

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 214/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103725.3

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326893C

[22] 申请日 2003.11.20

[21] 申请号 200380103725.3

[30] 优先权

[32] 2002.11.22 [33] US [31] 60/428,343

[86] 国际申请 PCT/US2003/037669 2003.11.20

[87] 国际公布 WO2004/050727 英 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.20

[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·A·摩根

[56] 参考文献

CN 1 200 743 A 1998.12.2

US 4 703 095 A 1987.10.27

CN 1 192 760 A 1998.9.9

CN 1 106 028 A 1995.8.2

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

直接聚合的低分子量粒状聚四氟乙烯

[57] 摘要

一种通过在搅拌反应容器中使加压四氟乙烯进行悬浮聚合生产低分子量粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的方法。所述聚合在水介质中在自由基引发剂和调聚剂存在下进行。所述反应容器在聚合期间进行充分搅拌,以便使聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结。熔体粘度为约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下的低分子量粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯粉末,直接从反应容器中离析出。按照本发明的低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯粉末具有熔体粘度约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下,比表面积约 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下,可萃取氟化物含量约 3ppm 或更低(按重量计),以及由多分散指数为约 5 或更低所表明的窄分子量分布。低分子量粉末粒子具有重均粒度约 2 ~ 约 40 微米,所述粉末基本不含粒度小于约 1 微米的粒子。如此生产的低分子量材料适于用作诸如油墨、涂料、润滑

脂、润滑剂和塑料等其它材料的添加剂。

1. 一种以悬浮聚合方法生产低分子量、粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的方法，包括：在装有水介质、自由基引发剂和调聚剂的搅拌反应容器中使加压四氟乙烯聚合；在聚合期间搅拌所述反应容器的内容物以便足以使聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结；从所述反应容器中直接离析出熔体粘度为 $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下的所述粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯，所述改性聚四氟乙烯具有 0.002-0.20mol % 的共聚单体。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述内容物的所述搅拌，足以使 90 wt% 以上所述低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述内容物的所述搅拌，足以使 95 wt% 以上所述低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述内容物的所述搅拌，足以使 98 wt% 以上所述低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述内容物含其量少于 0.010% 的表面活性剂，以存在的水量为基准计。

6. 权利要求 1 的方法，其中在离析之前所述反应容器中的所述内容物的聚合物固体含量为 15% 以上。

7. 权利要求 1 的方法，其中在离析之前所述反应容器中的所述内容物的聚合物固体含量为 20% 以上。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯在不经辐射的条件下生产。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述调聚剂包括不含氟的有机化合物。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述调聚剂选自含有 1~6 个碳原子的脂族烃和含有 1~6 个碳原子的脂族氯代烃。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述调聚剂是含有 1~6 个碳原子的脂族烃。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述聚合通过包含下述的措施来实施：在所述反应容器中提供包括四氟乙烯和调聚剂的预进料；随着所

述聚合的进行, 向所述反应容器中加入另外的四氟乙烯; 所述调聚剂以 0.5 mol%~20 mol%的浓度存在, 以存在于所述预进料中的所有四氟乙烯和调聚剂为基准计。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚合通过包含下述的措施来实施: 在所述反应容器中提供包括四氟乙烯和调聚剂的预进料; 随着所述聚合的进行, 向所述反应容器中加入另外的四氟乙烯; 所述调聚剂以 0.5 mol%~10 mol%的浓度存在, 以存在于所述预进料中的所有四氟乙烯和调聚剂为基准计。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚合通过包含下述的措施来实施: 在所述反应容器中提供包括四氟乙烯和调聚剂的预进料; 随着所述聚合的进行, 向所述反应容器中加入另外的四氟乙烯; 所述调聚剂以 0.5 mol%~5 mol%的浓度存在, 以存在于所述预进料中的所有四氟乙烯和调聚剂为基准计。

15. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的熔体粘度为 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

16. 权利要求 1 的方法, 还包括研磨所述粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯。

17. 由权利要求 1 的方法生产的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯低分子量粉末。

18. 由权利要求 16 的方法生产的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯低分子量粉末。

19. 权利要求 17 的低分子量粉末, 具有 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下比表面积。

20. 权利要求 17 的低分子量粉末, 具有 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下比表面积。

21. 权利要求 17 的低分子量粉末, 具有 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下比表面积。

22. 权利要求 17 的低分子量粉末, 具有 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 比表面积。

23. 权利要求 17 的低分子量粉末, 其中所述低分子量粉末的粒子的重均粒度为 2~40 微米, 所述粉末不含粒度小于 1 微米的粒子。

24. 权利要求 23 的低分子量粉末, 其中所述粒子的 D90/D10 粒度分布比为 2~10。

25. 权利要求 17 的低分子量粉末, 其可萃取氟化物含量为 3ppm 或更低, 按重量计。

26. 权利要求 17 的低分子量粉末, 其可萃取氟化物含量为 1ppm

或更低，按重量计。

27. 权利要求 17 的低分子量粉末，其多分散指数为 5 或更低。

28. 权利要求 17 的低分子量粉末，其多分散指数为 4.5 或更低。

29. 权利要求 17 的低分子量粉末，其多分散指数为 4 或更低。

30. 一种油墨组合物添加剂，其包含由权利要求 1 的方法生产的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯低分子量粉末。

31. 一种塑料组合物添加剂，其包含由权利要求 1 的方法生产的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯低分子量粉末。

直接聚合的低分子量粒状聚四氟乙烯

技术领域

本发明涉及低分子量粒状聚四氟乙烯和改性聚四氟乙烯，以及一种直接通过悬浮聚合制备所述聚合物的方法。

背景技术

低分子量聚四氟乙烯（PTFE）粉末广泛用作诸如油墨、涂料、润滑脂、润滑剂和塑料等其它材料的添加剂。近来，这些粉末或者通过直接聚合或者通过使高分子量PTFE粉末经或高能辐射或热加工处理进行降解来生产。

直接聚合一般通过“分散”聚合（也称作“乳液”聚合）完成，其中聚合物以在含水乳胶中的亚微米胶体粒子的形式生产，即粒子的粒度小于1微米。氟聚合物的分散聚合经常，但不总是使用含氟表面活性剂，以便在聚合期间稳定分散体。分散聚合，如果搅拌温和并且聚合物固体少（即，20%以下），那末往往能在没有表面活性剂的条件下进行。例如，授予Fumoto等的日本专利出版物公告57-22043公开了低分子量PTFE的制备，其中具有或不具有表面活性剂，但要求高含量含氟调聚物（氟代烷或氯氟代烷），并且仅仅得到低固体含量。在分散聚合方法中，在聚合之后，使产物乳胶凝结，提供附聚粉末。稳定分散体所用的表面活性剂通常在离析/干燥中除去。所得粉末一般相当脆弱，在施加剪切力之后可以解聚集返回到原亚微米初级粒子。如果粉末分散在低表面张力液体中，这种解聚集作用则是特别普遍的。这些粉末典型地还具有高表面积如 $8 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

低分子量PTFE粉末的粒度对于其某些应用如添加剂来说是非常重要的。例如，涂料或印刷油墨的优选粒度一般稍大于涂层或油墨印迹的厚度。稍突出涂料层的PTFE粒子增加了印刷油墨的耐污性或耐擦性。这种涂层或油墨层的厚度一般为2~40微米。诸如自现有技术分散直接聚合制得的亚微米粒子等亚微米粒子太小，以致于不能突出涂层或油墨层表面，和不能显著地提高耐污性。

低分子量PTFE添加剂粉末的高表面积能够增加其可以加入的配方

的粘度。虽然往往需要高增稠粉末，但是在另一些场合需要对配方粘度影响最小。另外，现有技术分散聚合物的高表面积会是一种缺点。

低分子量 PTFE 粉末，就应用而言，优选 2~40 微米粒度和/或低表面积，其典型地生产自高分子量“悬浮”聚合的 PTFE（通常称作“粒状”PTFE），其方法包括热降解，或者经自或 γ 源或电子束的高能电子的辐射。粒状 PTFE 在其分子量降解之后能够被研磨成对用于涂料和油墨而言所需要的粒度。这种粉末一般具有比自乳液聚合或分散聚合的聚合物低得多的表面积（ $1.0 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。然而，这些降解方法成本昂贵，还产生危险的副产物，如氟化氢。

也已经企图改变低分子量分解聚合 PTFE 粉末的颗粒本性以便更象通过辐射或热降解高分子量 PTFE 生产的粉末。在授予 Hosokawa 等的 U.S. Pat. 5,118,788 中，将未经烧结的低分子量分散聚合 PTFE 粉末加热到比熔点低约 70°C 至比熔点低的温度，然后进行粉碎。然而，这种方法本来就难以控制或者不能进行控制。正如在 U.S. Pat. 5,118,788 的比较例中所举例说明的，高温或长的加热时间使粉碎性能变差，低温或短的加热时间总不能将所有附聚物熔融，比表面积总不能下降。自分散聚合离析的粉末具有种种附聚物粒度和初级粒子密封严密度。粉末特性的这种变化会使不同附聚物在其树脂熔点以下的温度下熔融。不完全熔融导致存在初级分散粒子易碎附聚物，这种附聚物可以在诸如混合、研磨等等进一步加工之后，解聚集成粒度 1 微米以下的粒子。

需要一种有效生产适于用作其它材料添加剂的低分子量 PTFE 粉末的直接聚合方法，该方法能够（1）最大减少或消除使用昂贵的并且在聚合后存在处置问题的含氟表面活性剂；（2）提供一种基本没有亚微米初级粒子的脆弱附聚体的粉末；（3）提供一种表面积小于 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 的粉末；和/或（4）最大减少或消除对聚合物进行降解处理的需求。

发明内容

本发明提供一种通过在搅拌反应容器中使加压四氟乙烯进行悬浮聚合生产低分子量粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的方法。所述聚合在水介质中在自由基引发剂和调聚剂存在下进行。反应容器在聚合期间进行搅拌，以便足以生产凝结的粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙

烯。直接从反应容器中离析出低分子量粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯粉末，其熔体粘度为约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下。在优选实施方案中，调聚物为不含氟的有机化合物，更优选含 1-6 个碳原子的脂族烃或环脂族氟代烃。在聚合通过向反应容器提供包含四氟乙烯和调聚剂的预先加料，并随着聚合进行向反应容器加入另外的四氟乙烯时，优选所存在的调聚剂含量为约 0.5 mol%~约 20 mol%，更优选约 0.5 mol%~约 10 mol%，最优选 0.5 mol%~约 5 mol%，以存在于预先加料的所有四氟乙烯和调聚剂为基准计。

本发明进一步为生产低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯粉末创造条件，所述粉末具有约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下的熔体粘度，约 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积，约 3 ppm 或更低（接重量计）的可萃取氟化物含量和窄分子量分布，正如多分散指数为约 5 或更低所指示的。低分子量粉末的粒子重均粒度为约 2~约 40 微米，所述粉末基本没有粒度小于约 1 微米的粒子。在优选实施方案中，低分子量粉末具有约 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ~约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的熔体粘度，约 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积，约 1 ppm 或更低（接重量计）的可萃取氟化物含量和约 4.5 或更低的多分散指数。在特别优选的实施方案中，本发明的低分子量聚合物粉末粒子的 D90/ D10 粒度分布比为约 2~约 10。

具体实施方式

本发明提供一种悬浮聚合方法，用来生产能够直接从反应容器中离析出的低分子量聚四氟乙烯（PTFE）和改性 PTFE 粉末。如此生产的低分子量粉末适用作诸如油墨、涂料、润滑脂、润滑剂和塑料等其它材料的添加剂。

悬浮聚合方法

本发明方法能够与本领域已知的关于高分子量 PTFE 的 TFE 悬浮聚合相似地实施，包括的步骤有：将水预进料到搅拌反应容器中，脱氧，用 TFE 加压至预定水平，加入任选共聚单体，加入足量自由基引发剂，使聚合反应开始并维持。对于本发明来说，也加入低量调聚剂，优选加到预进料中。将 TFE 随着聚合的进行按照预定的基准加入到反应容器中，例如保持指定压力或者以指定的进料速度加入。任何可操作压

力都能用于本发明方法。与低压相比，高压提供在增加反应速率方面的优点。与较高压力相比，低压提供在增加共聚单体结合方面的优点。一般所用的压力为约 0.3~7MPa，优选压力 0.7~3.5MPa，更优选压力为 0.7~2.5MPa，特别优选压力为 0.7~1.9MPa。

在水中生产高分子量 PTFE 粉末一般使用的悬浮聚合的实施，典型的是加入很少或不加入表面活性剂而采用高度搅拌。典型地加入很少量引发剂，这样维持高分子量。不存在表面活性剂或存在有限量表面活性剂以及搅拌的高剪切，使初始形成的聚合物在聚合反应初期阶段凝结，随后的聚合以气-固反应发生在固体粒子上，在反应中水主要起热传递介质作用。典型地，聚合物粒子是大的，在性质上是“粘性”的。认为粒子的这种外观，部分归因于高分子量 PTFE 具有冷拉伸或原纤化趋势。附聚和原纤化导致表面积低，一般为 $1.0 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在本研究之前，尚不知道具有低表面积的低分子量 PTFE 粉末是否能够通过悬浮聚合以高固体含量被聚合。另外还不知道这种聚合物具有什么特征。因为认为对于在悬浮聚合 PTFE 粒子形成中起作用的原纤化而言，PTFE 的分子量必须是高的，所以迄今尚不知道通过悬浮聚合生产的低分子量 PTFE 的粒子表面形态。人们关心的是，在反应容器中进行的低分子量 PTFE 聚合物附聚应当不起作用，还有大量聚合物应当保持在水相中。令人惊异的是，已经发现，采用足够的搅拌，熔体粘度为约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下的低分子量粒状聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯，能够直接从反应容器中以高收率离析出来。在优选实施方案中，离析的低分子量聚合物的熔体粘度为约 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ~ 约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

与诸如授予 Anderson 等的 U.S. Pat. 3,245,972 中所叙述者的标准悬浮聚合方法相似，认为，在本发明工艺过程初期，TFE 溶解在水中并且聚合形成小的水润湿的固体核。当水润湿核在尺寸上增加得足够时，它们通过施加水介质的搅拌而凝结形成没有被水润湿的附聚粒子。认为进一步的聚合以增加的速率主要发生在未被水润湿的附聚粒子表面上，表面上看来象是借助于气体单体与未被水润湿的附聚体直接相接触，而不是溶解单体与水润湿的粒子相接触。然而，与标准悬浮聚合的最显著的区别在于，加入的引发剂量增加，还有加入了少量调聚剂，从而得到分子量减少的聚合物。

与在高分子量 PTFE 的悬浮聚合中一样，在该聚合过程中反应容器

进行充分搅拌，以使聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结。在优选实施方案中，反应容器搅拌器以约 300 ~ 约 800rpm 运转，例如授予 Aten 的 U.S. Pat. 5, 405, 923 中所述。搅拌要充分剧烈地进行，打碎初始形成的粒子，同时产生表面积低的不脆弱的附聚体。因为在聚合期间聚合物凝结，所以能够直接从水介质中进行离析。然而，正如下文中更详述地叙述的那样，调聚剂不过量，因此不需要进一步水洗所得产物。所有这些，均与分散聚合相反，分散聚合产物需要经过后续步骤，例如凝结和水洗以完成离析。

在本发明优选实施方案中，充分进行搅拌，使 90wt% 以上所述低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯凝结，更优选 95% 以上，最优选 98% 以上。在下述本发明实施方案中，说明保留在液相中的固体量一般为 20wt% 以下，常常为 0.5wt% 以下。

还有令人惊异的是，通过本发明能够获得高的产率，本发明中在离析之前聚合物固体含量为 15% 以上，优选 20% 以上。

在生产改性 PTFE 中，优选预进料氟代共聚单体，任选连续加入足够的量，以生产四氟乙烯与优选约 0.002 ~ 约 0.20 mole% 含量的共聚单体的共聚物。

悬浮聚合工艺在低含量的又称为链转移剂 (CTA) 的调聚剂存在下进行。术语链转移意味着一个聚合物链的增长停止进行而引发另一个聚合物链增长，这样增长的聚合物自由基数目保持相似，和在不加入更多引发剂的条件下以相似速率进行聚合。然而，在实际实施中，通过使增长的聚合物链与 CTA 进行的反应形成的新自由基不是总能引发新的聚合物链。因此，不加入另外的引发剂，聚合物链自由基的数目会减少，而反应速率则会下降。关键作用是，所生产的聚合物的分子量比不存在 CTA 下所生产者的分子量低。

在本发明方法中所用调聚剂优选是不含氟的有机化合物。能够将调聚剂限定为“活性”的，即，反应仅需要较少量就能完成低分子量聚合物的成功聚合。当聚合通过向反应容器预进料四氟乙烯和调聚剂预进料以及随着聚合的进行加入另外的四氟乙烯来实施时，优选调聚剂在预进料中存在的含量仅仅约 0.5 mol% ~ 约 20 mol%，更优选为约 0.5mol% ~ 约 10mol%，最优选为约 0.5mol% ~ 约 5mol%，以在预进料中存在的所有四氟乙烯和调聚剂为基准计。

在本发明更优选的实施方案中，调聚剂选自含有 1~6 个碳原子的脂族烃和含有 1~6 个碳原子的脂族氟代烃。在最优选的实施方案中，调聚剂是含有 1~6 个碳原子的脂族烃。优选调聚剂的例子包括氟仿和乙烷。

与本发明所使用的调聚剂的效率大不相同，日本专利出版物（公告）57-22043（Daikin）所叙述的方法，使用高含量含氟调聚剂（氟代烷或氟氟代烷）以低收率生产低分子量聚合物粉末。在该出版物中的实施例叙述了含氟调聚剂的含量为 30~80%mol%。如此大量的调聚剂意味着，反应介质由多个液相组成：水加液体调聚剂相。调聚剂以如此数量存在使低分子量聚合物大生产效率下降，从而使产量下降或者需要较大的反应容器。调聚剂含量高还需要回收调聚剂和洗涤产物。

本发明悬浮聚合优选采用单一液相进行，即水介质。水是方便的，在宽温度范围中是液体，价廉且安全。

在生产低分子量聚合物的这种反应过程中，引发剂用量比高分子量粒状 PTFE 的标准聚合一般所用的量高。额外的引发剂有助于降低分子量和保持聚合速率。引发剂的量取决于聚合温度和引发剂类型，但是本发明引发剂用量可以是获得高分子量 PTFE 的用量的 3~20 倍。在本发明实践中能够使用的引发剂包括任何在所使用的温度范围内有效的用于 TFE 聚合的自由基引发剂。在水相聚合中一般使用的引发剂是以加热方式活化的水溶性自由基引发剂，如过硫酸铵（APS）、过硫酸钾（KPS）或过氧双丁二酸（disuccinic acid peroxide），或其组合，或者以化学方式活化的氧化还原引发系统，如高锰酸钾/草酸/亚硫酸氢钾、过硫酸钾/亚硫酸氢钾/硫酸铁、或溴酸钾/亚硫酸氢钾/草酸等。

本发明方法优选以反应容器内容物基本不含表面活性剂的方式进行，即，表面活性剂的量为 0.010% 以下，以存在的水量为基准计。使用含氟表面活性剂增加了开支还存在聚合后处理的问题。另外，向反应介质中加入表面活性剂有聚合物比表面积出现不理想的增加的趋势，导致凝结的聚合物的量下降并使聚合物损失增加。在优选实施方案中，本发明方法生产出低分子量粉末，其比表面积为约 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更优选为约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，甚至更优选为约 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下，最优选为约

$1\text{m}^2/\text{g} \sim \text{约 } 4\text{m}^2/\text{g}$.

本发明方法优选在没有辐射的条件下实施，借此生产的低分子量聚合物具有可萃取氟化物含量约 3ppm 或更低（按重量计），优选可萃取氟化物含量约 1ppm 或更低（按重量计）。本发明消除了对能够产生危险副产品的、昂贵的降解工艺的需求。

本发明方法优选生产低分子量聚合物粉末粒子，其重均粒度为约 2 ~ 约 40 微米，粉末优选基本不含粒度为约 1 微米以下的粒子。此外，优选该方法生产基本不含亚微米初级粒子的脆弱附聚物的粉末。在另一个优选实施方案中，可以实用的是通过研磨进一步减小通过本发明方法形成的聚合物的粒子的粒度。如此加工的粉末仍归基本不含粒度为 1 微米以下的粒子，从而证明没有在聚合期间产生的脆弱附聚物。

在优选实施方案中，本方法生产出具有窄分子量分布的低分子量聚合物，正如多分散指数为约 5 或更小所指出的，优选多分散指数为约 4.5 或更小，更优选为约 4 或更小。

本发明方法通过直接聚合有效生产低分子量 PTFE 或改性 PTFE，还最大减少或消除了含氟表面活性剂的应用，同时最大减少或消除了对聚合物降解工艺的需求。所得产物基本不含亚微米初级粒子和这种粒子的脆弱附聚物，该产物所提供的粉末具有平均粒度较大的、比表面积较低的、粒度分布窄的粒子，其作为下文所述所选应用领域添加剂是特别有用的。

低分子量聚合物产物

按照本发明制造的低分子量聚合物是聚四氟乙烯（PTFE）均聚物或改性 PTFE。改性 PTFE 是四氟乙烯与一种或多种氟代优选全氟代单体的共聚物，所述单体例如含有 3 ~ 6 个碳原子的烯烃如六氟丙烯，和全氟（烷基乙烯基醚）（PAVE），其中烷基基团含有 1 ~ 5 个碳原子。优选的全氟（烷基乙烯基醚）是全氟（丙基乙烯基醚）（PPVE）。也优选部分氟代的单体，全氟丁基乙烯（PFBE）。优选，存在于四氟乙烯聚合物中的共聚单体为较小数量，例如，约 0.002 ~ 约 0.20 mol% 的共聚单体。低分子量氟碳聚合物一般第一熔融峰温度总为 340℃ 以下，优选为 335℃ 以下，更优选为 330℃ 以下，最优选为约 315℃ ~ 约 335℃，按照 ASTM D 4591-87 测定。

本发明低分子量聚合物的熔体粘度为约 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下, 优选为约 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ~ 约 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。在一些应用中, 例如, 当将这些低分子量氟聚合物粉末用作塑料添加剂时, 理想的熔体粘度范围是约 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。在另一些应用中, 例如, 当将低分子量氟聚合物粉末用作油墨添加剂时, 理想的熔体粘度范围是约 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。产物熔体粘度基本采用 ASTM D-1238-52T 方法进行测定, 正如在 US 4,360,618 中所公开的那样进行了改进, 其进一步解释在下文叙述测试方法的段落中。

本发明低分子量聚合物的比表面积为约 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 优选为约 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 更优选为约 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下, 最优选为约 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积 (SSA) 按照 ASTM-5675 的方法进行测定。

本发明的低分子量聚合物的可萃取氟化物含量为约 3 ppm 或更低 (按重量计), 优选可萃取氟化物含量为约 1 ppm 或更低 (按重量计)。可萃取氟化物含量的测定方法解释在下文叙述测试方法的段落中。

本发明的低分子量聚合物粉末具有窄的分子量分布, 正如约 5 或更小的多分散指数所指示的, 优选多分散指数为约 4.5 或更小, 更优选为 4 或更小。测定分子量分布的方法解释在下文叙述测试方法的段落中。本发明聚合物的窄的分子量分布, 在低分子量粉末用作模塑和挤塑操作塑料添加剂时, 提供改进的表面特性。通过最大减少分子量显著低的添加剂材料, 使这种塑料配混料制造的零件的表面缺料和模泡形成显著减少。

低分子量聚合物粉末粉子的重均粒度为约 2 ~ 约 40 微米, 粉末基本不含粒度为约 1 微米以下的粒子。优选, 粉末不含亚微米初级粒子的脆弱附聚物。平均粒度按照 ASTM 说明书 D 5675-95a, 采用激光散射技术 (Microtrac model 9200 分析仪), 以产物粉末醇悬浮体进行测定。亚微米粒子的存在往往能够借助于激光散射技术检测出, 但是这取决于样品制备方法。测定其存在的优选方法是使用分散在低表面张力流体中的粉末的扫描电子显微分析。

优选本发明的低分子量聚合物粉末粒子的 D90/D10 粒度分布比为约 2 ~ 约 10。粒度分布比按照 D90 粒度 (90%的粒子小于该值) 与 D10 粒度 (10%粒子小于该值) 之比进行计算。

平均粉末粒度及其粒度分布, 对于应用这些粉末作诸如印刷油墨

和塑料等其它材料的添加剂来说,是非常重要的。将 PTFE 粉末加到油墨中,以便对印刷品提供耐擦性并防止印刷页彼此胶粘。用于印刷油墨的最佳粒度一般稍大于预期的印迹厚度,以助于耐擦性。显著比印迹厚度大的粒子能够作为磨粒出现,或者在印迹表面上引起划痕,而较小的粒子沉降到印迹基底上,在那里它们成为无效的。

将 PTFE 粉末加入到塑料中,提高其耐磨性能,润滑性和磨擦系数。应用于塑料的最佳粒度一般比应用于印刷油墨者大,但是粒度分布也重要。PTFE 粒度应该大得足以充分嵌埋在塑料零件表面中,以避免在磨刮或擦刮中除去,但不应该大得出现机械断裂位置或视觉缺陷。大小的粒子会因磨蚀较容易从塑料件表面除去,应该最大限度地减小。

应用

低分子量聚四氟乙烯 (PTFE) 或改性 PTFE 能够有利地在其它材料中用作添加剂,以改善滑动性能,增加剥离性,改善耐磨性,赋予增加的抗污性和耐擦伤性,提高阻燃性以及增加拒水性。这些低分子量粉末能有利地加到油墨、油漆、涂料、天然漆、润滑脂、油品、润滑剂、热塑性塑料、热固性树脂和弹性体中。正如上文所述,本发明粉末作为油墨组合物和塑料组合物(特别是工程塑料)添加剂是特别有用的,在这种情况下重要的是平均粒度较大,粒度分布窄。这样的粉末加到油墨中,从而提供耐擦性并防止印刷页彼此粘着。将这种低分子量粉末加到塑料中从而提高耐磨性能、润滑性和摩擦系数。

测试方法

粒度: 其按照 ASTM 说明书 D 5675-95a, 采用激光散射技术 (Microtrac model 9200 分析仪) 通过测定产物粉末醇悬浮体来确定。该方法以体积分布百分数报告结果, 而体积分布百分数按照等效球形直径来计算。这与重量分布百分数是相同的, 因为所有粒子都具有相同比重。重均粒度、D10 和 D90 粒度均通过仪器从所述分布自动求出。这种设备和技术也可以显示亚微米粒子是否存在。

D90/D10 粒度分布比: 其作为 D90 粒度 (90% 粒子比该值小) 与 D10 粒度 (10% 粒子比该值小) 之比计算出。

通过上文所述激光散射法可以指出亚微米粒子的存在。测定亚微

米粒子的优选方法是采用粉末的扫描电子显微技术,该方法包括:先借助超声(超声浴或探头)将粉末分散在低表面能流体如 FREON[®]113 或 VERTREL[®]XF 中,随后沉积在硅片上。

熔体粘度:其基本采用 ASTM D-1238-52T 方法进行测定,正如在 US 4,360,618 中所公开的那样进行了改进,只是可以应用或者 5000 或者 10,000g 负荷。假定熔体密度为 1.50 g/cc,熔体粘度(以 Pa·s 为单位)按照 3691 或 7344(取决于所施加的重物是 5000g 还是 9940g)除以所测定的挤出速率(以 g/min 为单位)进行计算。

比表面积(SSA):按照 ASTM-5675 方法进行测定。

可萃取氟化物含量:

该试验测定在测试之前在聚合物中存在的氟化物和测试期间在聚合物中的不稳定端基分解所产生的氟化物。将 10g 待测定样品置于聚乙烯瓶中。加入 10 毫升甲醇/水 1:1 混合物(按体积计),再加入 10ml Orion 94-09-09 总离子强度缓冲剂[通常应用在氟化物离子选择(fluoride specific ion)测定]。混合物中甲醇部分为加速萃取所必须。短暂搅拌混合物,再静置 18hr。采用适宜校正过的离子选择电极(Orion 96-90-00)直接对样品混合物进行氟化物含量测定。校正为每毫升萃取溶液 0.05~50 微克氟化物的范围,适于分析 0.1~100ppm 范围的含量。

多分散指数

多分散指数是聚合物分子量分布(M_w/M_n)的一种度量,其确定自流变学数据。将粉末状样品分别在 370℃ 下活塞式压制成 25mm 直径、约 2~3mm 厚的盘。样品测试以 ARES 流变仪(高级流变性膨胀系统),制造商 Rheometrics Scientific(Piscataway, NJ)(现为 Waters 公司拥有),采用 25mm 平行板进行测定。所有数据的产生均采用 Rheometrics Scientific Orchestrator 软件,即,动态扫描试验和“分子量分布合成功能”(Molecular Weight Distribution Synthesis Function)软件。所用的扫描试验参数是:温度 370℃,应变速率 2%,频率范围 0.01~100 rad/s。然后采用基于 PTFE 材料性能和 MWD 估计的 MWD 合成功能,分析自扫描所得数据,确定各批样品的重均分子量(M_w)和多分散指数(M_w/M_n)(粘度指数 3.4,活化能 0,平坦区模量 1.7×10^6 ,基准温度 370℃,前置因子 2.15×10^{-17} ,缠结 M_e 4800,最

小蠕虫 Wt 9600)。MWD 合成功能需要 MWD 的初始估计, 然后通过最大减少数据和曲线拟合之间的差异(配合误差)集中在解答上。求出 MWD 的初始估计的方法为: 先采用单峰配合(unimodal fit), 然后双峰配合(bimodal fit), 估计第二部分比第一次估计高 2~3 倍。基于可能解答的最小误差取得可接受的数据。

实施例

所有聚合均在不锈钢加压釜中进行, 该釜能容纳 83.5 lbs (38kg) 水, 釜装在进行热传递流体循环的外套内。该加压釜装有两个叶片 45 度角平直顺流搅拌器, 搅拌器装在垂直轴上。蒸气空间的温度通过在高压釜顶附近一个小套管中的热电偶来测定。关于聚合的许多详细资料总结在表 1 中。水加入量为 47.0 lbs (21.4 kg), APS 引发剂溶解在另外 0.7~1.3 lbs (0.3~0.6 kg) 水中。加压釜通过交替进行以 TFE 加压和放空扫除空气。在清扫三次之后, 加压釜保留真空, 加入调聚剂, 即链转移剂(CTA)。表 1 中的 CTA 含量以在聚合开始时所占气体的 mol% 表示。将加压釜内容物加热至 65℃, 然后再将加压釜用 TFE 加压至 1.83 MPa。将搅拌器速度转为 600rpm, 其余聚合均保持在此处。向加压釜泵入引发剂溶液, 在几分钟内生效(压力降 0.07MPa)。然后加入 TFE 保持压力为 1.83MPa。在加入 14~15 lbs (6.4~6.8 Kg) TFE 之后, 停止加入, 而反应一般能够继续进行另外一段时间, 在这段时间内加压釜压力下降。最后, 停止搅拌, 将冷却水加入加压釜夹套中, 再放空反应器。然后从加压釜中汲取出飘浮在加压釜水上的聚合物产物, 对水流出物作浮聚合物方面的分析。所得聚合物在 150℃烘箱中进行干燥。在表 1 中所示产物数据属于在聚合和干燥之后而没经琢磨或研磨的粉末。但是, 如果需要, 能够将聚合物琢磨或研磨成较小粒度。分析来自聚合的水相测定在聚合期间没有凝结的聚合物的量。实施例 3, 4, 5 和 8, 10 及 11 的粉末熔点按照 ASTM D 4591-87 进行测定。对于每种粉末而言, 第一和第二熔融峰温度示于表 1 中。

实施例 3 和 4 的干燥粉末经上文所述流变步骤测定多分散指数(M_w/M_n)。实施例 3 粉末多分散性为 3.15, 实施例 4 粉末多分散性为 3.59。相比之下, 通过采用辐射使高分子量 PTFE 颗粒降解生产的市购 ZONYL®MP1300 (杜邦公司, Wilmington, DE) 低分子量 PTFE 粉末, 在

经受相同测定步骤时，多分散性为 5.5。高多分散指数意味着存在低或高分子量树脂部分，这些能够在配混入其它物料中时引起加工问题。

实施例 2, 7 和 9 的干燥粉末经上述步骤测定可萃取氟化物含量。测定了实施例 2, 7 和 9 的粉末，具有的可萃取氟化物含量很低，分别为 0.56 ppm、0.61 ppm 和 0.58 ppm。作为比较，分析了市购辐射 PTFE 粉末样品，ZONYL®MP1200 和 MP1300（杜邦公司，Wilmington, DE），的氟化物含量。其氟化物含量分别为 53ppm 和 25ppm。

实施例 5 和 6 的干燥粉末采用 8 英寸 Vortac 空气喷射磨（Churchmen's Machine 公司制造，Wilmington, DE）研磨，其中空气温度 24℃。喷嘴压力 100 psig。实施例 5 的研磨粉末的平均粒度为 7.06 微米，D90/D10 粒度分布比为 3.22。未发现粒度小于约 2.3 微米或大于 27 微米的粒子。实施例 6 的研磨粉末的平均粒度为 2.6 微米，D90/D10 粒度分布比为 3.57。没有小于 1.0 微米或大于 13 微米的粒子。作为比较，通过辐射和研磨高分子量 PTFE 分散聚合物生产的 ZONYL®MP1100 PTFE 粉末（杜邦公司，Wilmington, DE）具有约 4 微米平均粒度但是一般还含有 1~6%亚微米粒子（通过激光散射分析）。还作为比较，通过离析和干燥由在调聚剂存在下水相分散聚合生产的聚合物生产的 ZONYL®MP1600 PTFE 粉末（杜邦公司，Wilmington, DE），通过激光散射显示出存在亚微米粒子。MP1100 和 MP1600 粉末的 SEM 分析也表明存在许多亚微米粒子。

将粒状 PTFE 粉末并入印刷油墨

将实施例 6 的研磨 PTFE 粉末以 2%填充量悬浮在无蜡红油墨基料中，然后将所得油墨与不含 PTFE 的油墨并列地移到标准纸材料上。在 350°F 干燥之后，印刷品采用 GA-C. A. T（综合耐磨试验仪，得自 Gavarti Associates of Milwaukee, WI）对着磨损接收器进行摩擦 120 秒钟（ASTM 方法 D 5181），比较所得印刷品。不含 PTFE 的印刷品，比含有 PTFE 的印刷品，表现出显著多的擦伤和磨损。与不含 PTFE 的对比印刷品相比，对着含有 PTFE 的印刷品的接收器纸显示油墨转移很少。还对应用 ZONYL®MP1100（辐射降解的高分子量分散聚合物）和通过授予 Morgan 等的 U. S. Pat 6, 060, 167 的分散法聚合的低分子量 PTFE 粉末进行了比较。它们，与不存在任何 PTFE 者相比，提供了改善的耐磨

性能，但是比本发明添加剂显示颇多的磨损。

将粒状 PTFE 粉末并入聚缩醛中

将实施例 10 和 11 的粉开若干份采用 Fluid Energy Processing and Equipment 公司 (Hatfield, PA) 制造的 8 英寸 “Microjet” 空气磨混合并研磨。研磨过的粉末的平均粒度为 10.6 微米，通过激光散射技术 (Microtrac model 9200 分析仪) 测定；D90/D10 比为 5.08。激光散射表示，其不含小于 3 微米的粒子，也不含大于 88 微米的粒子。SEM 分析表明几乎没有直径小于 1 微米的粒子。使研磨粉末以 20% 填充量与 DELRIN®MP500P 聚缩醛粉末 (得自杜邦公司, Wilmington, DE) 转鼓混合，然后将所得混合物经单螺杆挤出机挤出。将挤出物切断成粒料，其部分采用 Arburg 1.5oz 注塑机模塑成止堆垫圈。采用 Lewis Research 公司 (Lewes, DE) 制造的 model LRI-1A Wear Test machine (耐磨试验机)，比较本共混物对着 NYLATRON® 表面的耐磨性能和不含 PTFE 的 DELRIN® 500P (杜邦) 标准样品的耐磨性能。对比样和含有 20% 本发明 PTFE 样品的摩擦系数分别为 0.39 和 0.17。稳态磨损速率分别为 0.8933 和 0.0017 mil/min。加入本发明低分子量粉末提高了加入该粉末的塑料件的耐磨性、润滑性以及摩擦系数。

表 1

实施例	CTA		APS 引发剂	C-8 [†] 表面 活性剂	加入的 TFE	反应 时间 ***	压力 放空前
	类型	含量 <u>mole</u> %					
		<u>lbs</u>	<u>lbs</u>	<u>lbs</u>	<u>min</u>	<u>MPa</u>	
1	CHCl ₃	2.0	0.013	无	14.3	128/22	0.40
2	"	3.5	0.019	"	15.9	132/15	0.29
3	乙烷	2.2	0.033	"	14.1	82/33	0.18
4	"	5.4	0.053	"	14.1	73/38	0.16
5	"	5.3	0.066	0.0048	15.9	117/15	0.39
6	"	6.3	"	无	15.9	83/31	0.19
7	"	7.8	0.066	"	15.2	88/26	0.16
8*	"	3.1	0.033	"	14.1	98/15	0.16
9**	"	4.4	0.066	"	13.0	70/-	1.83
10	"	0.33	0.010	"	14.1	63/24	0.16
11	"	0.55	0.013	"	14.1	74/24	0.16

表 1 (续)

实施例	聚合物 在水相中	聚合物 熔体粘度	SSA	粒度 平均 D90/D10	没有 小于下述 的粒子	没有 大于下述 的粒子	DSC 熔点
	%	Pa·S	m ² /g	μm	μm	μm	°C
1	1.10	7.1X10 ³	3.58	24.9	5.37	6	125
2	1.09	3.8X10 ⁴	4.24	21.7	6.03	6	148
3	0.44	1.3X10 ⁵	4.35	36.7	6.34	7	296 327/329
4	0.65	7.9X10 ³	-	25.0	6.30	6	148 327/329
5	5.47	2.0X10 ³	4.99	12.7	6.38	3	105 327/328
6	0.24	2.1X10 ³	3.35	18.9	7.97	3	176
7	0.48	3.6X10 ³	2.95	22.3	7.44	4	176
8*	-	2.4X10 ⁴	-	32.8	6.39	6	176
9**	-	9.1X10 ²	4.01	17.7	6.58	3	105
10****	0.22	NA	4.49	830	2.69	192	1535 332/330
11****	0.12	NA	4.40	649	2.93	161	1535 331/331

C-8* 表面活性剂是全氟辛酸

* 将 PFBE 加入该聚合反应中，向预进料加 12.3 g，随后在聚合期间以 0.145 g/min 恒定加入 93 min.

** 将 PPVE 加入该聚合反应中，向预进料加 24.5 g，随后在聚合期间以 0.23 g/min 恒定加入 64 min.

*** 反应时间以两个值表示，第一个值是在通过加入 TFE 维持的 1.83 MPa (250 psig) 下的反应时间，第二个值是在停止加入 TFE 之后压力下降（伴随着继续反应）直至放空的时间。表中

反应时间后面的纵列列出了在反应器放空之前的最终压力。

**** 粒度以干燥粉末形式用 Microtrac Model SRA 200 分析仪进行分析。