在真空中操作。在适当地加入酸获得的各种 pH 值下, 试验各种含氟聚合物分散体。在分散体的浓度提高后测量分散体中 PFOA 的量。最后, 用 NH_3 处理如此提高浓度的分散体, 研究是否存在凝结。表 1 所列的试验中没有一种显示出会对质量产生不利影响的凝结量。

实施例 1—7

表 1 中所列的含氟聚合物分散体:

1. 固体含量为 20% 并且 PFOA 含量约为 1500 ppm 的 PTFE 分散体 (实施例 1—4)

2. FEP 分散体是固体含量为 25% 并且 PFOA 含量约为 2200 ppm 的乳液聚合的含氟聚合物分散体。该含氟聚合物是由 TFE 和 HFP 制成的共聚物, HFP 的量为 12% (实施例 5)。

3. PFA 分散体是固体含量为 22% 并且 PFOA 含量为 1800 ppm 的乳液聚合的含氟聚合物分散体。该含氟聚合物是由 TFE 和 PPVE 制成的共聚物, PPVE 的量为 3.9% (实施例 6)。

4. THV 分散体是固体含量为 29% 并且 PFOA 含量为 1900 ppm 的乳液聚合的含氟聚合物分散体。THV 是由重量比为 20/25/55 的 TFE、HFP 和 VDF 制成的三元共聚物 (实施例 7)。

表 1

	含氟聚合物分散体						
	PTFE				FEP*)	PFA	THV**)
	1	2	3	4	5	6	7
加入的酸	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	H ₂ SO ₄	-	H ₂ SO ₄	-
pH 值	2	1.5	3	2	2.3	2	1.5
加入的非离子型 乳化剂	5% NIS 1	9% NIS 1	5% NIS 2	5% NIS 2	5% NIS 2	5% NIS 1	5% NIS 1
处理过的分散体 的固体含量	55%	53%	54%	58%	50%	50%	54%
处理过的分散体 的 PFOA 含量	<5 ppm	<5 ppm	<5 ppm	<5 ppm	<5 ppm	<5 ppm	<5 ppm

*) 酸的加入是不必要的，因为分散体具有此直接来自乳液聚合的 pH 值

**) 阳离子交换的分散体

实施例 8 和 9

商购的 PTFE 分散体是从市场上买到的并用于金属涂覆，它的固体含量为 59%，NIS 1 含量为 9% 并且 PFOA 含量为 1500 ppm，将这种分散体在简单的实验室蒸馏设备中经第一步蒸馏，就是说每千克分散体“蒸馏除去”约 50 毫升水。加入 H₂SO₄（实施例 8）和 HNO₃（实施例 9）将 pH 值设置为≈2。在大气压和 100℃（实施例 8）以及在 40℃和相应的减压（实施例 9）条件下进行蒸馏。在所有的情况下，按这种方式处理的分散体测得的 PFOA 含量<5 ppm。

实施例 10 和对比例 A 和 B

使用 PTFE 分散体并改变分散体的 pH 值，在实施例 8 和 9 的简单实验室蒸馏设备中进行试验。结果列于表 2 中。

表 2

实施例	A	B	10
加入的酸	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
pH 值	6.5	5.0	4.2
NIS 1	5%	5%	5%
处理前的 PFOA 含量	1500	1500	1500
处理后的 PFOA 含量	1500	1500	1100

在这些条件下，pH 值<4 对有效地除去 PFOA 是有用的。在不存在非离子型乳化剂时，pH 值设置为 4 的 PTFE 分散体在本发明的处理过程中会凝结。这也适用于表 1 所列的其它含氟聚合物分散体。因此必须加入非离子型乳化剂。

实施例 11

让 APS 引发的聚合物分散体（分散体开始时含有 3600 ppm 的 PFOA）通过阳离子交换剂，所述分散体是 TFE（57%）、丙烯（14%）和 VF₂（29%）的共聚物分散体，其固体含量为 25%，门尼粘度 ML（1+10@121℃）=45；分散体的 pH=1.5。在常压下将这种分散体放在标准蒸馏设备中进行蒸馏，直到固体含量为 50%。分散体没有凝块，并且 APFO 的量<10 ppm。