



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784571 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200880103793. 2

(22) 申请日 2008. 08. 15

(30) 优先权数据

0716421. 3 2007. 08. 23 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073251 2008. 08. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026123 EN 2009. 02. 26

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 克劳斯·欣策 米夏埃尔·于尔根斯

哈拉尔德·卡斯帕

凯·赫尔穆特·洛哈斯

安德烈·施特赖特尔

蒂尔曼·齐普莱斯

沃尔那·施韦特费格

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C08F 16/24 (2006. 01)

C08F 259/08 (2006. 01)

C08F 2/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1535288 A, 2004. 10. 06,

US 20020143103 A1, 2002. 10. 03,

CN 1646585 A, 2005. 07. 27,

US 4499249 A, 1985. 02. 12,

CN 1880347 A, 2006. 12. 20,

W0 2005005404 A1, 2005. 01. 20,

US 6706803 B1, 2004. 03. 16,

审查员 曹敏芳

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

通过水性乳液聚合法制备含氟聚合物的方法

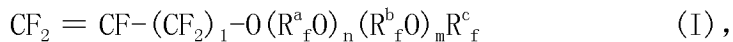
(57) 摘要

本发明涉及一种在氟化乳化剂存在的情况下于水相中通过一种或多种氟化单体的乳液聚合反应制备含氟聚合物的方法,所述方法包括相对于所述乳化剂以约 1 : 2 至约 1 : 20 的重量比加入掺杂剂,所述掺杂剂的熔点等于或小于 30℃,沸点为至少约 100℃,并且选自氟化环状烃、氟化聚氧化烯烃、氟化烯烃和氟化聚氧化烯烃组成的组。

1. 一种在氟化乳化剂存在的情况下于水相中通过一种或多种氟化单体的乳液聚合反应制备含氟聚合物的方法,所述方法包括加入掺杂剂,所述掺杂剂相对于所述乳化剂的重量比为 1 : 2 至 1 : 20,所述掺杂剂的熔点等于或小于 30℃,沸点为至少 100℃,并且选自由以下组成的组:

(i) 氟化环状烃,

(ii) 由下式表示的氟化聚氧化烯烃



(iii) 由下式表示的氟化烯烃



(iv) 由下式表示的氟化聚氧化烷烃



其中

R_f^a 和 R_f^b 为具有 3 至 6 个碳原子的不同的全氟亚烷基,

1 为 0 或 1, m 和 n 独立地为 0 至 10, 并且 $n+m > 2$,

R_f^c 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基,

R_f^d 和 R_f^e 独立地为具有 1 至 6 个碳原子的氟化烷基,

R_f^f 为氟或具有 1 至 6 个碳原子的氟化烷基,

R_f^g 和 R_f^i 独立地为具有 2 至 5 个碳原子的氟化烷基, 以及

R_f^h 为具有 2 至 4 个碳原子的支链全氟化亚烷基;

其中所述氟化乳化剂符合以下通式:



其中 L 表示直链的部分氟化或全氟化亚烷基或脂肪族烃基, R_f 表示直链的部分氟化或全氟化脂肪族基团, 或被一个或多个氧原子中断的直链的部分氟化或全氟化脂肪族基团, X^{i+} 表示化合价为 i 的阳离子, 并且 i 为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述掺杂剂的沸点介于 100℃ 和 350℃ 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述掺杂剂含有 630 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述掺杂剂为全氟化环烷烃或全氟化芳烃, 它们为未取代的、或被一个或多个相同或不同的全氟烷基或全氟烷氧基残基取代, 并且所述掺杂剂的熔点等于或小于 30℃, 沸点为至少 100℃。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述氟化乳化剂符合以下通式:



其中 Y 表示 H、Cl 或 F; R_f 表示具有 4 至 10 个碳原子的直链或支链全氟化亚烷基; Z 表示 COO^- 或 SO_3^- , 并且 M 表示单价阳离子。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述氟化单体包括四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯和 / 或全氟乙烯基醚。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述含氟聚合物为聚四氟乙烯共聚物, 其含有超过 84 重量%的聚四氟乙烯。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述掺杂剂以水性混合物的形式添加, 基于所述聚合反应中使用的乳化剂的总重量, 所述混合物包含至少 10 重量%的所述氟化乳化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中将所述混合物在所述聚合反应前或在所述聚合反应开始时加入所述水相中。

通过水性乳液聚合法制备含氟聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟化单体的水性乳液聚合,以制备含氟聚合物,即具有部分氟化或全氟化主链的聚合物。具体地讲,本发明涉及使用乳化剂和有机氟化液体的水性乳液聚合法,通过该方法,能够在较短的工作时间内形成大粒度的聚合物。

背景技术

[0002] 通常已知的或商业使用的含氟聚合物包括聚四氟乙烯 (PTFE),四氟乙烯 (TFE) 与六氟丙烯 (HFP) 的共聚物 (FEP 聚合物),全氟烷氧基共聚物 (PFA),乙烯-四氟乙烯 (ETFE) 共聚物,四氟乙烯、六氟丙烯与偏二氟乙烯的三元共聚物 (THV),以及聚偏二氟乙烯聚合物 (PVDF)。商业使用的含氟聚合物还包括氟弹性体。含氟聚合物及其应用在“Modern Fluoropolymers”(现代含氟聚合物),John Scheirs 编辑,John Wiley & Sons Ltd.,1997 年中,或在“Fluoroplastics”(氟塑料),Ebnesajjad, Sina, Plastics Design Library, Norwich, NY, USA, 2003 中有进一步的描述。制备此类含氟聚合物通常涉及气态单体(即在环境温度和压力条件下以气体形式存在的单体)的聚合反应。已知有若干种方法可以制备含氟聚合物。此类方法包括悬浮聚合法(在例如 US 3,855,191、US 4,439,385 和 EP 649 863 中有所公开)、水性乳液聚合法(在例如 US 3,635,926 和 US4,262,101 中有所公开)、溶液聚合法(在例如 US 3,642,742、US4,588,796 和 US 5,663,255 中有所公开);使用超临界流体的聚合反应(在例如 JP 46011031 和 EP 964 009 中有所公开)以及气相中的聚合反应(在例如 US 4,861,845 中有所公开)。

[0003] 目前,制备含氟聚合物最常用的方法包括悬浮聚合法,尤其是水性乳液聚合法。在水性乳液聚合法中,聚合反应在存在氟化乳化剂的情况下进行,氟化乳化剂通常被用来加快反应速率以及稳定所形成的聚合物粒子。

[0004] 然而,氟化乳化剂是价格昂贵的材料,并且人们已尝试减少对它们的使用。某些非乳化的氟化化合物(所谓的“掺杂剂”)已被添加到反应混合物中,其也能加快反应速率,从而允许减少乳化剂的用量。然而,如 EP1 245 596 中所示,掺杂剂的存在也导致了所形成的含氟聚合物的粒度降低。例如,在给定的固体含量下,使用掺杂剂时所得的含氟聚合物的粒子相对于没有使用掺杂剂的相同反应所得的含氟聚合物粒子要小。例如,在 US 5,895,799 中,据报道,脂肪族或芳族全氟化烃相对于乳化剂以为约 1 : 1 的重量比用作掺杂剂时,导致含氟聚合物的粒度为 80nm 或更小。另据报道,全氟聚醚形式的掺杂剂导致粒子的粒径小于约 70nm (EP 250767)。

[0005] 在多种应用中,可能需要生成较小的含氟聚合物粒子,而掺杂剂因其已知的减小粒度的作用而被用于该目的。

[0006] 然而,在一些应用中,需要形成较大的而不是较小的含氟聚合物粒子。此类应用包括(例如)需要含氟聚合物厚涂层的那些。使用具有大粒度的含氟聚合物时,可以通过较少的涂布步骤即可制备厚涂层。在其他应用中,可能需要双峰粒度分布,例如含氟聚合物组合物中一种聚合物群体粒度较小,而另一种聚合物群体粒度较大,因为此类分散体可实现

特别致密的涂层。

[0007] 因此,期望提供一种使用掺杂剂通过水性乳液聚合法制备含氟聚合物的方法,通过该方法可在给定反应时间或给定固体含量的情况下形成较大的聚合物粒子。也希望该方法能够通过常用的氟化乳化剂进行实践。

发明内容

[0008] 在下面的章节中,本发明提供了一种在氟化乳化剂存在的情况下于水相中通过一种或多种氟化单体的乳液聚合制备含氟聚合物的方法。

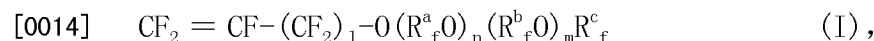
[0009] 具体地讲,本发明提供了在一种或多种氟化单体的乳液聚合中,以给定的反应增加含氟聚合物粒度的方法。

[0010] 本发明还提供了在水性乳液聚合中控制含氟聚合物粒度的方法。

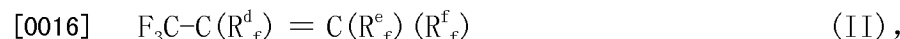
[0011] 因此,本发明提供了一种在氟化乳化剂存在的情况下于水相中通过一种或多种氟化单体的乳液聚合制备含氟聚合物的方法,所述方法包括相对于乳化剂以约 1 : 2 至约 1 : 20 的重量比加入掺杂剂,所述掺杂剂的熔点等于或小于 30℃,沸点至少为约 100℃,并且选自自由以下组成的组:

[0012] (i) 氟化环状烃,

[0013] (ii) 由下式表示的氟化聚氧化烯烃



[0015] (iii) 由下式表示的氟化烯烃



[0017] (iv) 由下式表示的氟化聚氧化烷烃



[0019] 其中

[0020] R_f^a 和 R_f^b 为具有 3 至 6 个碳原子的不同全氟烷基,

[0021] 1 为 0 或 1, m 和 n 独立地为 0 至 10 并且 $n+m > 2$ 或 > 3 ,

[0022] R_f^c 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基,

[0023] R_f^d 和 R_f^e 独立地为具有 1 至 6 个碳原子的氟化烷基,

[0024] R_f^f 为氟或具有 1 至 6 个碳原子的氟化烷基,

[0025] R_f^g 和 R_f^i 独立地为具有 2 至 5 个碳原子的氟化烷基,以及

[0026] R_f^h 为具有 2 至 4 个碳原子的支链全氟烷基。

具体实施方式

[0027] 掺杂剂

[0028] 掺杂剂为在聚合反应条件下为液体的氟化化合物。通常,掺杂剂的熔点等于或小于 30℃,优选地等于或小于 25℃,以及沸点为至少约 100℃,优选地为至少约 150℃,更优选地为至少约 160℃。优选地,掺杂剂的沸点小于 350℃、小于 300℃,更优选地小于 260℃。本文提及的熔点和沸点是相对于环境压力(1 个大气压)而言的。掺杂剂可以包含至少 6 个并且最多 30 个或最多 20 个的碳原子。掺杂剂可以选自自由氟化环状烃、氟化非环状烃、氟化聚氧化烯烃和氟化聚氧化烷烃所组成的组。

[0029] 掺杂剂可以不被取代或者可被一个或多个、相同或不同、部分氟化或全氟化的烷基、烷氧基或聚氧烷基残基取代。优选地,掺杂剂为非调聚的。

[0030] “全氟化的”或“全氟化合物”是指附接在对应脂肪烃或芳香烃中碳上的全部氢原子都被氟原子置换,而“部分氟化的”是指只有部分氢原子被氟置换。例如,如本文所用的“全氟化乙烯”表示由化学式 $F_2C = CF_2$ 表示的化合物,其便属于如本文所用含义的“全氟化烃”类别。

[0031] 如本文所用,具有前缀“全氟”的化合物表示全氟化合物,例如“全氟甲基残基”表示 $-CF_3$ 。

[0032] “部分氟化的乙烯”便表示 $FHC = CF_2$ 、 $CFH = CFH$ 、 $FHC = CH_2$ 。这些化合物便属于“部分氟化的”烃类别。

[0033] “氟化的”是指含有氟但可以是全氟化的或部分氟化的化合物。

[0034] 除非另作说明,否则如本文所用的术语“全氟化的”、“氟化的”或“部分氟化的”“烃”除了 C、F 和 H 外不存在其他原子。

[0035] 多种取代的和非取代的氟化化合物的制备在(例如)德国专利申请 DE2 000 830、美国专利 No. 4,777,304 以及欧洲专利申请 No. 0 253 529 和 0190 393 中以及在“Tetrahedron”(四面体),19,1893(1963)中有所描述。全氟化液体也可从(例如)3M St. Paul, MN, USA 商购获得。

[0036] 环状掺杂剂

[0037] 掺杂剂可以为部分氟化的或全氟化的环烷或芳烃,它们可以如上所述为非取代的或取代的。环烷可以是饱和的或不饱和的。掺杂剂优选地为全氟化环烷或全氟化芳烃,它们可以是单环的、二环的、三环的或多环的,并且可如上所述为非取代的或取代的。

[0038] 合适的全氟化芳烃的例子包括但不限于八氟萘、八氟甲苯、六氟苯。

[0039] 合适的氟化三环烷烃的特定例子包括但不限于全氟全氢菲($C_{14}F_{24}$)、全氟全氢茚($C_{13}F_{22}$)。

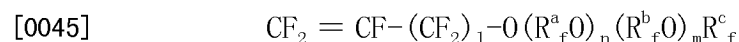
[0040] 合适的氟化二环烃的特定例子包括但不限于全氟全氢萘类,例如全氟萘烷($C_{10}F_{18}$)、全氟甲基萘烷($C_{11}F_{20}$)、全氟丁基萘烷($C_{14}F_{26}$)。

[0041] 合适的单环烃的特定例子包括但不限于全氟二甲基环己烷(C_8F_{16})、全氟甲基环己烷(C_7F_{14})、全氟二甲基环丁烷(C_6F_{12})。

[0042] 环状掺杂剂的分子量可以小于约 1000g/mol 或为约 500 至约 800g/mol。

[0043] 非环状不饱和掺杂剂

[0044] 掺杂剂也可以为具有以下通式的不饱和全氟醚或全氟聚醚:



[0046] 其中 R_f^a 和 R_f^b 为具有 3 至 6 个碳原子的不同的直链或支链全氟化亚烷基,

[0047] 1 为 0 或 1,

[0048] m 和 n 独立地为 0 至 10 并且 n 与 m 的和大于 2 或大于 3, 以及

[0049] R_f^c 为具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基。

[0050] 特定的例子包括但不限于

[0051] $CF_3 - CF_2 - CF_2 - (O - CF(-CF_3) - CF_2)_2 - O - CF = CF_2$ (PPVE-3)、

[0052] $CF_3 - CF_2 - CF_2 - (O - CF(-CF_3) - CF_2)_3 - O - CF = CF_2$ (PPVE-4)、

[0053] CHF₂-CF₂-CF₂-(O-CF(-CF₃)-CF₂)₁-O-CF = CF₂ (HPPVE-2)、

[0054] CHF₂-CF₂-CF₂-(O-CF(-CF₃)-CF₂)₂-O-CF = CF₂ (HPPVE-3)。

[0055] 优选地, 不饱和全氟醚不掺入聚合物中, 或至少不在长达 300 分钟的工作时间内掺入聚合物中。

[0056] 掺杂剂也可以为与以下通式相对应的全氟化支链烯烃:

[0057]
$$F_3C-C(R_f^d) = C(R_f^e)(R_f^f)$$

[0058] 其中

[0059] R_f^d 和 R_f^e 彼此独立地表示氟, 或者全氟化或部分氟化的、直链或支链的烷基, 优选地为具有 1 至 6 个 (优选地 1 至 3 个) 碳原子的基团, 以及

[0060] R_f^f 表示具有 1 至 6 个碳原子的全氟化直链或支链烷基, 优选地为甲基、乙基、丙基或异丙基。

[0061] 特定的例子包括但不限于:

[0062] C(-CF₃)(-CF₃) = CF-CF₂-CF₃ (HFP 二聚体)、

[0063] C(-CF₃)₂ = C(-CF₂-CF₃)(-CF(-CF₃)₂) (HFP 三聚体)。

[0064] 直链不饱和掺杂剂的分子量可小于 1000g/mol 或小于约 500g/mol, 或小于约 450g/mol。

[0065] 非环状饱和掺杂剂

[0066] 掺杂剂还可以为饱和的氟化聚醚, 即具有以下通式的聚氧化烷烃:

[0067]
$$R_f^g-O-R_f^h-O R_f^i$$

[0068] 其中

[0069] R_f^g 和 R_fⁱ 可以不同或相同, 并表示含有 2 至 5 个碳原子的部分氟化或全氟化直链或支链烷基, 以及

[0070] R_f^h 表示具有 2 至 4 个碳原子的支链全氟化亚烷基。

[0071] 特定的例子包括但不限于:

[0072] CHF₂-CF₂-CF₂-O-CF(-CF₃)-CF₂-O-CFH-CF₃ (HTFEE-2)、

[0073] CHF₂-CF₂-CF₂-O-CF(-CF₃)-CF(-CF₃)-O-CF₂-CF₂-CHF₂、

[0074] CF₃-CF₂-CF₂-O-CF(-CF₃)-CF(-CF₃)-O-CF₂-CF₂-CF₃。

[0075] 饱和掺杂剂的分子量可小于 1000g/mol 或小于约 500g/mol, 或小于约 450g/mol。

[0076] 氟化乳化剂

[0077] 本发明的方法具有与常用的氟化表面活性剂 (例如全氟辛酸及其盐和全氟辛酸磺酸及其盐) 相容的优点。此外, 该方法能在低用量的乳化剂下进行, 而且仍能得到所需的聚合物固体, 其表现出高分散稳定性并具有较少的凝结物。

[0078] 一般来讲, 按分散体水相的重量计, 该方法可在氟化乳化剂的用量小于 5 重量% 或小于 1 重量% 的条件下进行。氟化乳化剂的典型用量为 0.02 至 0.9 重量%。

[0079] 本文提供的方法并不限于特定的氟化乳化剂。可用的典型氟化乳化剂包括具有下式的那些:

[0080] Y-Rf-Z-M (IV)

[0081] 其中

[0082] Y 表示 H、Cl 或 F;

[0083] Rf 表示具有 4 至 10 个碳原子的直链或支链全氟化亚烷基；

[0084] Z 表示 COO⁻ 或 SO₃⁻，以及

[0085] M 表示单价阳离子，例如碱金属离子或铵离子。

[0086] 可在含氟聚合物的水性聚合反应中使用的其他氟化乳化剂包括与以下通式相对应的氟化羧酸或其盐：

[0087] $[R_f-O-L-COO^-]_i X^{i+}$ (V)

[0088] 其中

[0089] L 表示直链的部分氟化或全氟化亚烷基或脂肪族烃基，

[0090] R_f 表示直链的部分氟化或全氟化脂族基团，或直链的、部分氟化或全氟化的、一个或多个氧原子中断的脂族基团，

[0091] Xⁱ⁺ 表示化合价为 i 的阳离子，并且 i 为 1、2 或 3。

[0092] 阳离子的例子包括 H⁺、铵、单价金属阳离子、二价金属阳离子和三价阳离子。典型的阳离子为 H⁺、K⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺。

[0093] 为方便起见，术语“氟化羧酸”在下文中用于指代游离酸及其盐。一般来讲，氟化羧酸为低分子量化合物，例如对于化合物的阴离子部分而言分子量不超过 1000g/mol、通常不超过 600g/mol 的化合物，并且在特定实施例中，氟化羧酸的阴离子的分子量可以不超过 500g/mol。

[0094] 这类氟化乳化剂及其制备在美国专利公开 No. 2007/0015937 (Hintzer 等人) 中有极其详细的描述，其全文以引用方式并入本文。根据式 (V) 的化合物的具体例子包括：

[0095] R_f-O-CHF-COOH：

[0096] C₃F₇-O-CHF-COOH、CF₃-O-CF₂CF₂-CF₂-O-CHF-COOH、CF₃CF₂CF₂-O-CF₂CF₂-CF₂-O-CHF-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-COOH、CF₃-O-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-CHF-COOH、CF₃-(O-CF₂)₂-O-CF₂-CF₂-O-CHF-COOH、CF₃-(O-CF₂)₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-COOH，

[0097] R_f-O-CHF-CF₂-COOH：

[0098] CF₃-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-O-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-(O-CF₂)₂-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH、CF₃-(O-CF₂)₃-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-COOH，

[0099] R_f-O-CF₂-CHFCOOH：

[0100] CF₃-O-CF₂-CHF-COOH、C₃F₇-O-CF₂-CHF-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-COOH、CF₃-O-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-COOH、CF₃-(O-CF₂)₂-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-COOH、CF₃-(O-CF₂)₃-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-COOH，

[0101] R_f-O-CF₂-CHF-CF₂COOH：

[0102] CF₃-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、C₂F₅-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、C₃F₇-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、CF₃-O-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、CF₃-(O-CF₂)₂-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH、CF₃-(O-CF₂)₃-O-CF₂-CF₂-O-CF₂-CHF-CF₂-COOH，

[0103] R_f-(O)_m-CHF-CF₂-O-(CH₂)_n-COOH，其中 n = 1、2 或 3，m = 0 或 1：

[0104] CF₃-O-CHF-CF₂-O-CH₂-COOH、CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-O-CH₂-COOH、C₃F₇-O-CHF-CF₂-O-CH₂-COOH、C₃F₇-O-CHF-CF₂-O-CH₂-CH₂-COOH、C₃F₇-O-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-OCH₂COOH、C₃F₇-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-CHF-CF₂-OCH₂COOH、C₃F₇-O-CF₂-CHF-CF₂-OCH₂COOH、

$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-OCH}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{R}_f\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ ，

[0105] $\text{R}_f\text{-(O-CF}_2\text{)}_u\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ，其中 u 为 1、2 或 3：

[0106] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ，

[0107] $\text{R}_f\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_k\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ，其中 k 为 1、2 或 3：

[0108] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ，

[0109] $\text{R}_f\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ：

[0110] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ ，

[0111] $\text{CF}_3\text{-CHF-O-(CF}_2\text{)}_o\text{-COOH}$ ，其中 o 为 1、2、3、4、5 或 6 的整数：

[0112] $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_5\text{-COOH}$ ，

[0113] $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{)}_o\text{-COOH}$ ，其中 o 同上：

[0114] $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{)}_5\text{COOH}$

[0115] 应当理解，虽然上述化合物列表只列出了酸，但是其对应的盐，特别是 NH_4^+ 盐、钾盐、钠盐或锂盐也同样可用。

[0116] 聚合反应

[0117] 水性乳液聚合在存在掺杂剂和乳化剂的情况下进行。

[0118] 掺杂剂以其与乳化剂的重量比为约 1：2 至 1：20（优选地为约 1：5 至约 1：15）的比例存在。

[0119] 优选地，水性乳液聚合反应中所用的氟化乳化剂的至少一部分以（优选为水性）混合物的形式加入水相中。该混合物可以通过混合氟化乳化剂的（优选为水性）溶液与掺杂剂进行制备。优选地，该混合物为乳状液，更优选地为平均液滴尺寸小于 1000nm 的乳状液。此类乳状液可通过使用乳化设备进行制备，例如可得自 Microfluidics (Microfluidizer® 高剪切处理器 (Microfluidizer® High Shear Processor)，Microfluidics, Lampertsheim, Germany) 的那些设备。另一种制备合适的乳状液的方法是对乳化剂和掺杂剂的（优选为水性）混合物进行热处理，如有必要，接着进行过滤。

[0120] 掺杂剂可在聚合反应的最初阶段的多个时间点进行添加。本领域的技术人员能够容易地确定最合适的添加点。例如，掺杂剂可在抽空反应容器中的空气之前加入，或者在抽空反应容器中的空气之后加入。掺杂剂也可以在使用气态氟化单体增加反应容器中的压力后加入。掺杂剂和乳化剂可（例如）在聚合反应开始前存在，即通常在将引发剂加入聚合反应之前存在。或者，掺杂剂和乳化剂可在将引发剂加入反应容器之后同时或甚至稍后（例如直至约 2 分钟后）加入。优选地，将掺杂剂在一段较短的时间内（例如 5 至 10 分钟）加

入反应容器中。

[0121] 在相同的反应时间（工作时间）下，或对于相同的固体含量（例如，基于分散体的总重量，当达到 10 重量%的固体含量时）而言，与没有使用掺杂剂而进行的相同聚合反应相比，本方法通常可生成较大的粒子。

[0122] 通常，基于分散体的总量，在固体含量为 10 重量%的情况下，通过本方法可生成超过 100nm 或超过 130nm、或为 120nm 至约 350nm 的聚合物粒度（如通过动态光散射测定的平均粒度）。

[0123] 因此，较大的粒子可直接通过水性乳液聚合法生成，即不必求助于种子聚合或核/壳聚合反应技术以获得平均粒度大于约 100nm 或大于约 130nm 的粒子。

[0124] 本文提供的方法可在用于水性乳液聚合法的标准条件下有效地进行，但也可在微乳液条件下进行。

[0125] 水性乳液聚合法通常以熟知的方式进行。优选的聚合反应温度为 10℃至 100℃，优选地为 20℃至 90℃；并且压力为 4 至 30 巴，特别是 8 至 20 巴。

[0126] 该水性乳液聚合法可用于制备任何已知的含氟聚合物，即具有部分氟化或全氟化主链的聚合物。具体地讲，该水性乳液聚合法可用于制备气态氟化单体（例如四氟乙烯、偏二氟乙烯和三氟氯乙烯）的均聚物和共聚物。合适的共聚单体包括氟化单体，例如六氟丙烯、全氟乙烯基醚，后者包括：全氟烷基乙烯基醚，例如全氟甲基乙烯基醚和全氟正丙基乙烯基醚；以及全氟烷氧基乙烯基醚，例如与以下通式相对应的那些： $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{R}_f\text{O})_n(\text{R}'_f\text{O})_m\text{R}''_f$ ，其中 R_f 和 R'_f 为具有 2 至 6 个碳原子的不同的直链或支链全氟亚烷基， m 和 n 独立地为 0 至 10，并且 n 与 m 的和至少为 1，以及 R''_f 为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。可用作共聚单体的非氟化单体包括例如乙烯和丙烯。本发明的方法可用于制备聚四氟乙烯、氟弹性体以及含氟热塑料。

[0127] 优选地，将该方法用于制备聚四氟乙烯均聚物或聚四氟乙烯共聚物。优选地，基于单体的总量，共聚物的含量低于 15 重量%或低于 10 重量%。

[0128] 聚合反应通常通过使用可生成自由基的引发剂引发。作为引发剂，可使用在 TFE 的聚合反应中常用的任何已知的引发剂。例如，过氧化物可用作自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体例子包括：过氧化氢，过氧化钠或过氧化钡，二酰基过氧化物，例如二乙酰基过氧化物、二丙酰基过氧化物、二丁酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基乙酰基过氧化物、二戊二酸过氧化物和二月桂基过氧化物，和其他的水溶性过酸及其水溶性盐，例如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的例子包括过乙酸。还可使用过酸的酯，其例子包括过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。可用的另一类引发剂是水溶性偶氮化合物。适合用作引发剂的氧化还原体系包括（例如）：过二硫酸盐与亚硫酸氢盐的组合或过二硫酸盐与二亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐与过氧二硫酸盐的组合、过氧二硫酸盐与肼的组合或过氧二硫酸盐与偶氮二碳酸胺（包括其盐，优选地为碱金属盐或铵盐）的组合。其他可用的引发剂为高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐，或锰酸。引发剂的用量通常在聚合混合物的总重量的 0.03 重量%至 2 重量%之间，优选地在 0.05 重量%至 1 重量%之间。可以在聚合反应开始时加入全部的引发剂，或者引发剂可以在聚合反应期间以连续的方式加入聚合反应体系，直到转化率达到 70%至 80%。也可在聚合反应开始时加入部分引发剂，而余下的引发剂则在聚合反应期间一次或分多次添加。优选地，可以加入促进剂（例如铁、铜和银的水

溶性盐),尤其是在将氧化还原体系用作引发剂时。

[0129] 水性乳液聚合体系还可以包含其他物质,如缓冲剂和(可根据需要)络合物形成剂或链转移剂。

[0130] 可实现的聚合物分散体的固体含量通常为 5%至 40%,而不含任何主要的凝结物。所得的分散体高度稳定并且平均粒径通常超过 80nm,或超过 120nm 或甚至超过 150nm。通常,可实现 140 至 350nm 的平均粒度。

[0131] 实验部分

[0132] 以下实例进一步说明了本发明,而无意限制本发明的范围。除非另有指明,否则所有份额和百分比均按重量计。

[0133] 材料:

[0134] APFO: $C_7F_{15}COONH_4$ (FC1015, 3M, St. Paul, MN, USA);

[0135] 231: $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CHF-CF_2-COONH_4$ (US2007/0142541);

[0136] 131: $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-COONH_4$ (US2007/0015864);

[0137] Flutec PP11: 全氟全氢菲 (F2 Chemicals Ltd, Lea Town, Lancashire, UK);

[0138] PPHF: 全氟全氢芴 (F2 Chemicals Ltd, Lea Town, Lancashire, UK);

[0139] FC70: 全氟三戊胺 (3M, St. Paul, MN, USA);

[0140] HOSTINERT 216: 全氟 -5,8,9,12- 四甲基 -4,7,10,13- 四氧杂十六
[0141] 烷 (US 5,167,451);

[0142] PPVE-3: (US-A-3,250,808);

[0143] HFP 低聚物: "Chem. Ber." 106,2950-2959 (1973),

[0144] "Tetrahedron Letters" No. 24,2129-2132,1974.;

[0145] "J Organomet Chem" 218,169,1981。

[0146] 粒度

[0147] 根据 ISO/DIS13321,使用激光粒度分析仪 (Malvern Zetasizer 1000HAS) 通过动态光散射测定胶乳粒度。在测定之前,使用 0.001mol/L 的 KCl 溶液稀释聚合物胶乳;测定温度为 25°C。所记录的平均值为 Z 平均粒径(中值粒度, d_{50})。

[0148] 液滴尺寸

[0149] 可根据 ISO 13321 通过光子相关光谱法,使用得自 Malvern 的 Autosizer 2C 测定中值液滴尺寸。

[0150] 固体含量

[0151] 通过让胶乳样品接受高达 250°C 的温度 30min(参见 ISO 12086) 进行固体含量的测定。

[0152] 常规聚合反应

[0153] 聚合反应实验在配有叶轮搅拌器和阻流板的 40L 反应釜中进行。向反应釜中装入 30L 去离子水,并设为 35°C;反复抽空反应釜以除去氧气;将搅拌速度设置为 165rpm。将现制的含有掺杂剂和乳化剂的混合物装入无氧反应釜中。混合物通过以下方式制备:在搅拌(KPM 搅拌器,400rpm)下将掺杂剂加入 30 重量%的氟化乳化剂水溶液(按照表 1 至 3 中指定的量)中,并在搅拌下加热至 87°C 维持 8 小时,然后在搅拌下冷却至室温。

[0154] 将以下材料加入反应混合物中:0.5mol 含 40mg 五水合硫酸铜和 1mg 浓硫酸的溶

液。用四氟乙烯 (TFE) 将反应器加压至 0.2Pa 后,加入 47gHFP。然后使用 TFE 将反应釜的压力设为 1.5MPa。将 100ml 含 140mg 焦亚硫酸钠的引发剂水溶液泵入反应器中,随后加入 100ml 含 340mg 过氧化硫酸铵的水溶液。

[0155] 压降表明聚合反应开始。将 3.2kg TFE 连续加入聚合反应中,使得将聚合反应的压力维持在 1.5MPa。测定在这些条件下将该量的 TFE 加入反应体系所需的时间(工作时间)。在 3.2kg TFE 完成进料后,通过关闭单体的阀门并释放压力以停止聚合反应。本方法得到的聚合物分散体的固体含量介于 8%至 10%之间。

[0156] 在实验 1 至 3 中,聚合反应在没有加入掺杂剂下进行。所得聚合物晶格的特性在表 1 中示出。

[0157] 实验 4 和 5 也为比较例。按照表 2 中给定的量加入如表 2 中所确定的掺杂剂,形成了较小的聚合粒子。

[0158] 在实验 6 至 11 中,按照表 3 中所示的量加入如表 3 中所确定的掺杂剂。所得聚合物晶格的特性在表 3 中示出。

[0159] 表 1 :比较实验 1 至 3

[0160]

实验	掺杂剂 (g)	乳化剂 (g)*	固体 (重量%)**	d ₅₀ (nm)	工作时间 (min)***
1	—	APFO (35.4)	9.4	125	100
2	—	231 (32.3)	9.4	128	90
3	—	131 (32.3)	9.3	113	87

[0161] 表 2 :比较实验 4 和 5

[0162]

实验	掺杂剂 (g)	乳化剂 (g)*	固体 (重量%)**	d ₅₀ (nm)	工作时间 (min)***
4	FC70 (1.64)	231 (32.8)	9.5	79	88
5	Hostinert 216 (2.37)	231 (32.3)	9.5	60	80

[0163] 表 3 :实验 6 至 14

[0164]

实验	掺杂剂 (g)	乳化剂 (g)*	固体 (重量%)**	d ₅₀ (nm)	工作时间 (min)***
6	PPVE-3 (2.37)	231 (32.4)	9.5	151	88
7	Flutec PP11 (2.37)	231 (32.4)	9.5	190	81
8	PFPHF (2.37)	231 (32.4)	9.5	219	93
9	PFPHF (4.76)	131 (59, 5)	9.5	170	54
10	Flutec PP11 (4.76)	131 (59, 5)	9.5	151	55
11	PFPHF (2.97)	131 (59, 5)	9.5	168	49
12	HFP 二聚体 (4.76)	131 (59, 5)	9, 4	149	95
13	HFP 三聚体 (4.76)	131 (59, 5)	9, 4	158	80
14	HTFEE-2 (4.76)	131 (59, 5)	7, 7	181	72

[0165] * 向这些量的乳化剂中加入水以得到 30 重量%的水溶液。

[0166] ** 基于聚合物分散体总量的重量%

[0167] *** 工作时间是从聚合反应开始直至 3.2kg TFE 耗尽 (即全部送入反应器中, 参见上述常规聚合反应实例) 时所测得的时间。