



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454412 B

(45) 授权公告日 2011.08.24

(21) 申请号 200780019492.7

F16C 33/20 (2006.01)

(22) 申请日 2007.05.24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/809,714 2006.05.31 US

EP 0724915 A1, 1996.08.07,

EP 0964037 A1, 1999.12.15,

CN 86101638 A, 1986.12.03,

CN 1234476 A, 1999.11.10,

CN 1488865 A, 2004.04.14,

NL 6514947 A, 1966.05.20,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012510 2007.05.24

审查员 王丽娜

(87) PCT申请的公布数据

W02007/142889 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

司 72001

代理人 刘冬 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09D 127/18 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 14 页

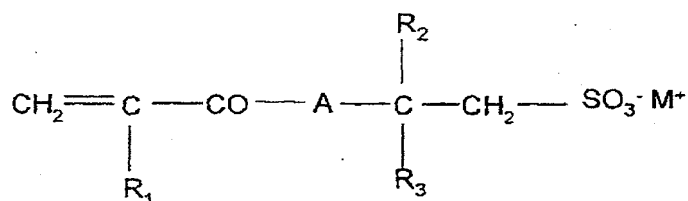
(54) 发明名称

由用阴离子聚电解质分散剂稳定化的含氟聚合物分散体形成填充的轴承的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制作填充含氟聚合物轴承的方法,其包括提供包含含氟聚合物颗粒和足以稳定化的量的阴离子聚电解质分散剂的水性含氟聚合物分散体。所述分散体包含基于分散体的重量计算小于约 300ppm 的含氟表面活性剂。使分散体凝结产生糊状物且在产生糊状物之前或之后将轴承填料加入分散体中。将包含轴承填料的糊状物施用到轴承底材上以得到涂覆的底材,将其烧结且形成轴承。

1. 一种制作填充含氟聚合物轴承的方法,所述方法包括:
提供包含含氟聚合物颗粒和足以稳定化的量的阴离子聚电解质分散剂的水性含氟聚合物分散体,所述分散体包含基于所述分散体的重量计算小于 300ppm 的含氟表面活性剂;
使所述分散体凝结以产生糊状物;
在产生所述糊状物之前或之后向所述分散体中加入轴承填料;
将所述包含轴承填料的糊状物施用到轴承底材上以得到涂覆的底材;
烧结所述涂覆的底材;和
使所述涂覆的底材形成轴承。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述水性含氟聚合物分散体包含基于分散体重量计算小于 2% 重量的非离子表面活性剂。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体产生糊状物的所述凝结包括向所述分散体中加入金属盐或酸。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体包含基于所述分散体的重量计算小于 100ppm 的含氟表面活性剂。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体包含基于所述分散体的重量计算小于 50ppm 的含氟表面活性剂。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述水性含氟聚合物分散体包含平均粒径为 10nm 至 400nm 的含氟聚合物颗粒且所述分散体的固含量为 25% 重量至 70% 重量。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体包含基于含氟聚合物固体的重量计算 0.03% 重量至 10% 重量的阴离子聚电解质分散剂。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂为具有直链或支链结构、具有沿聚合链分布的阴离子基团的阴离子聚合物。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂的当量重量大于 150。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂的当量重量小于 50,000。
11. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂的数均分子量等于或大于 500。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂每个分子包含至少 2 个阴离子官能团。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂包含选自羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐和膦酸盐的阴离子官能团。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂不含氟原子。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子聚电解质分散剂选自单体的阴离子均聚物或共聚物,所述单体选自丙烯酸系或乙烯系单体。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述丙烯酸系单体选自(甲基)丙烯酰胺、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的 C_1 - C_4 羟基酯、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷基酯,其中所述烷基为直链或支链的,具有如下通式的化合物:



其中： R_1 为 H 或 CH_3 ； R_2 和 R_3 相同或不同，为 H 或 C_1 - C_8 烷基，任选为支链的；M 为碱金属或碱土金属或铵；且 A 为 NH、O 或 NCH_3 。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述阴离子聚电解质分散剂为丙烯酸系共聚物。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述丙烯酸系共聚物分散剂的分子量为 2,000 至 100,000。

19. 权利要求 17 的方法，其中所述丙烯酸系共聚物分散剂的分子量为 5,000 至 20,000。

20. 权利要求 17 的方法，其中所述丙烯酸系共聚物分散剂为疏水的。

21. 权利要求 17 的方法，其中所述丙烯酸系共聚物分散剂包括甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸丁酯共聚物。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸丁酯共聚物包含 30 摩尔%至 50 摩尔%的甲基丙烯酸单元和 50% 摩尔至 70% 摩尔的甲基丙烯酸丁酯单元。

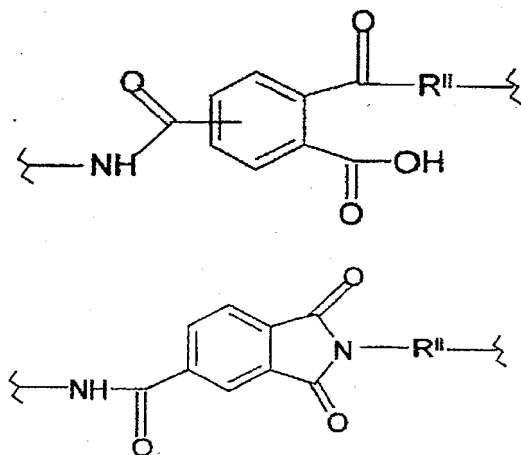
23. 权利要求 15 的方法，其中所述乙烯系单体选自乙烯基芳族单体、 C_1 - C_{12} 烷基乙烯基醚和 C_1 - C_{18} 脂族单羧酸的乙烯基酯。

24. 权利要求 23 的方法，其中所述乙烯基芳族单体选自苯乙烯和其通过用羟基或甲基取代芳族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得到的衍生物。

25. 权利要求 1 的方法，其中所述阴离子聚电解质分散剂包括聚酰胺酸。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述阴离子聚电解质分散剂包括选自芳族聚酰胺酸或聚酰氨基酰胺酸的聚酰胺酸。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述聚酰胺酸包含下列单元：



其中 R'' 为二价亚芳基。

28. 权利要求 1 的方法，其中所述阴离子聚电解质分散剂包括羧基烷基纤维素，其中烷

基包含 1-5 个碳原子。

由用阴离子聚电解质分散剂稳定化的含氟聚合物分散体形成填充的轴承的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及由具有降低的含氟表面活性剂含量的稳定化含氟聚合物分散体形成填充的轴承。

[0002] 发明背景

[0003] 为了赋予剥离性、耐化学品性和耐热性、腐蚀防护、清洁性、低易燃性和耐候性，含氟聚合物被施用于许多底材上。在含氟聚合物中，聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和改性 PTFE 的涂层提供最高的热稳定性，但是与四氟乙烯 (TFE) 共聚物不同，其不能通过熔融加工形成膜和涂层。因此，已经开发出施用 PTFE 均聚物和改性 PTFE 的涂层的其他方法。一种所述方法是分散体涂覆，其施用分散体形式的含氟聚合物。涂覆方法中使用的分散体通常是以浓缩形式且如 Marks 等的美国专利 3,037,953 中所指出其含有相当多的非离子表面活性剂（例如 6-8% 重量）。类似分散体和涂覆方法也用于产生可熔融加工的含氟聚合物的涂层。

[0004] 对于一些专门的含氟聚合物分散体应用来说，用于稳定化的通用非离子表面活性剂如烷基酚乙氧基化物或脂族醇乙氧基化物并不适合。一种这样的应用为制造填充含氟聚合物轴承，其中在处理和运输期间已使用阴离子表面活性剂来使分散体稳定化。为了制备用于轴承制造的含氟聚合物，加入铝盐，通常为硝酸盐或硫酸盐，使其与阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠反应以形成不可溶的十二烷基硫酸铝。因此，PTFE 因表面活性剂损失而凝结，形成称为“糊状物 (mush)”的稠混合物。最终使用者在形成糊状物之前或之后加入合适填料如铅粉、二硫化钼或其他适于特定轴承应用的填料。通常加入少量非离子表面活性剂或与水不混溶的有机物如甲苯以促进填料湿润且控制“糊状物”的粘度。将糊状物压延在金属条上且将其烧结以形成涂覆的底材，所述底材形成轴承。由于 PTFE 和 / 或填料的润滑性质，填充含氟聚合物的轴承可以干燥非润滑形式使用，即可在无润滑油或油脂的情况下使用。用非离子表面活性剂稳定化的典型分散体更难以凝结且不形成适用于填充含氟聚合物轴承制造的可接受的糊状物。

[0005] 含氟表面活性剂通常用作含氟聚合物的分散聚合中的成分，所述含氟表面活性剂充当非调聚分散剂。例如，含氟表面活性剂的此用途的早期描述见于 Berry 的美国专利 2,559,752 中。然而，由于环境关系且因为含氟表面活性剂昂贵，所以已开发出自水性含氟聚合物分散体中减少并回收含氟表面活性剂的方法。

[0006] 如美国专利 3,882,153 (Seki 等)、美国专利 4,282,162 (Kuhls) 和美国 6,833,403 (Bladel 等) 所指出，一种通用方法是通过使含氟表面活性剂吸附到离子交换树脂上将其除去。为了有效除去，如 Marks 等的美国专利 3,037,953、Miura 等的美国 6,153,688 和 Cavanaugh 等的美国专利 6,956,078 所公开，将这类分散体用非离子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化。使用用非离子表面活性剂稳定化的分散体，因为在不存在非离子表面活性剂的情况下除去含氟表面活性剂通常导致分散体凝结。

[0007] 如果企图对用阴离子烃表面活性剂如十二烷基硫酸钠而不是非离子表面活性剂稳定化的上文讨论的含氟聚合物分散体使用阴离子交换法,则阴离子烃表面活性剂将与引起分散体凝结的含氟表面活性剂一起自分散体除去。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供一种制作填充含氟聚合物轴承的方法,其包括提供包含含氟聚合物颗粒和足以稳定化的量的阴离子聚电解质分散剂的水性含氟聚合物分散体。所述分散体包含基于分散体的重量计算小于约 300ppm 的含氟表面活性剂。使分散体凝结产生糊状物且在产生糊状物之前或之后将轴承填料加入分散体中。将包含轴承填料的糊状物施用到轴承底材上以得到涂覆的底材,将其烧结且形成轴承。

[0010] 在本发明的优选形式中,水性含氟聚合物分散体基本上不含非离子表面活性剂。

[0011] 发明详述

[0012] 含氟聚合物

[0013] 根据本发明使用的水性含氟聚合物分散体通过分散聚合(也称为乳液聚合)制成。含氟聚合物分散体包含其中至少一种单体包含氟的单体制成的聚合物颗粒。本发明的水性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、偏二氟乙烯和氟乙烯的聚合物和共聚物。

[0014] 本发明所用的分散体中使用的优选的含氟聚合物颗粒为包括不可熔融加工的改性聚四氟乙烯(PTFE)的PTFE的不可熔融加工颗粒。聚四氟乙烯(PTFE)是指没有明显共聚单体存在时单独聚合的四氟乙烯。改性PTFE是指具有低浓度共聚单体的TFE共聚物,这种低浓度使得聚合物的熔点不明显低于PTFE的熔点。这种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%重量的最低量来得到显著作用。改性PTFE优选包含在烘烤(熔融)期间改善成膜能力的共聚单体改性剂,如全氟烯烃,特别是六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE),其中烷基包含1-5个碳原子,且全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)是优选的。还包括向分子中引入大侧基的氯三氟乙烯(CTFE)、全氟丁基乙烯(PFBE)或其他单体。在本发明的此优选形式中,PTFE通常具有至少 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融蠕变粘度。因此,本发明的此形式中所用的分散体中的树脂在分离和干燥时是不可熔融加工的。

[0015] 不可熔融加工是指在通过用于可熔融加工聚合物的标准熔融粘度测定程序测试时检测不到熔体流动。此测试根据如下改变的ASTMD-1238-00:圆筒、孔和活塞梢由Haynes Stellite Co.生产的耐腐蚀合金Haynes Stellite 19制成。将5.0g样品装入保持在372°C下的内径为9.53mm(0.375英寸)的圆筒中。在将样品装入圆筒中之后5分钟,在5000g负载(活塞加重物)下经2.10mm(直径0.0825英寸)、长8.00mm(0.315英寸)的方边孔挤出。这相当于44.8KPa(6.5磅/平方英寸)的剪切应力。未观察到熔融挤出物。

[0016] 在一个优选的实施方案中,本发明所用的分散体中的含氟聚合物颗粒包含高分子量聚四氟乙烯(PTFE)核和低分子量聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯壳。

[0017] 优选的不可熔融加工的PTFE或改性PTFE的标准比重(SSG)为约2.13至约2.50。SSG优选小于约2.40,更优选小于约2.30,最优选小于约2.25。SSG通常与PTFE或改性PTFE的分子量成反比。

[0018] 本发明所用的分散体中的含氟聚合物颗粒的数均粒径为约 10nm 至约 400nm, 优选为约 100nm 至约 350nm。

[0019] 用于优选 PTFE 聚合物的水性分散聚合的典型方法是向包含含氟表面活性剂、石蜡和去离子水的热反应器中供应 TFE 蒸气的方法。如果需要降低 PTFE 的分子量, 还可加入链转移剂。加入自由基引发剂溶液, 且随着聚合进行, 另外加入 TFE 以保持压力。反应放出的热量通过穿过反应器夹套的循环冷却水除去。数小时后, 停止供料, 放空反应器且用氮气吹扫, 将容器中的粗分散体转移到冷却容器中。除去石蜡且分离分散体并用分散剂稳定化。

[0020] 分散体制造中使用的含氟表面活性剂为非调聚阴离子分散剂, 其可溶于水中且包含阴离子亲水基团和疏水部分。疏水部分优选为包含至少 4 个碳原子且带有氟原子并具有不大于 2 个邻近于亲水基团的不带氟原子的碳原子的脂族氟烷基。这些含氟表面活性剂用作分散的聚合助剂且因为其不链转移, 所以不会导致形成具有不合需要的短链长的聚合物。合适的含氟表面活性剂的详尽目录公开在 Berry 的美国专利 2, 559, 752 中。含氟表面活性剂优选为具有 6-10 个碳原子的全氟羧酸或磺酸且通常以盐形式使用。合适的含氟表面活性剂为全氟羧酸铵, 例如全氟辛酸铵或全氟壬酸铵。含氟表面活性剂的存在量相对于所形成聚合物的量通常为 0.02-1% 重量。如将在下文所解释, 氟化表面活性剂用以辅助聚合过程, 但保留在分散体中的量显著降低。

[0021] 优选用于制备分散体的引发剂为自由基引发剂。它们可为具有相对长半衰期的引发剂, 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, 在有或没有金属催化盐如铁 (III) 的情况下, 可使用还原剂如亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢钠。或者, 可使用短半衰期的引发剂, 如高锰酸钾 / 草酸。

[0022] 除了长半衰期的过硫酸盐引发剂以外, 还可加入少量短链二羧酸如琥珀酸或生成琥珀酸的引发剂如双琥珀酸过氧化物 (DSP) 以降低凝结。

[0023] 为了制备如下所述的具有低含氟表面活性剂含量的分散体, 在含氟表面活性剂含量降低时, 加入足量下文更加详细描述阴离子聚电解质分散剂以防止分散体凝结。

[0024] 虽然轴承制造经常使用未经浓缩的分散体进行或可能需要稀释聚合的高固含量分散体, 但如下文中将描述, 如果需要, 则可将分散体浓缩。所述方法中所用的分散体的固含量为约 25% 重量至约 70% 重量。如果使用浓缩的水性分散体, 则它的含氟聚合物固含量为至少约 35% 重量, 优选为至少约 40% 重量, 更优选为至少约 45% 重量。

[0025] 根据本发明使用的水性分散体优选基本上不含非离子表面活性剂。“基本上不含”是指分散体不含非离子表面活性剂或包含少量非离子表面活性剂, 这样含量的非离子表面活性剂不会妨碍最终使用应用。分散体优选包含基于分散体重量计算小于约 2% 重量的非离子表面活性剂, 优选小于约 1% 重量、更优选小于约 0.5% 重量且特别是小于 0.1% 重量的非离子表面活性剂。

[0026] 分散剂

[0027] 含氟聚合物分散体通常用表面活性剂稳定化。表面活性剂在同一分子上具有亲水部分和疏水部分。这些表面活性剂可为阳离子、非离子或阴离子型表面活性剂。典型阳离子表面活性剂具有带正电荷的亲水部分如烷基化卤化铵和疏水部分如长链脂肪酸。阴离子表面活性剂具有带负电荷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。非离子表面活性剂不含带电荷的基团, 但具有类似于其他两类表面活性剂的通常为长链烃的

疏水部分。非离子表面活性剂的亲水部分通常包含水溶性官能团如由与氧化乙烯聚合得到乙烯醚链。水溶性是由于醚氧原子与来自水的质子氢键键合。表面活性剂通过涂覆颗粒其中表面活性剂的疏水部分取向面向聚合物颗粒且表面活性剂的亲水部分处于水相中而使颗粒稳定化。在带电荷的表面活性剂的情况下,还由于颗粒间电荷的排斥作用获得一些稳定性。表面活性剂通常显著降低表面张力且使表面更好地被分散体润湿。与此相反,阴离子聚电解质分散剂用于本发明的分散体中以便稳定化。这些分散剂与表面活性剂不同,因为它们不含不同的亲水部分和疏水部分。认为在阴离子聚电解质分散剂涂覆含氟聚合物颗粒时使含氟聚合物分散体稳定化。分散剂上所带的阴离子基团增加颗粒上的表面电荷且通过颗粒间电荷的排斥作用而赋予稳定性。与表面活性剂不同,这些分散剂通常对分散体的表面张力几乎没有(如果有影响的话)显著影响。除非加入表面活性剂以改变湿润性、便于粘度控制、改善稳定性等,否则包含阴离子聚电解质分散剂的分散体的表面张力保持很高。非离子表面活性剂明显降低水溶液的表面张力。与此相反,聚电解质经常用作胶态分散体的絮凝剂,而表面活性剂通常用以使胶态分散体稳定化。在 25℃ 下,根据本发明使用的优选分散体的表面张力大于约 35 达因/厘米,优选大于约 40 达因/厘米,更优选大于约 45 达因/厘米。

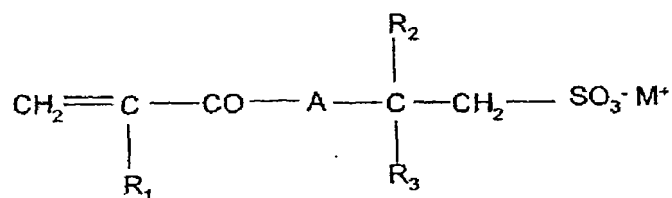
[0028] 本发明方法的分散体中使用的阴离子聚电解质分散剂优选为具有直链或支链结构、具有沿聚合链分布、任选还存在于链端基团中的阴离子基团的阴离子聚合物。聚电解质优选具有大于约 150, 优选大于约 200, 更优选大于约 250 的当量重量, 当量重量定义为分子量/聚电解质中所存在的阴离子基团的数目。通常,可用于本发明的方法中的阴离子聚电解质分散剂的当量重量小于约 50,000, 优选小于约 10,000, 更优选小于约 3,000, 更优选小于约 1,500。

[0029] 阴离子聚电解质分散剂的数均分子量优选为至少约 500, 更优选在约 500 至约 100,000 范围内。分子量更优选为至少约 1,000。特别优选的实施方案具有约 2,000 至约 100,000 且优选 5,000 至约 20,000 的分子量。

[0030] 适用于本发明方法的阴离子聚电解质分散剂优选在分子中包含高于或等于 2, 更优选大于或等于 5 的阴离子官能团数目。阴离子聚电解质剂分子中存在的阴离子基团优选选自羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐, 更优选为羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐, 更优选为羧酸盐。通常,阴离子聚电解质分散剂不含氟原子。

[0031] 根据本发明使用的阴离子聚电解质分散剂优选选自选自丙烯酸系或乙烯系单体的单体的阴离子均聚物或共聚物, 它优选提供如上提及的当量重量如上定义给出的阴离子基团数。丙烯酸系单体优选选自(甲基)丙烯酰胺、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的 C₁-C₄ 羟基酯、(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₂ 烷基酯, 其中所述烷基可为直链或支链的, 具有如下通式的化合物:

[0032]



[0033] 其中: R₁ 为 H 或 CH₃; R₂ 和 R₃ 相同或不同, 为 H 或 C₁-C₈ 烷基, 任选为支链的; M 为碱

金属或碱土金属或铵；且 A 为 NH、O 或 NCH₃。

[0034] 在可提供适用于本发明的阴离子聚电解质的乙烯系单体之中,可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族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得到的衍生物,例如 α -甲基苯乙烯;C₁-C₁₂ 烷基乙烯基醚,如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚和 2-乙基己基乙烯基醚;和 C₁-C₁₈ 脂族单羧酸的乙烯基酯,如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯基-2-乙基酯和硬脂酸乙烯酯。

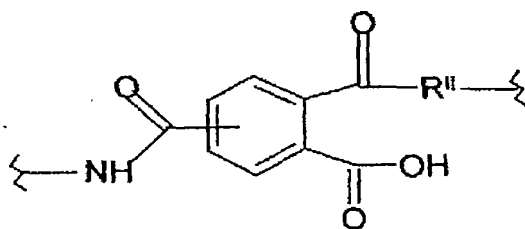
[0035] 根据现有技术的众所周知的方法,一种或多种选自丙烯酸系或乙烯系单体的单体的均聚物或共聚物可通过自由基或离子加成的水性悬浮液聚合得到。参见例如 Kirk Othmer“Encyclopedia of Chemical Technology”,第 III 版,第 18 期,720-744 页。在于水性悬浮液中自由基聚合的情况下,优选使用那些可溶于单体中的自由基引发剂且此外使用悬浮剂、表面活性剂。

[0036] 对于自由基引发剂,例如使用脂族和芳族过氧化物,例如过氧化 2-乙基庚酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二乙基乙酸叔丁基酯;或不稳定的偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈。在单体混合物中,还可任选使用链转移剂。例如可提及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温度且通常为约 50℃ 至约 120℃。对于悬浮剂,参见例如 EP 457,356。

[0037] 其他适用的阴离子聚电解质分散剂为聚酰胺酸,优选芳族聚酰胺酸 (polyamic acid) 或聚酰氨基酰胺酸 (polyamidoamic acid)。这些聚合物的重复单元的实例为:

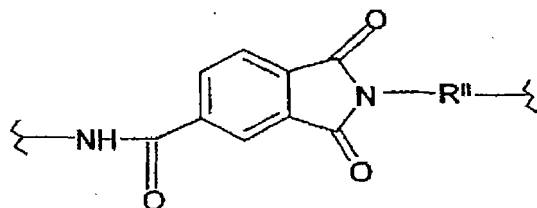
[0038] 酰胺基-酰胺酸 (amidoamic acid):

[0039]



[0040] 酰胺基二酰亚胺单元 (amidoimide unit):

[0041]



[0042] 其中 R^{II} 为二价亚芳基。参见例如美国专利第 6,479,581 号,其描述这类聚合物的制备。

[0043] 其他适用的阴离子聚电解质分散剂为羧基烷基纤维素,其中烷基包含 1-5 个碳原子,优选 1-3 个碳原子,例如羧甲基纤维素。

[0044] 适用于本发明的聚电解质分散剂的实例有以商标 Craymul[®] 8212 (Cray Valley)、

Torlon® AI30 (Solvay Advanced Polymers)、Torlon® AI50 (Solvay Advanced Polymers)、Elvacite® 2669 和 Elvacite® 2776 (Lucite International) 及 Joncryl® DFC 3025 (Johnson Polymer) 出售的那些聚电解质分散剂。

[0045] 本发明所用的阴离子聚电解质通常可溶于水。可任选加入与水混溶的共溶剂, 如醇, 例如异丙醇; 酮, 例如 N-甲基吡咯烷酮。

[0046] 阴离子聚电解质分散剂以足以稳定化的量加入。基于含氟聚合物固体的重量以重量百分比计算, 加入量优选为约 0.03% 重量至约 10% 重量, 更优选为约 0.1% 重量至约 10% 重量, 更优选为约 0.2% 重量至约 5% 重量, 更优选为约 0.5% 重量至约 3% 重量。聚电解质的量通常取决于所用聚电解质的类型。所属领域的技术人员能够容易地确定足以赋予所要稳定性的适当量。

[0047] 一类优选的阴离子分散剂为丙烯酸系共聚物, 更优选为被描述为疏水丙烯酸系共聚物的丙烯酸系共聚物分散剂。这种类型聚合物的实例是以商标 TAMOL® 681、TAMOL® 2001、TAMOL® 165A 和 TAMOL® 731A 由 Rohm and Haas 出售。已知这类分散剂适用于基于丙烯酸系的涂料以防止颜料凝结, 但并不知道它们适用于含氟聚合物分散体中。本发明所用优选的丙烯酸系共聚物分散剂包括甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯共聚物。甲基丙烯酸/甲基丙烯酸丁酯共聚物更优选包含约 30% 摩尔至约 50% 摩尔的甲基丙烯酸单元和约 50% 摩尔至约 70% 摩尔的甲基丙烯酸丁酯单元。在使用这类丙烯酸系共聚物阴离子聚电解质的本发明的实施方案中, 已发现基于含氟聚合物固体的重量计算约 0.5% 重量至约 5.5% 重量的丙烯酸系共聚物量特别适用。丙烯酸系共聚物分散剂的百分数基于活性成分计算。

[0048] 本发明优选的丙烯酸系共聚物分散剂的分子量为约 2,000 至约 100,000, 更优选为约 5,000 至约 20,000。

[0049] 虽然丙烯酸系共聚物分散剂可以酸形式供应, 但为了有效稳定化, 其以盐形式用于本发明的含氟聚合物分散体中。虽然可使用各种盐形式, 但丙烯酸系共聚物分散剂的优选形式为铵盐形式, 从而其不向分散体中引入外来阳离子。对于主要为盐形式且可溶于水中的丙烯酸系共聚物分散剂来说, 含氟聚合物分散体的 pH 优选为至少约 9, 更优选为至少约 9.5。

[0050] 分散体剪切稳定性 - 胶凝时间

[0051] 采用本申请案的测试方法中所示的胶凝时间试验所测定, 本发明方法中所用的分散体优选具有至少约 100 秒的胶凝时间。胶凝时间为分散体在高剪切条件下的抗凝结性的量度, 因此为在使分散体经受剪切力的加工期间分散体稳定性的指标。虽然受包括固含量、pH、聚合物的分子量、聚合物颗粒形态、分散体中的其他材料等因素的多种因素影响, 但至少 100 的胶凝时间表明阴离子聚电解质分散剂起使聚合物足够稳定以便正常处理和加工的作用, 例如使其足够稳定以便在阴离子交换柱中除去含氟表面活性剂。胶凝时间更优选为至少约 300 秒, 甚至更优选为至少约 500 秒, 甚至更优选为至少约 1000 秒, 最优选为至少约 1500 秒。本发明提供的胶凝时间的优选范围为约 100 秒至约 2000 秒。所用分散体优选具有如上所指出的胶凝时间, 其中分散体包含基于分散体的重量计算小于约 300ppm 的含氟表面活性剂。优选在含氟表面活性剂含量小于约 100ppm, 最优选小于约 50ppm 时观察到如上所述的胶凝时间。

[0052] 如上所述的疏水丙烯酸系共聚物阴离子聚电解质特别适用于本发明以提供合乎需要的胶凝时间。

[0053] 含氟表面活性剂的降低

[0054] 对于在本发明的方法中使用来说,水性含氟聚合物分散体的含氟表面活性剂含量降低到基于分散体的重量计算小于约 300ppm。含氟表面活性剂含量优选为小于约 100ppm,更优选为小于约 50ppm。

[0055] 用阴离子聚电解质分散剂稳定化的分散体的含氟表面活性剂含量可通过本领域已知的多种方法中的任一种来降低。在本发明的优选实施方案中,含氟表面活性剂通过使其吸附到阴离子交换树脂上而除去。分散体与阴离子交换树脂的接触优选在浓缩之前进行,特别是在使用利用 Jones 的美国专利 5, 272, 186 中所述的加入具有高酸含量的丙烯酸系聚合物的优选浓缩法时,因为具有高酸含量的丙烯酸系聚合物可吸附到阴离子交换树脂上。

[0056] 可使用使分散体与阴离子交换树脂接触的多种技术中的任一种来进行所述方法的离子交换。例如,所述方法可通过向在搅拌槽中的分散体中加入离子交换树脂珠粒来进行,其中形成分散体和树脂的浆液,接着通过过滤分离分散体与阴离子交换树脂珠粒。另一合适方法是使分散体穿过阴离子交换树脂的固定床而不是使用搅拌槽。液流可向上或向下穿过床且由于树脂保留在固定床中而无需单独的分离步骤。

[0057] 分散体的接触在足够高以有助于离子交换速率且降低分散体的粘度的温度而又低于树脂以不利的高速降解或观察到粘度增加的温度下进行。上限处理温度将随所用的聚合物和非离子表面活性剂的类型而变。通常,温度将在 20°C 与 80°C 之间。

[0058] 如果需要,含氟表面活性剂可自阴离子交换树脂回收,或者具有含氟表面活性剂的树脂可以环境可接受的方法例如通过焚化来处置。如果需要回收含氟表面活性剂,则含氟表面活性剂可通过洗脱自树脂除去。吸附在阴离子交换树脂上的含氟表面活性剂的洗脱通过以下方法容易地实现:如 Seki 在美国专利 3, 882, 153 中所表明使用氨溶液;如 Kuhl 在美国专利 4, 282, 162 中所表明使用稀无机酸与有机溶剂的混合物(例如 HCl/乙醇);或使用强无机酸如硫酸和硝酸,从而将吸附的氟化羧酸转移到洗脱液中。洗脱液中的高浓度含氟表面活性剂可通过通用方法如酸-沉积、盐析及其他浓缩方法等以纯酸形式或以盐形式回收。

[0059] 离子交换树脂

[0060] 用于降低水性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树脂,但是也可包括其他类型的树脂如阳离子树脂,例如在混合床中。所用的阴离子树脂可为强碱性的或弱碱性的。合适的弱碱性阴离子交换树脂包含伯胺、仲胺或叔胺基。合适的强碱性阴离子交换树脂包含季铵基。虽然弱碱性树脂由于其可更容易再生而适用,但是当需要将含氟表面活性剂减少到很低水平且为了高度利用树脂时,优选使用强碱性树脂。强碱性离子交换树脂还具有对介质的 pH 低灵敏性的优点。强碱阴离子交换树脂具有缔合的反荷离子且通常可以氯化物或氢氧化物形式获得,但是如果需要其易于转化为其他形式。具有氢氧根、氯离子、硫酸根和硝酸根的阴离子交换树脂可用以除去含氟表面活性剂,但是氢氧化物形式的阴离子交换树脂为优选的以防止引入其他阴离子并增加阴离子交换期间的 pH,因为在运输之前产品中的高 pH(即大于 9)是抑制细菌生长所需要的。合适的市售的具备具

有三甲胺部分的季铵基的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。合适的市售的具备具有二甲基乙醇胺部分的季铵基的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。

[0061] 所述方法中使用的用以减少含氟表面活性剂的离子交换树脂优选为单分散的。离子交换树脂珠粒优选具有其中 95% 珠粒的直径在数均珠粒直径加或减 100 μm 范围内的数均粒径分布。

[0062] 浓缩

[0063] 如果使用浓缩,则浓缩优选使用提供基本上不含非离子表面活性剂的浓缩的分散体的方法来进行。通常用于使含氟聚合物分散体稳定化的非离子表面活性剂如烷基酚乙氧基化物或脂族醇乙氧基化物的浊点在约 30°C 与约 90°C 之间,这使得浓缩通过如 Marks 等的美国专利 3,037,953 所公开方法的相分离方法实现。相反,阴离子聚电解质分散剂通常没有约 30°C 与约 90°C 之间的明显浊点。因此,优选使用其他方法来提供所要浓缩,其使浓缩的分散体不含非离子表面活性剂。

[0064] 一种优选的浓缩方法使用高酸含量的丙烯酸类聚合物,如 Jones 的美国专利 5,272,186 中所述。通过向基于分散体的水含量计算约 0.01% 重量至约 1% 重量的量的含氟表面活性剂减少的分散体中加入酸含量为 20% 重量或更大的丙烯酸系聚合物,且使分散体经受引起分散体分离为含氟聚合物固体含量高的下部相和含氟聚合物固体含量低的上部相的条件并回收下部相作为浓缩的含氟表面活性剂减少的分散体来进行浓缩。

[0065] 为了进行优选的浓缩法,美国专利 5,272,186 说明分散体的 pH 应调节到至少约 6。如上文所讨论,为了利用优选的阴离子聚电解质分散剂有效稳定化,分散体的 pH 优选为至少约 9,更优选为至少 9.5,使得通常无需调节。如果需要调节 pH,则通常使用碱如氢氧化铵。浓缩中优选使用的丙烯酸系聚合物浓缩剂的酸含量为 20% 重量或更大。高酸含量的丙烯酸系聚合物的重均分子量优选为约 50,000 至约 1,000,000,且以基于分散体的水性部分的重量计算约 0.01% 重量至约 0.5% 重量、更优选约 0.02% 重量至约 0.4% 重量的量使用。在一个优选的实施方案中,丙烯酸系聚合物的分子量为约 200,000 至 1,000,000。在另一优选的实施方案中,基于分散体的水性部分的重量计算,丙烯酸系聚合物的加入量为约 0.03% 重量至约 0.2% 重量。特别优选的高酸含量的丙烯酸系聚合物为聚丙烯酸。

[0066] 在加入酸含量为 20% 重量或更大的丙烯酸系聚合物之后,使分散体经受引起相分离发生的条件。通常,这涉及使分散体在环境条件下、优选在不搅拌的情况下静置。相分离形成典型固含量为约 35% 重量至约 70% 重量、优选为约 40% 重量至约 70% 重量、更优选为约 50% 重量至约 70% 重量的浓缩的分散体作为下部相。上部相将明显包含较少固体,优选小于约 1% 重量。

[0067] 另一优选的浓缩方法为电倾析。通过电倾析浓缩固体通过使用自在包含分散体的容器的任一末端处的电极施加的直流电压电泳迁移 PTFE 颗粒来实现。由阴离子分散剂围绕的带负电荷的 PTFE 颗粒在外加场中向阳极移动。半透膜阻挡层垂直悬置在容器中的电极之间,形成浓缩室且防止颗粒与阳极接触。浓缩的分散体沿膜的一面向下移动且变稀的分散体在另一面向上移动。变稠的浓缩的分散体下沉到容器底部且可间歇地放出。上清液

保留在顶部流出物中。

[0068] 填充含氟聚合物轴承的制造

[0069] 对于在轴承制造中使用来说,含氟聚合物分散体优选包含平均粒径为约 10nm 至约 400nm 的含氟聚合物颗粒且固含量优选为约 25%重量至约 70%重量,更优选为 30%重量至约 60%重量。将金属盐或酸加入如上所述的水性分散体中,这使阴离子聚电解质分散剂变得不可溶解且 PTFE 由于稳定性损失而凝结。可加入少量非离子表面活性剂或与水不混溶的有机物(通常为甲苯)以促进填料润湿且控制称为“糊状物”的所得沉淀物的粘度。最终使用者在形成糊状物之前或之后加入合适的轴承填料如铅粉、二硫化钼或其他适于轴承应用的填料。将包含填料的糊状物压延在金属条上并烧结。随后使烧结的条形成轴承。由于 PTFE 和 / 或填料的润滑性质,填充含氟聚合物的轴承可以干燥非润滑形式使用,即可在无润滑油或油脂的情况下使用。

[0070] 优选用于凝结水性分散体的金属盐为铝盐,优选为硝酸铝和硫酸铝。如果使用酸用于凝结,优选的酸为硫酸、硝酸和磷酸。在优选的实施方案中,分散体包含基于分散体的重量计算小于 100ppm 且小于 50ppm 的含氟表面活性剂。

[0071] 用如上所述的疏水丙烯酸系共聚物阴离子聚电解质(特别是以商标 TAMOL [®] 681、TAMOL [®] 2001、TAMOL [®] 165A 和 TAMOL [®] 731A 由 Rohm and Haas 出售的那些阴离子聚电解质)稳定化的水性分散体尤其适于形成用于填充含氟聚合物轴承制造的糊状物。

[0072] 测试方法

[0073] 固含量:通过蒸发称重的分散体等分试样至干燥且称重干燥的固体来采用重量分析方法测定粗(初聚合的)含氟聚合物分散体的固含量。固含量以基于 PTFE 和水的组合重量计算的%重量说明。或者,可通过使用液体比重计来测定分散体的比重,随后参照比重与固含量关系的表格来确定固含量。(所述表格通过自水的密度和刚聚合的 PTFE 的密度得到的代数表达式构成。)

[0074] 粗分散体的数均分散体粒径通过光子关联光谱法测量。

[0075] PTFE 树脂的标准比重 (SSG) 通过 ASTM D-4895 方法测量。如果存在表面活性剂,则其可在通过 ASTM D-4895 测定 SSG 之前通过 ASTM-D-4441 中的萃取方法除去。

[0076] 稳定化分散体的表面活性剂和固含量通过大体按照 ASTM D-4441 蒸发少量称重的分散体等分试样至干燥,但是所使用的时间和温度使水而不是表面活性剂蒸发来采用重量分析方法测定。随后在 380°C 下加热所述样品以除去表面活性剂且再次称重。表面活性剂含量以基于含氟聚合物固体计算的%重量说明。

[0077] 胶凝时间通过在共混器中使分散体完全胶凝花费的时间来测量。将 200ml 分散体置于瓦氏工业防爆共混器(Waring commercialexplosion resistant blender)(型号 707SB,一夸脱大小,以高速运转,空气需要量-10scfm @ 10psi,自 Waring of New Hartford, Connecticut 购得)中。此共混器具有 1 升的容量且具有用于发动机的空气吹扫。将分散体以最高速度搅拌直至分散体胶凝。胶凝点十分明确且易于测定。胶凝时间以秒记录。如果分散体在 1/2 小时(1800 秒)未出现胶凝,则终止测试以免损坏共混器。随后在每次测定之后完全拆卸共混器并清洗。

[0078] 含氟表面活性剂含量通过 GC 技术测量,其中将含氟表面活性剂用酸性甲醇酯化。将全氟庚酸用作内标物。加入电解质和己烷后,将所述酯萃取到上部己烷层中。己烷层通

过注射到维持在 120°C 下的经在 70/80 目 Chromosorb W. AW. DMCS. 上的 10% OV-210 填充的 20 英寸 × 2 毫米内径玻璃 GC 柱上来分析。检测器为 ECD 且 95% 氩气 / 5% 甲烷的载气的流速为 20-30 mL/min。

[0079] 实施例

[0080] 含氟聚合物

[0081] 使 TFE 聚合以生成包含 SSG 为约 2.20 且数均粒径为约 220 nm 的 PTFE 颗粒的粗 PTFE 均聚物分散体。粗初聚合分散体包含约 45% 含氟聚合物固体且具有约 1800 ppm 的 APFO 含量。为了测定胶凝时间, 如下文实施例中所述使用粗初聚合分散体。

[0082] 分散剂

[0083] 由 Rohm and Haas 供应的 TAMOL® 681 为包含约 39% 甲基丙烯酸和约 61% 甲基丙烯酸丁酯的分子量为约 10,000 的共聚物的铵盐。分散剂以具有 9700 cps 的粘度且包含 35% 活性成分的在水中的极粘液体形式得到。共聚物被称作疏水的。

[0084] 由 Rohm and Haas 供应的 TAMOL® 2001 为与 TAMOL® 681 相同的钠盐。分散剂以在 3.4 的 pH 下具有 20 cps 的粘度且包含 42% 活性成分的在丙二醇中的乳白色液体形式得到。为了有效使用, 加入氢氧化铵以形成离子化盐。向 Tamol 2001 中加入氢氧化铵产生极高粘度, 约 38,000 cps。如果将 Tamol 稀释到 20% 或更低, 在加入氢氧化铵时, 粘度会小于 40 cps。或者, 可将 Tamol 混合到分散体中, 随后可加入氢氧化铵。

[0085] TAMOL® 165A- 疏水丙烯酸系共聚物。TAMOL® 165A 的粘度为 660 cps。这个等级包含 21% 活性成分。

[0086] TAMOL® 731A- 疏水丙烯酸系共聚物。TAMOL® 731A 具有 56 cps 的粘度且包含 25% 活性成分。

[0087] TAMOL® 1124- 亲水丙烯酸系共聚物, 包含 50% 活性成分。

[0088] TAMOL® 963- 多元酸分散剂, 包含 35% 活性成分。

[0089] 离子交换树脂

[0090] US Filter 的 A244-OH 为市售的氢氧化物形式的包含含有二甲基乙醇胺部分的季铵基的强碱阴离子交换树脂。

[0091] 实施例 1

[0092] 将 200 g 固含量为 41% 重量的初聚合 (粗) PTFE 分散体的数个样品置于 8 盎司玻璃瓶中。装满这些瓶的约 3/4。

[0093] 样品 1 仅包含初聚合的 PTFE 分散体。

[0094] 样品 2 包含用基于 PTFE 干重计算 1.22% 重量的 TAMOL® 681 (基于活性成分) 稳定化的初聚合的 PTFE 分散体。

[0095] 样品 3 包含具有 6% 重量湿 US Filter A-244-OH 离子交换树脂的初聚合的 PTFE 分散体。

[0096] 样品 4 包含用基于 PTFE 干重计算 1.22% 重量 TAMOL® 681 稳定化且含 6% 重量湿 US Filter A-244-OH 离子交换树脂的初聚合的 PTFE 分散体。

[0097] 将这些瓶置于 Brunnell Wrist Action 振荡器中且设定为 1 档速度在室温下振荡, 合适的设定使样品 3 和 4 中的离子交换树脂与 PTFE 分散体充分混合。

[0098] 样品 1: 仅包含 PTFE 分散体的样品 1 在振荡约 1.5 小时后 2/3 凝结。

[0099] 样品 2:包含基于 PTFE 干重计算 1.22% 重量 TAMOL® 681 的样品 2 在振荡 2 小时后视觉上没有变化,表明 TAMOL® 681 提供一定程度的剪切稳定性。

[0100] 样品 3:包含离子交换树脂的样品 3 一旦加入离子交换树脂就显示立即凝块。振荡 1 小时后,pH 升到 3.5-4.1,电导率从 1685 微西门子/厘米降到 183 微西门子/厘米,表明发生 APFO 除去。2 小时后,PTFE 完全凝结且离子交换树脂由 PTFE 凝胶包封。

[0101] 样品 4:包含 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 小时后视觉上没有变化,即不存在凝结且离子交换树脂仍浮在分散体表面上。pH 上升且电导率下降,表明发生一些 APFO 除去。

[0102] 实施例 2- 通过胶凝时间测量的剪切稳定性

[0103] 为了确定 TAMOL® 681 的有效量,将初聚合的 PTFE 分散体和 TAMOL® 681 的样品在瓦氏共混器中以高速剪切直到分散体胶凝。所得胶凝时间见下表 1。发现剪切稳定性高度取决于 TAMOL® 的浓度。Tamol 681 的 % 重量基于活性成分相对于 PTFE 固体来表示。

[0104] 表 1

[0105] TAMOL® 681, % 重量	胶凝时间,秒
[0106] 0.35	2
[0107] 0.70	4
[0108] 1.05	3
[0109] 1.49	43
[0110] 1.75	727

[0111] 实施例 3- 含氟表面活性剂的除去

[0112] 制备在固含量为 41% 重量的初聚合的 PTFE 中包含 1.75% 重量 (以活性成分计) TAMOL® 681 的分散体。另外加入氢氧化铵以确保 pH 保持高于 9.5。加入不同量的 A-244-OH 离子交换树脂且将样品在 Brunnell Wrist Action 振荡器上设定 1 档的速度振荡 3 小时。随后基于分散体总重量分析样品的 APFO 含量。结果显示如下。

[0113] 表 2

[0114] A-244-OH 树脂, % 重量	APFO, ppm
[0115] 1.2	879
[0116] 3.5	434
[0117] 5.8	232
[0118] 8.1	149
[0119] 10.5	99.8
[0120] 12.8	64

[0121] 结果表明 TAMOL® 681 提供足够稳定性以使得离子交换降低含氟聚合物分散体中 APFO 的含量。同样充分表明离子交换树脂没有除去 TAMOL® 以及 APFO。

[0122] 离子交换速率此外可通过使用其他离子交换树脂或通过增加进行离子交换的温度而提高。

[0123] 实施例 4

[0124] 针对存在 APFO 的初聚合的 PTFE 分散体的剪切稳定性测试供选等级的

TAMOL®。如下文可见,疏水丙烯酸系共聚物显示出充分的剪切稳定性,而亲水丙烯酸系共聚物却没有。进行测试以确定不同等级提供足够剪切稳定性的最小量,这如下表所示。如下所示,疏水共聚物分散剂显示出合乎需要的剪切稳定性,而亲水共聚物分散剂和多元酸等级却没有。

[0125] 表 3- 不同等级的胶凝时间

[0126]

TAMOL®类型	TAMOL®活性成分, %重量*	胶凝时间, 秒	说明
T-2001	1.79	385	疏水
T-2001	3.19	1042	疏水
T-165A	2.43	>1800	疏水
T-165A	1.77	>1800	疏水
T-165A	1.46	430	疏水
T-731A	2.43	>1800	疏水
T-731A	1.76	509	疏水
T-1124	3.19	2	亲水
T-1124	6.38	2	亲水
T-963	3.19	0	多元酸, 在加入时 PTFE 胶凝

[0127] * 基于 PTFE 计算

[0128] 实施例 5

[0129] 此实施例说明在阴离子交换柱中减少包含丙烯酸系共聚物分散剂的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物分散体且随后使用高酸含量的丙烯酸系聚合物浓缩。

[0130] 将 100 份初聚合的 PTFE (43.5% 重量固含量) 与 1.74 份 TAMOL® 2001 (以活性成分计) 混合。轻轻搅拌分散体且加入氢氧化铵以使 pH 达到 9.8。使分散体通过包含 US Filter A-2440H 离子交换树脂的柱。所述柱的直径为 14 英寸且长径比为 8:1。分散体的温度维持在 52-54°C。穿过柱的流速为约 10 磅 / 分钟。这引起 APFO 含量从 1600ppm 降低到 8.1ppm。

[0131] 离子交换之后,测量固含量为 41.2% 重量。制备聚丙烯酸 (PAA) 溶液以浓缩分散体。向 157.3g 水中加入 42.7g Aquatreat AR-7H (以 15% 溶液自 Alco Chemicals 购得)。加入氢氧化铵以使 pH 升到 9.5 以将 PAA 转化为铵盐 (储备溶液 (stock solution) 的粘度从 13cps 升高到 238cps), 使加到分散体中的 PAA 呈盐形式。如果以酸形式加入, 则 PAA 会

降低分散体的 pH 且 TAMOL ⑩ 将变得不可溶解, 导致 PTFE 分散体局部凝结。

[0132] 将 37.2g PAA 储备溶液加到 2058g 已经过离子交换过程的 TAMOL ⑩ 稳定化的分散体中。在搅拌下将混合物加热到 75℃ 且随后关掉搅拌器让浓缩发生。1 小时后, 除去上层。浓缩的下层包含 66.0% PTFE 固体。分散体的粘度为 318cps。

[0133] 用去离子水将浓缩的分散体稀释到固含量为 60.0%。这样使粘度降低到 84cps。加入基于 PTFE 固体计算 2.4% 十二烷基硫酸钠以改善润湿特性, 将粘度进一步降低到 33cps。

[0134] 实施例 6

[0135] 此实施例说明在阴离子交换柱中减少包含丙烯酸系共聚物分散剂的包含含氟表面活性剂的含氟聚合物分散体且随后使用电倾析浓缩。

[0136] 类似于实施例 5, 将 100 份初聚合的 PTFE (43.5% 重量固含量) 与 1.74 份 TAMOL ⑩ 2001 (以活性成分计) 混合。轻轻搅拌分散体且加入氢氧化铵以使 pH 达到 9.8。使分散体通过包含 US Filter A-244 OH 离子交换树脂的柱。所述柱的直径为 14 英寸且长径比为 8:1。分散体的温度维持在 52-54℃。穿过柱的流速为约 10 磅 / 分钟。这样引起 APFO 含量从 1600ppm 降低到 8.1ppm。

[0137] 离子交换之后, 测量固含量为 41.2% 重量。固体浓缩通过电倾析进行。将分散体进料到容器中且自容器的任一端处的电极施加直流电压 (240V 直流电)。被阴离子分散剂围绕的带负电荷的 PTFE 颗粒在外加场中向阳极移动。多个半透膜阻挡层垂直悬置在容器中的电极之间, 形成浓缩室且防止颗粒与阳极接触。浓缩的分散体沿膜的一面向下移动且变稀的分散体在另一面向上移动。周期性电流逆转防止树脂颗粒压实并凝结。变稠的浓缩的分散体下沉到未分隔成浓缩室的容器的倾斜底部。以 30 分钟间隔自倾析器底部移出浓缩的分散体。上清液保留在顶部流出物中。外加电流每 90 秒交替以逆转 PTFE 颗粒的流动, 因此防止 PTFE 粉末在膜和电极上凝结。浓缩的下层包含 54.0% PTFE 固体。分散体的粘度为约 30cps。

[0138] 实施例 7

[0139] 此实施例说明本发明用于制作填充含氟聚合物轴承的方法。由于产品中所用的 PTFE 和 / 或填料的润滑性质, 这种类型的轴承可以干燥非润滑形式使用, 即可在无润滑油或油脂的情况下使用。

[0140] 类似于实施例 5, 将 100 份初聚合的 PTFE (43.5% 重量固含量) 与 1.74 份 TAMOL ⑩ 2001 (以活性成分计) 混合。轻轻搅拌分散体且加入氢氧化铵以使 pH 达到 9.8。使分散体通过包含 US Filter A-244OH 离子交换树脂的柱。所述柱的直径为 14 英寸且长径比为 8:1。分散体的温度维持在 52-54℃。穿过柱的流速为约 10 磅 / 分钟。这引起 APFO 含量从 1600ppm 降低到 8.1ppm。离子交换之后, 测得固含量为 41.2% 重量。将分散体稀释到固含量为 30% 重量。

[0141] 在不浓缩分散体的情况下, 通过将 100g PTFE 分散体置于已向其中加入 0.7g 于水中的 25% Triton X-100 的容器中来制备混合物且将其漩流成溶液。随后, 加入 10g 甲苯且漩流 1 分钟, 接着加入 0.8g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 将其漩流 30 秒, 导致 PTFE 分散体凝结。让混合物静置 30 分钟, 此后倾析水。可使用甲苯调整粘度。

[0142] 在单独容器中, 加入 60g 水、60g 铅粉 (即轴承填料) 和 2 滴于水中的 25% Triton

X-100 且用刮铲搅拌。通过辊轧混和两种混合物且倾析任何过量水以形成包含铅粉填料的糊状物。

[0143] 可立即使用糊状物或让其放置过夜。必须小心操作以避免甲苯损失,这将增加粘度。过度处理糊状物会因纤维化而增加粘度。

[0144] 应注意到在糊状物形成过程中仅使用少量非离子表面活性剂。所述量足以润湿填料颗粒以便加入。

[0145] 将糊状物压延到由粘合到有孔青铜烧结层的钢背薄片组成的宽约 8-12 英寸 (8-30cm) 的金属条上。PTFE 糊状物渗透多孔金属基料形成总厚度大致为 1-2mm 的基于 PTFE 的聚合物轴承材料,被 PTFE 浸渍的有孔青铜层在于 350℃ 至 420℃ 范围的温度下烧结后厚度为约 200 微米。