[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 14/26

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104706.9

[45]授权公告日 1998 年 5 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1038251C

[22]申请日 91.7.12 [24]颁证日 98.2.21
[21]申请号 91104706.9
[30]优先权
[32]90.7.13 [33]DE[31]P4022405.8
[73]专利权人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 伯恩德·佛里克 格恩特·野尔
微里巴德·霍迈思特
沃尔夫·亨格尔
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 吴大建
[56]参考文献

EP0149000A2	1985. 7.24	C08F14/26
GB1042887	1966. 9.14	C08F1/10
US3726483	1973. 4.10	B02C19/06
US4576869	1986. 3.18	C08F114/26
审查员 44 21

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 非熔融加工性粒状四氟乙烯聚合物的制造方法

[57]摘要

四氟乙烯悬浮聚合过程中于聚合开始前加压送入四氟乙烯和惰性气混合物，该混合物总压 5×10^5–50×10^5 帕斯卡，四氟乙烯浓度 30—70mol%，聚合过程中相应补充四氟乙烯以将所说浓度保持在该范围内，所得粒状 PTFE 粉的特点是颗粒结构和研磨性得以改善。

权 利 要 求 书

1.非熔融加工性粒状四氟乙烯聚合物制造方法，其中将四氟乙烯和以气体空间中的四氟乙烯计为 0 - 0.6mol % 的全氟化烯烃或全氟烷基全氟乙烯基醚在水相中于自由基形成引发剂存在下进行悬浮聚合，四氟乙烯和惰性气混合物聚合开始前加压送入，其中加料混合物总压 5×10^5 - 50×10^5 帕斯卡，该混合物中四氟乙烯浓度 30 - 70mol %，聚合过程中适当添加四氟乙烯将所说浓度保持在该范围内.

2.根据权利要求 1 所述的方法，其中加料混合物总压为 5×10^5 - 30×10^5 帕斯卡.

3.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中聚合过程中基本上以其消耗速度送入四氟乙烯。

4.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中聚合过程中四氟乙烯送料速度应使总压基本保持恒定.

5.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中惰性气为氮气.

6.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中四氟乙烯和 0.05-0.4mol % 的全氟化烯烃或全氟烷基全氟乙烯基醚进行聚合.

7.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所用的全氟化烯烃和全氟烷基全氟乙烯基醚分别为六氟丙烯和全氟丙基全氟乙烯基醚.

说　　明　　书

非熔融加工性粒状四氟乙烯聚合物的制造方法

本发明涉及不能用熔体加工的粒状四氟乙烯聚合物的制造方法，其中在水相中于自由基形成引发剂存在下将四氟乙烯和0－0。6 mol%改性共单体悬浮聚合，开始聚合前加压送入四氟乙烯和惰性气混合物。

长期以来已知四氟乙烯（TFE）水相悬浮聚合（US 2393967）在水溶性引发剂如碱金属或铵过（二）硫酸盐，过碳酸盐，过磷酸盐或过硼酸盐或水溶性氧化还原引发剂存在下进行，其中常加缓冲液和沉淀剂。小心去除反应器中剩余气体空间中的空气并引入TFE，聚合压力可为 $4 \times 10^5 - 30 \times 10^5$ 帕斯卡．开始聚合后，常送入相当于形成聚合物量的气相TFE，而聚合压力保持恒定．

悬浮聚合所得TFE聚合物常称为粒状PTFE，仅作所谓改性剂的共单体量很小，使TFE聚合物仍保持PTFE的特性，不能从熔体加工（“非熔融加工性”）。

粒状PTFE原则上不同于第二种PTFE粉，即所谓细粉，是在氟化乳化剂存在下聚合后根据其颗粒结构，比表面积，其粉状性能和加工性以及其可能的应用而凝结而制成的。

本发明涉及粒状PTFE的制造和加工。本专业人员已知聚合反应器中常规方法直接得到的TFE悬浮聚合物呈纤维状不规则粒状，太粗而不适于加工。这种粗聚合物进一步加工困难很大，因为其流动

性差，堆积密度低并且平均粒径过大，一般1500μm以上。大多数情况下，这种粗聚合物应研磨至平均粒径＜200μm，结果使其成型制品的机械和导电性得以改善。

特别是目前常见情况下，用自动计量设备来进行所谓压制／烧结或柱塞挤压等粒状PTFE的常规进一步加工方法时，要想使粗制聚合物粉计量不出现问题是不可能的。低流动性使计量物流常出现堵塞，而过低堆积密度又阻止了设备容量的有效应用，因为每次操作只能送入太少量物料。过大的颗粒又导致过高的孔隙率和成型制品表面的光滑性不合格。

长期以来已知改善这种粒状PTFE成型粉的可加工性，其中在机械力作用下于搅拌介质中进行所谓结块方法。已知这种液态结块介质为水，可润湿PTFE的有机液，氨基取代和／或羟基取代烷烃或水和基本不溶于水的有机液混合物。这种结块法要求事先将所得粗聚合物研磨至平均粒径＜200μm。US2936301等文献所述常规方法中，可有效地在喷气研磨机中进行这种研磨，但达到的流动性仍不适于自动计量。研磨前必须洗涤和干燥，而处理性差又在相当程度上阻止了这一点。因此常见先干燥用切割机湿法精细研磨粒状PTFE粗聚合物，其中粗聚合物的洗涤和聚合助剂的去除同时进行。但这种湿法研磨耗时长并易于出现麻烦，而这一点又正是需加以避免的。本发明目的是使粗聚合物获得改性颗粒结构而达到这一点。

用上面最初提到的方法即可达到这一目的，其中加料混合物总压 $5 \times 10^5 - 50 \times 10^5$ 帕斯卡，四氟乙烯浓度30－70mol％，聚合时引入乙烯以将所说浓度保持在该范围内.

本发明悬浮聚合法是在水相中于常规条件下搅拌进行。应用已知

形成自由基和水溶性引发剂，特别是碱金属和铵盐，如过硫酸盐和过碳酸盐，以及水溶性过氧化物，酰基过氧化物或碱金属高锰酸盐。还可应用氧化还原体系，其中含上述过氧化合物，特别是过硫酸盐作氧化成分并含还原成分，如亚硫酸氢盐，肼，连二亚硫酸盐或可产生二亚胺的水溶性氮化合物，如偶氮二羧酸及其盐或偶氮二酰胺。可在微酸或微碱介质中进行聚合。用高锰酸盐时，可有效地应用酸性介质，所有其它引发剂情况下，可有效地应用碱性介质。必要时可在少量缓冲物质，如铵盐，如氨基甲酸铵，碳酸铵和草酸铵存在下进行聚合。必要时还可存在已知沉淀剂，如硼砂或无机水溶性磷酸盐。为促使氧化还原体系开始分解，必要时也可存在少量重金属盐，为二价铜盐，二价或三价铁盐或三价铬盐，浓度为总液量的$1\times10^{-5}-40\times10^{-5}$ wt%。

TFE聚合为纯均聚，或聚合过程中存在少量改性共单体，即以气体空间中的TFE计为0－0.6mol%，优选0－0.4mol%，特别是（如存在）0.05－0.4mol%．聚合物中这样加进的改性共单体量应足够低，这里主要考虑保持PTFE特性，即不能熔融成型．改性共单体为全氟烯烃和全氟烷基全氟乙烯基醚，包括ω－位上H取代的化合物，优选六氟丙烯和全氟丙基全氟乙烯基醚．

水聚合介质必要时还可含少量对聚合无活性的全氟乳化剂，如全氟羧酸盐。但这种乳化剂浓度应不超过30ppm，优选低于20ppm。该量应足够低，以使制成聚合物在水介质中不再保持胶态分散体。

悬浮聚合温度5～90℃，优选10－40℃，聚合过程中该温

度基本上保持恒定。

本发明聚合方法在惰性气体存在下进行。这方面，聚合开始前加TFE和惰性气达到的总压应为 5 × 10^5-50 × 10^5 帕斯卡,优选 5 × 10^5-30 × 10^5 帕斯卡,加料混合物中TFE浓度为总混合物的30-70mol %,优选30-65mol %. 常见的是,加有含聚合成分的水介质的反应器事先要仔细排除空气或氧气,可重复交替抽空并用氮气冲洗而达到.

引发聚合后，送入TFE，其量应使TFE相对于聚合物的浓度保持在30—70mol%，优选30—65mol%。本发明方法优选实施方案中，基本上以形成聚合物所消耗速度送入TFE，反应器内总压随自由气体空间的减少而逐步提高，但仍保持在规定范围内并且TFE浓度基本不变。在本发明另一优选变化实施方案中，对TFE加料进行调节，以使聚合过程中的总压保持恒定，这时TFE浓度降低，但仍保持在规定范围内。

本发明方法中惰性气体可为任何对TFE呈惰性，必要时对改性共单体和TFE聚合成分也呈惰性并且不干扰聚合的气态元素或化合物。优选为稀有气体，如氦，氩，氪或氖，二氧化碳或全氟碳化合物，如全氟甲烷或全氟乙烷，但特别为氮气。

应注意到，加惰性气体进行TFE聚合已在US2394293中提到。所述TFE悬浮聚合据说在极高压力下的水相中进行。压力高达 35.2 × 10^5 帕斯卡（ 500lbs./sq.in ）据说仍有效，但实际所用压力大大高于此，即 70 × 10^5 - 280 × 10^5 帕斯卡. 这方面，应认为这些压力为 TFE 分压，而加入的惰性气据说仅用作进一步增压剂. 加惰性气并不特别重要. 所述压力为初始压力，聚合过程中 TFE 原料并不引入.

也就是说根本没提到涉及保持TFE的特定浓度或涉及对聚合物的影响的内容。因此显得尤为惊人的是，本发明方法中以特定比例加惰性气可以极有利的方式影响所形成TFE聚合物的颗粒结构。常规方法制造的TFE悬浮聚合物中有很大一部分颗粒具有纤维状或丝状或为具有丝状悬垂物的颗粒，而这种颗粒在干燥和研磨时粉处理性差。因此干燥时经干燥器的流动性受阻并阻止向喷气研磨机连续供料，因此给研磨带来极大困难。所以，在连续加工过程中，必须先进行湿法研磨。

本发明方法所得产品很明显几乎不含有丝状颗粒或这种悬垂物并且粒径相当均匀，以及加工时易于处理。结果是排料时TFE聚合物更易于从罐中排出，更易于洗涤，并且可完全省去湿法研磨阶段，而在干燥后续在喷气研磨机中精细研磨过程中决不会引起麻烦。

本发明方法所得TFE聚合物的可研磨性也明显得以改善。在相同研磨条件下，用喷气研磨机时，从表2中可明显看出本发明方法所得产物中可观察到更小比例的粗物料。

若用冲去研磨机，如Alpine公司的Zirkoplex Sichter研磨机，可看出可研磨性的改进，原因是对于相同的研磨机能量消耗，单位时间内可得的标定产物产量在本发明情况下明显较高。

而且，本发明方法中（随TFE浓度的降低）总压保持恒定的变化实施方案还可带来另外的选点，形成的TFE聚合物的分子量分布相当宽，而已知这对其成型制品的性能会带来有利的影响。

下述实例详述本发明。

例 *1*

*100ml*含*6g*草酸铵溶液的软化水送入*200l*搪瓷罐中。

罐中排出任何氧气，采取交替抽气和提纯氮气冲洗的办法，温度调为 15 ℃. 然后逐先后引入相对于 13×10^5 帕斯卡总压的 7×10^5 帕斯卡和 6×10^5 帕斯卡 TFE . 一次加 150mg 溶于 100ml 脱气水中的 $KMnO_4$ 而引发聚合. 聚合期间连续引入 TFE，速度应使罐中形成聚合物而可能降低的气体空间 TFE 浓度基本上保持不变. 随着气体体积的缩小，分阶段加入要求量的 TFE 压力调节剂可达到这一点. 气体体积的减少是用已引入罐中并累积测量的 TFE 量和形成的 PTFE 密度（$\rho = 2.3 g/cm^3$）计算的. 因此，聚合过程中总压可连续升高，特别是在每形成 1kgPTFE 之后. 气相组成的 54mol % 的 N_2 和 46mol % 的 TFE . 该气相组成在整个聚合期间基本保持恒定. 在可送入的量达到 40kg 时，总压约 1.2 倍初始压力. 在达到所说 40kg 允许加料量之后，关闭 TFE 阀并释放压力而使聚合终止.

罐用 N_2 冲洗几次，因此使聚合物脱气。过筛而从悬浮体中初步分出水。这里以及以下所有实例中，粗聚合物均在循环空气干燥室中 220 ℃下干燥。

例 2

如例 1 所述向罐中加料，抽空后用氮气冲洗，然后放于 7×10^5 帕斯卡 N_2 和 6×10^5 帕斯卡 TFE 压力下，用 150mg$KMnO_4$ 类似地引发聚合. 但与例 1 不同的是，在整个聚合过程中 13×10^5 帕斯卡总压保持恒定，其中控制地引入 TFE，将压力调为这一要求值. 在允许加料量达到 40kg 后，终止聚合.

该试验中开始聚合时气相由 54 mol % N_2 和 46 mol % TFE 组成，而结束聚合时由 65 mol % N_2 和 35 mol % TFE 组成。

例 3

操作同例 1，但用高纯二氧化碳作惰性气代替氮气。

例 4

操作同例 2，但用高纯二氧化碳作惰性气代替氮气。

例 5

操作同例 1，但用氩气作惰性气代替氮气。

例 6

操作同例 1，但用氦气作惰性气代替氮气。

例 7（比较例）

同例 1 向罐中加料后用惰性气密闭。抽空以除去氮气，加料达到 6×10^5 帕斯卡 TFE 压力并一次加 150mg$KMnO_4$ 以引发聚合。整个聚合过程中压力保持恒定，加料量达到 40kg 后终止聚合。

例 8（比较例）

试验同例 2，总压保持恒定，但区别是开始聚合时气相组成为 55mol % N_2 和 75mol % TFE，总压 8×10^5 帕斯卡。反应结束时气相组成为 30mol % N_2 和 70mol % TFE。

例 9

200l 罐中加 100l 软化水，其中已溶入 40g $(NH_4)_2CO_3$ 并用惰性气密闭，其中交替抽空并用 N_2 冲洗，温度调为 70℃。然后计量加入 10gPPVE 并加料达到 5.5×10^5 帕斯卡 N_2 和 10×10^5 帕斯卡 TFE。一次加 3g 溶于 100ml 脱气水的过(二)硫酸铵而引发聚合。整个聚合过程中分阶段计量加入 PPVE，每 1Kg PTFE 后加入，更具体地讲约 1.5g／Kg PTFE，总共 60g。

在整个聚合期间，总压保持恒定。加料量达到40Kg后聚合终止，其中断续加入TFE并释放压力。

聚合开始时气相组成为64.5mol%TFE和35.5mol%N_2，聚合结束时达到57.4mol%TFE和42.6mol%N_2。

例10

如例9，区别在于聚合开始时罐中加料达到8×10^5帕斯卡N_2和8×10^5帕斯卡TFE．聚合期间总压同样保持16×10^5帕斯卡恒定，加料量达到40kg时终止聚合．聚合开始时气相组成为50mol%TFE和50mol%N_2，聚合结束时达到40mol%TFE和60mol%N_2.

例11（比较例）

同例9进行聚合，区别是不加氮，因此在恒定10×10^5帕斯卡TFE下进行聚合.

例12

操作同例11,但区别是在恒定8×10^5帕斯卡TFE下进行聚合.

干燥粗聚合物按ASTM Specification D1457—88进行干筛分析，其中应用Haver & Boecker公司的筛，Model Haver EML 200—89，筛系列为3000，2000，1800，1400，1000，800，600，400和200μm。

表1中结果按ASTM Standard Specification D1457—88以累积形式列出。这些结果可经过所示d_{50}值极简单地评估粒径分布。本发明方法所得聚合物该值降低主要在于粗聚合物中纤维状颗粒比例明显减小。

搅拌条件和反应器壁表面粗糙度在一定程度上可影响粒径分布和颗粒形状。因此表1中所列所有试验均是在相同罐中于相同搅拌条件下进行的。

干粗聚合物也进行研磨，所列所有实例和比较例之研磨条件相同，均不进行预先湿法研磨，经计量螺丝从计量漏斗送入Alpine，Model 315AS喷气研磨机中。研磨条件为室温，入口压力为5 × 10^5帕斯卡．实例1－8加料速度为14.5kg/h，实例9－12为8.5 Kg／h。例9－12用较低计量加料速度是必须的，因为已知改性TFE悬浮聚合物要比不加改性剂制成的聚合物更难于研磨。每种情况下研磨15Kg粗聚合物。

研磨产物送去按ASTM Standard Specification进行湿筛分析，其中用Haver & Boecker公司的仪器，筛系列为100，75，50和33 μm。

该湿筛分析结果列于表2，仍以累积形式列出。该表表明本发明产物的可研磨性得以改进，其中＜33 μm成分增加，而＞50 μm成分得以减少。

表 1

粗浆合物的累积粒径分布

例 号	>3000 μm	>2000 μm	>1400 μm	>1000 μm	>800 μm	>600 μm	>400 μm	>200 μm	d_{50} μm
1	10,0	15,0	27,0	44,9	63,8	81,8	96,3	100	950
2	4,2	10,0	25,4	45,5	63,3	80,4	96,3	100	950
3	10,9	15,0	25,5	44,1	63,1	82,9	96,7	99,9	940
4	3,7	12,6	31,1	52,2	68,7	85,0	97,8	99,9	1040
5	1,9	7,5	23,8	42,8	62,5	81,1	96,7	100	930
6	3,8	19,0	38,5	54,5	67,5	82,8	97,2	99,9	1110
7	13,6	29,7	47,8	52,9	63,4	80,8	97,4	100	1230
8	11,9	18,2	39,5	70,9	89,4	97,3	99,8	100	1270
9	0	1,2	8,5	31,4	51,2	59,7	80,0	98,9	810
10	0	1,6	6,4	26,0	45,1	54,9	80,5	98,4	720
11	2,1	6,6	15,1	44,9	58,2	63,5	81,5	97,5	910
12	1,7	6,4	16,6	46,7	61,0	66,8	82,6	98,2	960

表 2

研磨产物的累积粒径分布

例 号	>100 μm	>75 μm	>50 μm	>33 μm	<33 μm
1	0,2	0,4	4,0	18,0	82,0
2	0,5	1,0	5,0	21,0	79,0
3	0	0,2	0,6	1,2	98,8
4	0	0,2	0,8	1,6	98,4
5	0	0	0,5	0,8	99,2
6	0	0	0,1	0,4	99,6
7	1,0	4,5	11,0	36,0	64,0
8	1,0	1,8	9,1	30,3	69,7
9	0	0,5	4,6	14,9	85,4
10	0	0,2	1,3	7,6	92,4
11	0,3	2,2	11,4	28,1	71,9
12	0,2	1,2	7,5	23,1	76,9