



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102958987 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201180031087. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 09

C08K 3/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 25/04 (2006. 01)

61/358, 085 2010. 06. 24 US

C08L 27/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08J 5/18 (2006. 01)

2012. 12. 24

C08F 2/22 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/039772 2011. 06. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02011/162971 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 小吉米·R·巴兰 杜安·D·范斯勒

克劳斯·辛策 威廉·J·亨特

哈拉尔德·卡斯帕

蒂尔曼·C·兹普利斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

不含有机乳化剂的可聚合组合物以及其聚合物和制造方法

(57) 摘要

本文描述一种基本上不含有机乳化剂的可聚合组合物,其制造方法和其制品。所述可聚合组合物包含:连续相;可聚合单体;引发剂;和无机纳米粒子,其中无机纳米粒子基本上不含会与可聚合单体共聚合的基团。

1. 一种可聚合组合物,其包含:
连续相;
一定量的无机纳米粒子;
可聚合单体;和
引发剂,

其中所述可聚合组合物基本上不含有机乳化剂,且其中所述无机纳米粒子基本上不含会与所述可聚合单体共聚合的基团。

2. 根据权利要求1所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子的量在与总可聚合组合物的重量相比时低于 80,000ppm。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子具有低于 100nm 的平均直径。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子是二氧化硅。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子的表面未经改性。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子的表面用以下各者中的至少一者改性:烷基链、亲水性聚醚、季铵盐、胺、酸和其组合。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述连续相包含水或二氧化碳。

8. 根据权利要求7所述的可聚合组合物,其中所述连续相还包含溶剂。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述引发剂选自以下各者中的至少一者:AIBN、APS 及其组合。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述可聚合单体选自以下各者中的至少一者:苯乙烯、氯乙烯、乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯、烯烃和其组合。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述可聚合单体选自以下各者中的至少一者:四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、氟化醇盐、氟化乙烯基/烯丙基醚和其组合。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物,其中所述无机纳米粒子分散于连续相中,其中所述连续相是一定量的水。

13. 根据权利要求12所述的可聚合组合物,其中基于所述可聚合组合物的总重量计,所述的水量为至少 20 重量%。

14. 一种分散体,其包含衍生自根据前述权利要求中任一项所述的可聚合组合物的聚合物。

15. 根据权利要求14所述的分散体,其中所述无机纳米粒子并非不可逆地与所述聚合物缔合。

16. 根据权利要求14或15中任一项所述的分散体,其中所述分散体是乳状液。

17. 根据权利要求14或15中任一项所述的分散体,其中所述分散体是悬浮液。

18. 一种制品,其包含衍生自根据权利要求1到13中任一项所述的可聚合组合物的聚合物。

19. 根据权利要求 18 所述的制品,其中所述制品是膜。
20. 根据权利要求 18 所述的制品,其中所述制品是压敏粘合剂。
21. 一种方法,其包括:使包含单体、连续相、引发剂和无机纳米粒子的组合物聚合以形成聚合物,其中所述无机纳米粒子基本上不含可聚合官能团,且其中所述组合物基本上不含有机乳化剂。
22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述连续相包含水或二氧化碳。
23. 根据权利要求 21 至 22 中任一项所述的方法,其中所述无机纳米粒子并非不可逆地与所述聚合物缔合。
24. 根据权利要求 21 至 23 中任一项所述的方法,其还包括从所述聚合物中分离所述无机纳米粒子。

不含有有机乳化剂的可聚合组合物以及其聚合物和制造方法

技术领域

[0001] 描述一种在存在无机纳米粒子的情况下使聚合物聚合的方法和其组合物和制品。

背景技术

[0002] 悬浮聚合和乳液聚合是使聚合物聚合的两种常见技术。这两种技术均包括连续相和不连续相。在聚合期间,乳化剂可用来防止不连续相的聚结。形成聚合物粒子后,乳化剂可用于使分散体稳定,防止粒子团聚和沉降。

[0003] 传统乳化剂是有机基乳化剂,其可以是氟化(例如部分或完全氟化)了的。举例来说,可把含有在水中产生离子的基团的单体掺入聚合物中。这些离子产生电荷,所述电荷排斥其他单体和聚合粒子上的电荷,从而防止不连续相的聚结以及聚合粒子的团聚。又如,可用同时具有亲水链段和疏水链段的非离子型表面活性剂做为乳化剂。其疏水链段和亲水链段在水中定向,形成防止相聚结和粒子团聚的空间屏障。另外,包含亲水链段和疏水链段以及离子电荷的离子型表面活性剂可通过亲水链段和疏水链段的定向以及通过电荷排斥而防止聚结和团聚。

[0004] 在一些情况下,这些乳化剂对最终产品可能具有负面影响。在这些情况下,优选移除有机基乳化剂。举例来说,美国专利第 3,068,184 号(Noorduyn 等人)教导从聚氯乙烯中移除残余乳化剂,而美国专利第 4,128,517 号(Kydonieus)、第 6,833,403 号(Bladel 等人)和第 7,671,112 号(Hintzer 等人)公开了从含氟聚合物分散体中移除乳化剂的方法。

发明内容

[0005] 对于在聚合期间可稳定不连续相、且不对最终聚合物造成有害影响(这种有害影响可能出现在一些应用中)的乳化剂存在着需求。对于可提供优于传统乳化剂的益处(例如成本)、在聚合期间可使不连续相稳定的乳化剂也存在需求。对于与传统乳化剂相比以相同或较低浓度使用的替代性乳化剂也存在需求。

[0006] 在一个方面,提供一种可聚合组合物,其包含:连续相;一定量的无机纳米粒子;可聚合单体;以及引发剂,其中无机纳米粒子基本上不含会与可聚合单体共聚合的基团,且其中可聚合组合物基本上不含有有机乳化剂。

[0007] 在一个实施例中,无机纳米粒子的量小于 80,000ppm。

[0008] 在另一方面,提供一种分散体,其包含衍生自可聚合组合物的聚合物。所述可聚合组合物包含:连续相;一定量的无机纳米粒子;可聚合单体;以及引发剂,其中无机纳米粒子基本上不含会与可聚合单体共聚合的基团,且其中可聚合组合物基本上不含有有机乳化剂。

[0009] 在分散体的一个实施例中,无机纳米粒子并非不可逆地与聚合物缔合。

[0010] 在另一方面,提供一种制品,其包含衍生自可聚合组合物的聚合物,所述可聚合组合物包含:连续相;一定量的无机纳米粒子;可聚合单体;以及引发剂,其中无机纳米粒子基本上不含会与可聚合单体共聚合的基团,且其中可聚合组合物基本上不含有有机乳化剂。

[0011] 在又另一方面,提供一种方法,其包括:提供包含可聚合单体、连续相、引发剂和无机纳米粒子的组合物;以及使组合物聚合以形成聚合物,其中无机纳米粒子基本上不含会与可聚合单体共聚合的基团,且其中水溶液基本上不含有机乳化剂。

[0012] 在所述方法的一个实施例中,无机纳米粒子不会不可逆地与聚合物缔合。

[0013] 在另一实施例中,所述方法还包括从聚合物中分离无机纳米粒子。

[0014] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0015] 在此所用,术语:

[0016] “一个”和“所述”可交换使用并意指一个或多个;和

[0017] “和/或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生,例如 A 和/或 B 包括(A 和 B)和(A 或 B);

[0018] “分散体”是指分散于不同组合物的连续相中的聚合物粒子,其中“连续相”是指在聚合条件下的单一液体或液体的共混物,这些液体可为例如水或二氧化碳;

[0019] “乳化剂”是指通过将自身分配到连续相与不连续相之间的界面并赋予静电排斥力、空间排斥力或这些排斥力的组合来维持界面总表面积,从而使乳状液或悬浮液稳定的物质。

[0020] “官能团”意指能够进行化学反应(不包括聚合)的化学实体;

[0021] “单体”意指能够聚合的化学物种,其包括单体和寡聚物;和

[0022] “有机”具有本领域的常见含义,举例来说,有机化合物是含碳化合物,其中存在一些例外/排他情况,包括:二元化合物,例如碳化物、碳氧化物、二硫化碳;三元化合物,例如金属氰化物、光气、羰基硫;以及金属碳酸盐,例如碳酸钙。

[0023] 另外,本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1 到 10 包括 1.4、1.9、2.33、5.75、9.98 等)。

[0024] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目(如至少 2 个、至少 4 个、至少 6 个、至少 8 个、至少 10 个、至少 25 个、至少 50 个、至少 100 个等等)。

[0025] 本发明涉及在单体聚合中使用无机纳米粒子来形成聚合物。

[0026] 本发明的可聚合组合物可用于悬浮聚合或乳液聚合。在聚合期间以及在聚合之后,存在连续相和分散相。在本发明中,通过掺入有效量的加入组合物中的无机纳米粒子来维持这些相。无机纳米粒子使不连续相稳定,物理上防止相邻不连续相彼此接触并聚结,充当无机乳化剂。

[0027] 本发明的可聚合组合物可基本上不含通过降低表面张力来使分散体稳定的传统有机乳化剂,例如表面活性剂、清洁剂、蛋白质和其他有机化合物。基本上不含意指相对于可聚合单体,存在低于 0.1 重量%、0.05 重量%、0.01 重量%或甚至 0.001 重量%。

[0028] 用在此处,乳化剂包括含有使分散体稳定的官能团的有机化合物。所述官能团包括(例如) $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。示例性有机乳化剂包括:包含疏水链段和亲水链段的传统乳化剂,例如辛酸铵、月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基氯化铵、

乙氧基化烷基醚(例如可以商品名称“TERGITOL 15-S-5”或“TERGITOL15-S-7”获得,可来自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI));或烷基酚醚(例如可以商品名称“TRITON X-100”获得,可来自陶氏化学公司)。其他示例性有机乳化剂包括:氟化表面活性剂,例如全氟烷酸和其盐;以及极性水溶性单体,例如乙烯醇或苯乙烯磺酸钠。

[0029] 在一个实施例中,极性水溶性可聚合单体可用于聚合,然而其在可聚合组合物中的含量必须低到让这些极性水溶性单体仅凭自身无法使分散体稳定。所述低含量的极性水溶性单体可低于 5%、2%、1%、0.5% 或甚至 0.1%,而此低含量可依可聚合组合物中的单体和组分而改变。为了测定极性水溶性单体的量是否低到让其仅凭自身无法使分散体稳定,可在有或没有无机纳米粒子的情况下进行相同的聚合反应。如果包含给定量的极性水溶性单体但不含无机纳米粒子的可聚合组合物并不形成分散体(换句话说,组合物不包含任何聚合物微粒,并且是:乳状混浊的未聚合系统、乳状混浊的寡聚系统(即,在聚合物主链中包含低于 20 个单体单元)或双相团聚系统),那么给定量的极性水溶性单体被视为低到不会仅凭自身就使分散体稳定。

[0030] 所得的本发明分散体在环境温度下通常稳定数天到数年。换句话说,分散体的组成和微结构不随时间改变,且不存在不连续相的聚结。然而,可能出现一些重力沉降。

[0031] 本发明中所用的乳化剂是无机乳化剂,其包含无机纳米粒子。具体地讲,本发明的无机纳米粒子可包含金属氧化物纳米粒子。所述金属氧化物包括(例如)二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化锑、氧化锡、氧化铝/氧化硅。尽管金属氧化物可能基本上是纯的,但其可含有少量稳定离子,例如铵离子和碱金属离子,或者其可为金属氧化物的组合,例如二氧化钛与氧化锆的组合。

[0032] 本发明中所用的无机纳米粒子优选基本上是球形者。

[0033] 无机纳米粒子具有以下初级粒子平均直径:至少 25nm、20nm、15nm、10nm、5nm 或甚至 3nm;至多约 100nm、50nm、30nm、20nm 或甚至 10nm。本发明的可聚合组合物中所用的无机纳米粒子通常是未聚集的。如果无机纳米粒子是初级粒子的聚集体,那么聚集的纳米粒子的最大横截面尺寸在约 3nm 到约 100nm、约 3nm 到约 50nm、约 3nm 到约 20nm 或甚至约 3nm 到约 10nm 的范围内。

[0034] 在此所用的无机纳米粒子可不同于例如气相热分解二氧化硅、热解二氧化硅、沉淀二氧化硅等材料。本领域的技术人员已知所述二氧化硅材料由初级粒子构成,所述初级粒子在不存在高剪切力混合的情况下基本上不可逆地结合在一起,呈聚集体形式。这些二氧化硅材料具有大于 100nm(例如通常至少 200 纳米)的平均尺寸,且不可能直接从其中提取出个别初级粒子。

[0035] 在一个实施例中,该无机纳米粒子的表面未经有机基团改性。

[0036] 无机纳米粒子可呈胶态分散体形式。可用的商购的未改性二氧化硅纳米粒子的实例包括商业胶态二氧化硅溶胶,其可以商品名称“NALCO COLLOIDAL SILICAS”得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)。举例来说,所述二氧化硅包括 NALCO 产品 1040、1042、1050、1060、2327 和 2329。可用金属氧化物胶态分散体的实例包括胶态氧化锆(其适当的实例描述于美国专利第 5,037,579 号(Matchett)中);以及溶胶氧化钛(其适用的实例描述于美国专利第 6,432,526 号(Arney 等人)中)。

[0037] 尽管本发明的乳化剂被称为无机乳化剂,但在一个实施例中,无机纳米粒子可涉

及用有机基团进行的表面改性。在一个实施例中,与无机纳米粒子的重量相比,无机纳米粒子表面上的有机基团的重量低于 50%、40%、30%、25%、20%、10%、5%、1% 或甚至 0.5%。

[0038] 本发明的无机纳米粒子用于在聚合期间使组合物稳定,而在聚合之后聚合物并非不可逆地缔合(即,是可逆地缔合,例如共价结合)于无机纳米粒子。这意谓着无机纳米粒子基本上不含(即,低于 1%、0.5%、0.1%、0.01% 或甚至 0%)会与单体共聚的基团。在一个实施例中,无机纳米粒子可包含可聚合官能团,但所述可聚合官能团不能通过与可聚合组合物中的可聚合单体相同的聚合机制进行聚合。

[0039] 不会与单体共聚合的可用于无机纳米粒子表面改性的示例性有机部分包括:包含以下官能团的烷基链和有机部分:例如亲水性聚醚(例如改性聚乙二醇)、季铵盐、酸(例如磺酸、羧酸或膦酸衍生物)、胺和其组合。

[0040] 有用的表面改性包括(例如):使用表面改性剂表面改性的二氧化硅纳米粒子,所述表面改性剂包括(例如)有机钛酸盐、醇和有机硅烷(其包括例如烷基三氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷、三烷氧基(烷基)硅烷和其组合);以及用有机酸表面改性的氧化锆纳米粒子,所述有机酸例如为吸附在粒子表面上的油酸和丙烯酸。

[0041] 本领域习知的纳米粒子表面改性。例如,基于二氧化硅的纳米粒子可在使纳米粒子表面上的硅醇基与羟基化学结合以产生表面结合的酯基的条件下,用一元醇、多元醇或其混合物(优选地用饱和伯醇)处理。二氧化硅(或其他金属氧化物)粒子的表面也可用有机硅烷(例如烷基氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷、烯基硅烷或三烷氧基烷基硅烷)或用其他化合物(例如有机钛酸盐)处理,所述有机硅烷或其他化合物能够通过化学键(共价键或离子键)或通过强物理结合而附着于纳米粒子的表面,且其与所选反应性单体在化学上相容。基于二氧化硅的纳米粒子可用与其物相相容的表面处理剂进行处理。其他用于改变纳米粒子的极性或疏水性的表面活性剂也可使用。这些试剂的代表性实例包括(例如)异辛基三甲氧基硅烷(一种可以商品名称“BS-1316”从密歇根州阿德里安的瓦克有机硅公司(Wacker Silicones, Adrian, MI)获得的产品)和苯基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷以及 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(可得自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest Inc., Morrisville, PA))。非二氧化硅的金属氧化物纳米粒子可藉酸性或碱性化合物吸附于纳米粒子表面上来进行表面处理。表面处理剂经优选地选择以含有官能团—这种官能团对表面改性的重金属氧化物粒子提供与所需物相的反应性和/或在所需相中的溶解度。金属氧化物粒子(例如氧化锆)可用酸性化合物(例如羧酸、膦酸和磺酸)或衍生自硼、碳、磷和硫的含氧酸的酸性官能团处理。

[0042] 在与可聚合组合物的总重量相比时,可聚合组合物中的无机纳米粒子以下列量使用:至少 10ppm、50ppm、100ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm、5000ppm、7500ppm 或甚至 10000ppm;至多 10000ppm、30000ppm、50000ppm、80000ppm 或甚至 100000ppm。

[0043] 除本文所公开的无机乳化剂以外,可聚合组合物还包含无机连续相,所述无机连续相包含水或二氧化碳中的至少一者;至少一种可聚合单体;以及至少一种引发剂。

[0044] 可聚合组合物中所用的可聚合单体可选自非氟化单体、氟化单体或两者的组合。

[0045] 非氟化单体包括本领域已知的非氟化单体,其不可与水无限混溶。示例性单体包括:苯乙烯、氯乙烯、乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯和烯烃(例如乙烯和丙烯)。适合的乙烯系不饱和单体包括(例如)(C1-C16)(甲基)丙烯酸烷酯,例如(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、

(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸丙基庚酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯((甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯;(甲基)丙烯酸芳酯和(甲基)丙烯酸烷芳酯,例如(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸壬基苯酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯和(甲基)丙烯酸 2-辛酯;聚(乙二醇)丙烯酸酯;丙烯酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、二异丁基丙烯酰胺、N-十八烷基丙烯酰胺和经取代的丙烯酰胺;苯乙烯;和它们的组合。也可使用其他官能化丙烯酸酯单体,包括聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯和环氧化油的丙烯酸酯。

[0046] 可将其他可聚合单体加入可聚合组合物,包括(例如)马来酰亚胺、N-乙烯基吡内酯以及含有环氧化物或乙烯基醚官能团的单体。

[0047] 氟化单体包括本领域已知的氟化单体,它们是部分和完全氟化的。示例性可聚合氟化单体包括:氟化烯烃,例如四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯和氟乙烯;氟化醚,例如氟代烯丙醚、氟烷基乙烯基醚和氟烷氧基乙烯基醚;氟化醇盐,例如六氟环氧丙烷;氟化苯乙烯、氟化硅氧烷;和它们的组合。

[0048] 在聚合期间可使用可聚合单体的组合来产生共聚物,例如用丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或乙烯-四氟乙烯共聚物。

[0049] 本发明的可聚合组合物可包含能够使所得聚合物交联的组分,本领域中已知的这些组分包括:加入多官能单体;加入固化位点单体;使用链转移剂;和/或使反应性端基与氮反应。因此,所得分散体可包含个别分散的粒子,其中每个粒子内的交联量不同;或可包含具有可固化端基的粒子,所述可固化端基能够在后续交联步骤中交联。然而,为了确保可持续的分散体,固化位点单体的可固化端基在聚合步骤期间不聚合。

[0050] 在一个实施例中,可将多官能单体加入可聚合组合物。这些多官能单体具有这样的官能团,这种官能团可与活动中(即,生长中)的聚合物相反应而形成链接的聚合物,以实现聚合物链的交联。所述多官能单体包括:脂肪族聚烯基化合物,芳香族聚烯基化合物和杂环聚烯基化合物。示例性脂肪族聚烯基化合物包括:聚乙烯基和聚烷基乙炔、联乙炔和二甲基丙烯酸酯(例如 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯);且芳香族聚烯基化合物包括聚乙烯基苯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯、聚乙烯基蒽、聚乙烯基萘和二乙烯基均四甲苯(divinylidurene)。示例性的聚乙烯基基团包括二乙烯基基团、三乙烯基基团和四乙烯基基团。在一些实施例中,可使用二乙烯基苯(DVB),可包括邻二乙烯基苯、间二乙烯基苯、对二乙烯基苯和它们的混合物。示例性杂环聚烯基化合物包括二乙烯基吡啶和二乙烯基噻吩。

[0051] 在一个实施例中,可将包含能够参与固化反应的基团的固化位点单体加入可聚合组合物。固化位点单体可聚合到聚合物主链中,并有利于聚合物在存在催化剂的情况下的交联。所述能够参与固化反应的基团包括:卤素(例如 Br 或 I)以及腈基。这些固化位点单体可聚合到聚合物主链中,并在使聚合物交联(或固化)的后续处理中使用。示例性固化位点单体包括:含腈氟化烯烃;含腈氟化乙烯基醚;含溴、含氯和含碘烯烃;以及含溴、含氯和含碘乙烯基醚。通过在聚合期间与包含含氮、含溴或含碘基团的链转移剂反应,也可引入固化位点。示例性链转移剂包括:如美国专利第 6,166,157 号(Hung 等人)中所述的 $I(CF_2)_nCN$ 。也可加入链转移剂以控制所得聚合物的分子量,所述链转移剂包括(例如)四溴化碳、

醇、硫醇和它们的混合物。

[0052] 另外,可将链支化剂加入可聚合组合物中以引起聚合物的长链支化,如美国专利第 7,375,157 号(Amos 等人)中所述。

[0053] 在本发明中,可将有效量的至少一种引发剂加入可聚合组合物中以引发聚合反应。可用引发剂包括通过辐射(例如热或 UV 光)和氧化还原反应引发的引发剂。在一个实施例中,引发剂是水溶性自由基生成性引发剂。

[0054] 在光引发的辐射系统中,可用在光(例如紫外光)照时分解的化合物引发聚合。在热引发的辐射系统中,可用热分解的化合物引发聚合。示例性热分解引发剂包括偶氮化合物(例如 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN))、二硫化物和过硫酸盐。过硫酸盐可在不存在还原剂的情况下独立使用。

[0055] 在氧化还原引发剂系统中,使用氧化剂与还原剂的组合通过氧化还原反应产生自由基。适合的氧化剂包括过硫酸盐,所述过硫酸盐包括(例如)过硫酸铵(APS)、过硫酸钾(KPS)和过硫酸钠。适合的还原剂包括亚硫酸盐,例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢盐(例如亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钾)、焦亚硫酸盐和硫代硫酸盐,优选是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$;金属离子,例如铜、铁、银。另一种可使用的基于氧化还原的引发系统包括锰系统,例如衍生自过锰酸钾、 Mn^{3+} 盐(如三乙酸锰、草酸锰等)的锰系统。优选金属盐是 KMnO_4 。

[0056] 过氧化物可用于热引发系统或氧化还原引发系统中。示例性过氧化物包括:过氧化物(例如过氧化酰基、过氧化烷基、过氧化氢、过氧碳酸酯和过酸酯(例如过氧化苯甲酸叔丁酯))。

[0057] 视所选引发剂而定,基于可聚合组合物的总重量计,所用引发剂的量可为至少 0.01 重量%、0.03 重量%、0.05 重量%、0.1 重量%或甚至 0.5 重量%;至多 1 重量%、2 重量%、5 重量%或甚至 10 重量%。可在聚合反应开始时加入全部引发剂,或者可在聚合反应期间以连续的方式加入引发剂直至转化率为 70% 至 80% 为止。还可以在反应开始时加入部分引发剂,然后在聚合反应期间将剩余部分一次性或分成几部分加入。

[0058] 聚合在连续相内进行。连续相可为水或二氧化碳。

[0059] 在一个实施例中,基于可聚合组合物的总重量计,可聚合组合物包含至少 20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、75 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、98 重量%、99 重量%或甚至 100 重量%的二氧化碳。

[0060] 在一个实施例中,可聚合组合物是水溶液,基于可聚合组合物的总重量计,该水溶液包含至少 20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%、75 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%、98 重量%、99 重量%或甚至 100 重量%的水。也可将包括有机液体的溶剂加入水溶液中。示例性有机液体包括酸、醇、酮、醛、胺、酰胺、酯、二醇、醚、烃、卤化烃、单体、低聚物、润滑油、植物油(包括单甘油酯、二甘油酯和三甘油酯)、硅酮油、保湿油(例如矿物油和霍霍巴油(jojoba oil))、燃油、燃料(包括煤油、汽油、柴油燃料)、乙二醇的低聚物、烷基和芳基硝基化合物,并且可使用部分或完全氟化化合物。

[0061] 在一个实施例中,可聚合组合物可包含助剂,例如缓冲剂,且必要时可包含复合物形成剂或链转移剂,包括(例如)二烷基醚,例如二甲醚、甲基叔丁醚;含氯、含溴或含碘链转移剂;硫代醇;以及硫醇,例如巯基乙酸异辛酯、二硫化物、三甲基硅烷和叔十二烷基硫醇。

[0062] 本发明的可聚合组合物可包括可固化聚合物制剂中常用的任何佐剂。可将有机或

无机填充剂加入组合物中以改善物理特性,例如抗拉强度、密度和模量。填充剂包括:炭黑;二氧化硅;或其他矿物填充剂,例如水滑石或硫酸钡;玻璃纤维和气泡;和其组合。

[0063] 在一些实施例中,还可将增粘剂和增塑剂加入组合物中,以增加(例如,压敏粘合剂中的)聚合物组合物的粘合强度。增粘剂包括(例如)松香、松香衍生物、氢化松香衍生物、聚萘烯树脂、酚醛树脂、香豆酮-茛树脂、聚叔丁基苯乙烯和其组合。增塑剂包括(例如)烃油、烃树脂、聚萘烯、松香酯、邻苯二甲酸酯、磷酸酯、二元酸酯、脂肪酸酯、聚醚和其组合。

[0064] 其他任选添加剂包括(例如)稳定剂(例如抗氧化剂或UV和光稳定剂)、抗微生物剂、颜料(例如染料)、阻焰剂、药物、发泡剂等。此类添加剂的使用是本领域普通技术人员所熟知的。

[0065] 可聚合组合物的聚合可连续进行,其中在最佳压力和温度条件下将例如可聚合单体、连续相、无机乳化剂和任选其他缓冲剂和催化剂等连续加入搅拌反应器,同时连续移出所得乳状液或悬浮液。一种另选的技术是批式或半批式(半连续)聚合,做法是将所述各成分加到搅拌的反应器中并让它们在设定的温度下反应指定长度的时间,或者将成分装入反应器中并向反应器中加入单体以保持恒压直至形成所需的量的聚合物。可在用于气态氟化单体的乳状液聚合的标准或常规容器中进行聚合。

[0066] 聚合温度可在10℃、20℃、30℃或甚至50℃到100℃、150℃、175℃或甚至200℃的范围内。聚合压力可在1巴、2巴、3巴、4巴、5巴、8巴或甚至10巴到20巴、25巴、30巴、35巴或甚至40巴的范围内。在一个实施例中,聚合压力可大于40巴,例如在超临界连续相聚合的情况下。

[0067] 通过使本发明的可聚合组合物聚合,可获得包含聚合粒子的分散体。依所选条件和反应物而定,分散体可为悬浮聚合或乳液聚合的。

[0068] 所得聚合的组合物可如本领域已知的那样凝结并干燥。视所选单体而定,所得聚合物可为半结晶或非晶形的。

[0069] 分散体中的所得聚合粒子具有以下平均粒度:至少20nm、30nm、40nm、50nm、75nm、100nm、125nm、150nm、200nm或甚至250nm;至多60nm、100nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、500nm、1000nm、3000nm、5000nm或甚至10000nm(体积平均值)。一般来讲,聚合后,粒子将是球形的,但杆形粒子也可存在和/或可与球形粒子混合存在。分散体的粒度可通过本领域已知的方法测定,包括(例如)非弹性光散射(例如使用Malvern 100HAS Zetasizer),例如根据DIN ISO 13321 1996(E)。

[0070] 在本发明中,无机纳米粒子与聚合粒子可逆地缔合(换句话说,它们并非共价结合)。因此,在一个实施例中,可从聚合粒子上移除无机纳米粒子。

[0071] 所得聚合物分散体可被用于通常使用分散体或聚合物分散体的任何应用中。聚合物粒子可藉本领域已知的方法(例如干燥等)回收,并进一步处理(例如固化非晶形聚合物粒子)以形成制品。

[0072] 在一个实施例中,本发明的所得聚合物可经涂布(例如通过本领域已知的各种常规涂布技术中的任一种,例如辊涂、喷涂、刮涂、挤出、模具涂布等),形成片材或膜(例如可印刷膜),或模制成部件(例如软管、o形环或垫圈)。

[0073] 在一个实施例中,本发明的所得聚合物可用作涂层、膜、部件、粘合剂或压敏粘合剂。

[0074] 在一个实施例中,本发明的所得聚合物可与其他材料共混。举例来说,所得聚合物(例如聚氯乙烯树脂)可与另一聚合物(例如丙烯酸酯溶液聚合物)共混以便产生共混物,所述共混物然后可被进一步处理成制品,例如涂层、膜或片材,或模制品。

[0075] 实例

[0076] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提及的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非特别指出,在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0077] 在实例中使用以下这些缩写:nm= 纳米;soln.= 溶液;g= 克;mL= 毫升;mg= 毫克;以及 L= 升。

[0078] 方法

[0079] MFI:熔体流动指数(MFI),记录为 g/10 分钟,是根据 ASTM D-1238 在 5.0kg 的承重下进行测量的。除非另外指明,否则应使用 265°C 的温度并且使用直径为 2.1mm 和长度为 8.0mm 的标准挤出口模。

[0080] 熔点:根据 ASTM 4591,使用 Perkin-Elmer DSC 7.0 (PerkinElmer, Wellesley, MA),在氮气流和 10°C /min 的加热速率下测定氟树脂的熔融峰。所表明的熔点与熔融峰最大值相对应。

[0081] 粒度:除非另作说明,否则根据 ISO/DIS 13321,利用 Malvern Zeta- 粒度仪(Zetasizer) 1000HSA (马萨诸塞州索思伯勒的马尔文仪器公司(Malvern Instruments Inc., Southborough, MA)),借助于动态光散射进行乳胶粒度测定。所记录的平均粒度为 Z 均粒度。测量之前,将由聚合反应产生的聚合物乳胶用 0.001mol/L KCl 溶液稀释,在所有情况下测量温度均为 20°C。

[0082] 材料

[0083] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可从例如威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WI)购得,或为本领域的技术人员已知的。

[0084] 纳米粒子 1

[0085] 用甲氧基化乙二醇对二氧化硅纳米粒子(5nm 粒度以及 16.19% 固体,以商品名称“NALCO 2326”从伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL)获得)如下进行表面改性:

[0086] 合成 2- 甲氧基乙醇三甲氧基硅烷偶联剂:将 75g 2- 甲氧基乙醇(从马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)获得)、246.2g 异氰酸酯基三甲氧基硅烷(从宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司获得)和 4 滴二丁基二月桂基锡(dibutyl dilauryl tin)掺混,并搅拌过夜。产物如下用于纳米粒子的表面改性。

[0087] 在装备有回流冷凝器和机械搅拌器的 2L 三颈圆底烧瓶中,将 1000g 二氧化硅纳米粒子、91.65g 2- 甲氧基乙醇三甲氧基硅烷偶联剂和 300g 甲醇(从宾夕法尼亚州韦斯特切的 VWR 公司(VWR, Westchester, PA)获得)掺混。反应在搅拌下在 80°C 下过夜。加入 400g 水。通过旋转蒸发仪移除甲醇。所得溶液含有 15.24 重量% 固体,且在未进一步纯化的情况下使用。

[0088] 纳米粒子 2

[0089] 从伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL) 获得 NALCO 2326 二氧化硅纳米粒子(5nm 粒度, 16.16% 固体)。

[0090] 纳米粒子 3

[0091] 对 NALCO 2326 二氧化硅纳米粒子(5nm 粒度以及 16.19% 固体) 如下进行表面改性：

[0092] 在装备有回流冷凝器和机械搅拌器的 1L 三颈圆底烧瓶中, 将 500g 二氧化硅纳米粒子与 145.6g N-三甲基硅烷基丙基乙二胺、三乙酸三钠盐(45% 固体于水中, 从宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司获得) 掺混。反应混合物在 80℃ 下搅拌过夜。所得溶液含 21.47% 固体, 且在未进一步纯化的情况下使用。

[0093] 从 Sorenson, W. R. 等人 Preparative Methods of Polymer Chemistry(高分子化学的制备方法), 第 3 版, 约翰威利父子公司(John Wiley and Sons, Inc.) 纽约, 2001 第 250 页 & 和第 273 页改编用于使非氟化聚合物聚合的一般反应方法。

[0094] 比较例 A

[0095] 使用有机乳化剂的苯乙烯悬浮聚合: 将水(125g)、正十二烷基硫酸钠(0.025g, 马里兰州盖瑟斯堡的贝塞斯达研究实验室(Bethesda Research Lab, Gaithersburg, MD))、聚丙烯酸钠(0.375g, 25.25% 水溶液, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司获得)、硫酸钠(1.25g, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司获得)、苯乙烯(37.5g, 从马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司获得)、硬脂酸(0.375g, 从新泽西州吉比斯镇的 EMD 化学公司(EMD Chemicals, Gibbstown, NJ) 获得)、过氧化苯甲酰(0.175g, 威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司) 和羟丙基甲基纤维素(1.66g, 以商品名称“METHOCEL J5M S”销售, 从密歇根州米德兰的陶氏化学公司获得) 均加入装备有顶置式搅拌器、N₂ 入口和冷凝器的 500mL 三颈烧瓶中。然后, 溶液在搅拌下用氮气脱气 1 小时, 随后将其放入油浴并在 80℃ 下搅拌过夜。

[0096] 实例 1

[0097] 使用无机乳化剂的苯乙烯的悬浮聚合作用: 将水(125g)、纳米粒子 1(0.219g 的 11.4% 溶液)、聚丙烯酸钠(1.49g 的 25.25% 水溶液)、硫酸钠(1.25g)、苯乙烯(37.5g)、过氧化苯甲酰(0.175g) 和羟丙基甲基纤维素(1.66g) 均加入装备有顶置式搅拌器、N₂ 入口和冷凝器的 500mL 三颈烧瓶中。然后, 溶液在搅拌下用氮气脱气 1 小时, 随后将其放入油浴并在 80℃ 下搅拌过夜。在这种情况下, 与比较例 A 对照, 在目测时未观察到产物有何显著变化。

[0098] 比较例 B

[0099] 使用有机乳化剂的苯乙烯乳液聚合: 将水(100g)、磷酸氢二钠(0.05g, 俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司(MP Biomedicals, Aurora, OH))、正十二烷基硫酸钠(1.0g, 马里兰州盖瑟斯堡的贝塞斯达研究实验室) 和过硫酸钾(0.05g) 加入褐色反应瓶(±250mL 窄颈瓶) 中, 并使氮气鼓泡通过水直到一切均已溶解为止。然后加入苯乙烯(50g), 使混合物脱气, 且盖好瓶子并用聚四氟乙烯(PTFE) 胶带(thread tape) 和绝缘胶带进行密封。然后, 将瓶子放入 70℃ 烘箱中。反应在约每 10 分钟振荡的情况下在 70℃ 下持续 2 小时。然后, 在持续振荡的情况下, 使温度提升到 95℃ 后保持 2 小时。

[0100] 比较例 C

[0101] 不使用任何乳化剂的苯乙烯乳液聚合: 将水(100g)、磷酸氢二钠(0.05g, 俄亥俄

州奥罗拉的 MP 生物医药公司)和过硫酸钾(0.05g,威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司(Aldrich, Milwaukee, WI))加入褐色反应瓶(±250mL 狭颈瓶)中,并使氮气鼓泡通过水直到一切均已溶解为止。然后加入苯乙烯(50g,威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司),使混合物脱气,且盖好瓶子并用 PTFE 胶带和绝缘胶带进行密封。然后,将瓶子放入 70℃烘箱中。反应在约每 10 分钟振荡一次的情况下在 70℃下持续 2 小时。然后,在连续振荡的情况下,使温度提升到 95℃后保持 2 小时。当(把反应物)倾入甲醇时,对一些线型聚合物只可得到乳状双相溶液,而不能辨认出聚合粒子来。

[0102] 实例 2

[0103] 使用无机乳化剂的苯乙烯乳液聚合:将水(100g)、磷酸氢二钠(0.05g,俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司)、纳米粒子 1 (8.77g 的 11.4% 溶液)和过硫酸钾(0.05g)加入褐色反应瓶(±250mL 狭颈瓶)中,并使氮气鼓泡通过水直到一切均已溶解为止。然后加入苯乙烯(50g),使混合物脱气,且盖好瓶子并用 PTFE 胶带和绝缘胶带进行密封。然后,将瓶子放入 70℃烘箱中。反应在约每 10 分钟振荡一次的情况下在 70℃下持续 2 小时。然后,在连续振荡的情况下,使温度提升到 95℃后保持 2 小时。在这种情况下,与比较例 B 相比,在目测时未观察到产物有显著变化。

[0104] 实例 3

[0105] 使用无机乳化剂的苯乙烯乳液聚合:将水(100g)、磷酸氢二钠(0.05g,俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司)、纳米粒子 2 (5.83g 的 17.15% 溶液)和过硫酸钾(0.05g,威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司)加入褐色反应瓶(±250mL 狭颈瓶)中,并使氮气鼓泡通过水直到一切均已溶解为止。然后加入苯乙烯(50g),使混合物脱气,且盖好瓶子并用 PTFE 胶带和绝缘胶带进行密封。然后,将瓶子放入 70℃烘箱中。反应在约每 10 分钟振荡一次的情况下在 70℃下持续 2 小时。然后,在连续振荡的情况下,使温度提升到 95℃后保持 2 小时。在这种情况下,与比较例 B 相比,在目测时未观察到产物有何显著变化。

[0106] 比较例 D

[0107] 使用有机乳化剂的甲基丙烯酸甲酯的聚合:所用装置是 500mL 树脂锅,其已装备有:顶置式搅拌器;冷凝器,其具有橡胶隔膜和针,用作氮气出口,而小型接头上的橡胶隔膜与所带的针头用作氮气入口;以及 J-KEM 温度控制器,用于读取内部温度。

[0108] 将甲基丙烯酸甲酯(500g,马萨诸塞州沃德山的阿法公司(Alfa, Wardhill, MA))、聚(丙烯酸)水溶液(10g 的 5% 溶液,威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司)、磷酸氢二钠(5.0g,俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司)、水(100mL)和 AIBN (0.624g,威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司)一起加入所述装置中并搅拌,同时用氮气使溶液脱气 25 分钟。然后,开启油浴并设置到 105℃,以便使反应混合物回流(回流从 81.4℃开始)。当温度保持恒定 1 小时或更长时间(84.0℃)时,停止反应。

[0109] 实例 4

[0110] 使用表面改性的无机乳化剂的甲基丙烯酸甲酯的聚合:所用装置是 500mL 树脂锅,其已装备有:顶置式搅拌器;冷凝器,其具有橡胶隔膜和针,用作氮气出口,而在小型接头上的橡胶隔膜与所带的针头用作氮气入口;以及 J-KEM 温度控制器,其用于读取内部温度。

[0111] 将甲基丙烯酸甲酯(500g,马萨诸塞州沃德山的阿法公司)、纳米粒子 1 (4.39g 的

11.4% 溶液)、磷酸氢二钠(5.0g, 俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司)、水(100mL) 和 AIBN (0.624g, 威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司) 一起加入所述装置中并搅拌, 同时用氮气使溶液脱气 25 分钟。

[0112] 然后, 开启油浴并设置到 105℃, 以便使反应混合物回流(回流从 81.4℃ 开始)。当温度保持恒定 1 小时或更长时间(83.8℃) 时, 停止反应。在这种情况下, 与比较例 D 相比, 在目测时未观察到产物有何显著变化。

[0113] 实例 5

[0114] 使用无机乳化剂的甲基丙烯酸甲酯的聚合: 所用装置是 500mL 树脂锅, 其已装备有: 顶置式搅拌器; 冷凝器, 其具有橡胶隔膜和针, 用作氮气出口, 而小型接头上的橡胶隔膜与所带的针头用作氮气入口; 以及 J-KEM 温度控制器, 其用于读取内部温度。

[0115] 将甲基丙烯酸甲酯(500g, 马萨诸塞州沃德山的阿法公司)、纳米粒子 2 (2.85g 的 17.5% 溶液)、磷酸氢二钠(5.0g, 俄亥俄州奥罗拉的 MP 生物医药公司)、水(100mL) 和 AIBN (0.624g, 威斯康星州密尔沃基的奥德里奇公司) 一起加入所述装置中并搅拌, 同时用氮气使溶液脱气 25 分钟。

[0116] 然后, 开启油浴并设置到 105℃, 以便使反应混合物回流(回流从 81.4℃ 开始)。当温度保持恒定 1 小时或更长时间(控制为 73.6℃) 时, 停止反应。这个聚合反应中的粒度明显小于比较例 D。

[0117] 实例 6

[0118] 使用无机乳化剂的乳液聚合: 通过使 360g 去离子水、17.6g 丙烯酸、27.8g 纳米粒子 2 (27.8g) 和磷酸氢二钠单水合物(7.0g) 掺混来制备水相。在另一广口瓶中制备单体相, 所述单体相由丙烯酸异辛酯(405g, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得)、苯乙烯(4.4g)、甲基丙烯酸甲酯(13.2g) 和四溴化碳(0.184g, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得) 构成, 并将这两个相倒入 2L 烧瓶中。向烧瓶中加入十二烷基苯磺酸钠固体(4.4g)。将溶液加热到 33℃ 并用氮气在 400rpm 搅拌速率下脱气。向烧瓶中加入硫酸亚铁(2.6mg, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得)、过硫酸钾(882mg, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得) 和焦亚硫酸氢钠(220mg, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得)。在 75 分钟内使温度逐渐步增加(约 5℃) 到 60℃。反应产生放热, 达到 85℃ 的峰值温度, 随后使其在 80℃ 下固化 1 小时。冷却并排空混合物, 得到 55.5% 固体的乳状液粘合剂。用粒度分析仪(以商品名称“COULTER N4M”销售, 从加利福尼亚州布雷亚的贝克曼库尔特公司(Beckman Coulter, Inc., Brea, CA) 获得) 测量粒度, 得到 1000nm 的平均直径。

[0119] 实例 7

[0120] 使用无机乳化剂的悬浮聚合: 向 2L 烧瓶中加入去离子水(691g)、乙酸乙烯酯(259g, 从威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司购得)、磷酸氢二钠单水合物(2.98g) 和纳米粒子 2 (16.39g)。以 350rpm 搅拌混合物, 并加入 VAZO 52 (2.59g, 从特拉华州维明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington DE) 购得)。将内含物搅拌 30 分钟, 然后加热到 40℃, 同时用氮气吹扫。在 40℃ 下历经 90 分钟后, 使温度提高到 50℃ 并保持 3.5 小时。在布氏漏斗中过滤烧瓶的内含物并用去离子水洗涤, 得到直径在 70 微米到 250 微米范围内的乙酸乙烯酯微珠。

[0121] 实例 8

[0122] 使用表面改性的无机乳化剂的氟化三元共聚物的聚合 : 用 29 升去离子水充入体积为 50 升的不锈钢反应器, 所述不锈钢反应器装备有在 240rpm 下运行的搅拌器。向水中加入 2.0g 纳米粒子 1、0.0365gCuSO₄*5H₂O 在 7.5g NH₄OH (25%) 中的溶液及 200g NaOH (10%)。使体系脱气后, 将反应器加热到 70℃, 并引入乙烷以达到 0.47 巴, 随后引入另外的 2 巴 TFE (四氟乙烯)、另外的 6.4 巴 HFP (六氟丙烯) 和 5.2 巴 VDF (偏二氟乙烯)。通过加入溶解于 200ml 去离子水中的 36.0g 聚合引发剂过硫酸铵 (APS) 和溶解于 100ml 去离子水中的 6.0gNa₂S₂O₅ 来开始聚合反应。通过以 1:0.455:0.855 的比率馈入 TFE 和额外的 HFP 和 VDF 而使压力保持恒定。达到总量 3.5kg 的 TFE 后, 藉结束单体馈入以及使反应器排气而使聚合停止。排放具有 21.9% 固体含量的分散体。所得聚合物具有下列特征 : 粒度 =364nm ; 熔点 =107℃ ; 以及 MFI (265℃ /5kg/2,095mm) =6.7 克 /10 分钟。

[0123] 实例 9

[0124] 使用表面改性的无机乳化剂的氟化三元共聚物的聚合 : 将 29 升去离子水充入体积为 50 升的不锈钢反应器, 所述不锈钢反应器装备有在 240rpm 下运行的搅拌器。向水中加入 2.0g 纳米粒子 3、0.0365gCuSO₄*5H₂O 在 7.5g NH₄OH (25%) 中的溶液和 200g NaOH (10%)。使系统脱气后, 将反应器加热到 70℃, 并引入乙烷以达到 0.47 巴, 随后引入另外的 2 巴 TFE、另外的 6.4 巴 HFP 和 5.2 巴 VDF。藉加入溶解于 200ml 去离子水中的 36.0g 聚合引发剂过硫酸铵和溶解于 100ml 去离子水中的 6.0g Na₂S₂O₅ 来开始聚合反应。通过以 1:0.455:0.855 的比率馈入 TFE 和另外的 HFP 和 VDF 而使压力保持恒定。达到总量 3.5kg 的 TFE 后, 藉结束单体馈入以及使反应器排气而使聚合停止。排放具有 21.7% 固体含量的分散体。所得聚合物具有下列特征 : 粒度 =260nm ; 熔点 =106℃ ; 以及 MFI (265℃ /5kg/2,095mm) =2.8 克 /10 分钟。

[0125] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 本领域的技术人员将显而易见本发明的可预知的修改和更改。本发明不应受限于本专利申请中为了进行示意性的说明而示出的实施例。