

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510004330.9

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100519631C

[22] 申请日 2005.1.14

[21] 申请号 200510004330.9

[30] 优先权

[32] 2004.1.14 [33] IT [31] MI2004A000031

[73] 专利权人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 M·马尔瓦西 V·卡佩里欧奇科

[56] 参考文献

CN1753941 A 2006.3.29

US2003220442 A1 2003.11.27

CN1329622 A 2002.1.2

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

制备含氟聚合物分散体的方法

[57] 摘要

基本上除去氟化阴离子表面活性剂的方法，其包括以下步骤：a) 在含氟聚合物分散体中加入非离子表面活性剂，其量相对于含氟聚合物重量为 1.5% - 25% 重量；b) 在所述分散体中加入盐，在使用条件下该盐可溶于水并且不在所述分散体中产生沉淀；c) 使所述分散体与碱性阴离子交换剂接触；d) 将分散体与碱性阴离子交换剂分离；在步骤 d) 之前，所述分散体可以在 180 微米网上和随后在 10 微米网上滤过。

1. 将氟化阴离子表面活性剂含量减少至相对于含氟聚合物重量来说低于100ppm的方法，其包括以下步骤：

a) 在包含选自以下的聚合物的含氟聚合物的含水分散体中：

-四氟乙烯均聚物；

-基于三氟氯乙烯的均聚物和共聚物；

-偏二氟乙烯/六氟丙烯含氟弹性体，其包含四氟乙烯和/或乙烯基醚，该乙烯基醚选自全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷氧基烷基乙烯基醚；任选地含有氢化的烯烃；

-四氟乙烯和/或偏二氟乙烯无定形和/或结晶含氟聚合物，其含有具有5-7个原子的间二氧杂环戊烯环；

-四氟乙烯与具有至少一个乙烯类型的不饱和基团的共聚单体的共聚物，所述共聚物包含氢化和/或氟化的共聚单体，该共聚单体的量低于3%重量；

加入非离子表面活性剂，其量相对于含氟聚合物重量在1.5%-25%重量范围内；

b) 在所述分散体中加入盐，在使用条件下该盐可溶于水并且不在所述分散体中产生沉淀，该盐的加入量相对于分散体重量为从50ppm到1重量%；

c) 使所述分散体与碱性阴离子交换剂接触；

d) 将分散体与碱性阴离子交换剂分离；

在步骤d)之前，所述分散体按照以下试验在180微米网上过滤，并且随后在10微米网上过滤：

-将在用阴离子交换剂处理之后获得的分散体的250毫升的等分试样，转移到在底部装备有圆形截面过滤器的圆筒形容器中，该过滤器具有3厘米的直径和180微米网目；测定过滤所述分散体体积与所述树脂所需要的时间；

-过滤后将分散体转移到在底部装备有圆形截面过滤器的圆筒形容器中，该过滤器具有3厘米的直径和10微米网目；测定全部分散体通过过滤器所需要的时间；

使所述体积的分散体通过180微米网目过滤器所需要的时间少于10秒；

使所述体积的分散体通过10微米网目过滤器所需要的时间少于90秒；其中使用的含氟聚合物分散体具有20%重量到75%重量的固体产品浓度。

2. 权利要求1的方法，其中基于三氟氯乙烯的均聚物和共聚物为聚三氟氯乙烯和乙烯/三氟氯乙烯共聚物。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述烯烃选自乙烯或者丙烯。

4. 权利要求1或2的方法，其中所述间二氧杂环戊烯环通过与（全）氟代间二氧杂环戊烯类或者与通过环化给出间二氧杂环戊烯环的二烯单体共聚合来制备。

5. 权利要求1或2的方法，其中所述共聚单体的量低于1%重量。

6. 权利要求1或2的方法，其中所述加入非离子表面活性剂的量相对于含氟聚合物重量在2%-10%重量范围内。

7. 权利要求1或2的方法，其中使所述体积的分散体通过180微米网目过滤器所需要的时间少于5秒。

8. 权利要求1或2的方法，其中步骤b)中使用的盐是碱金属盐，其量相对于分散体重量为从100ppm到1,000ppm。

9. 权利要求8的方法，其中步骤b)中使用的盐是钾盐或者钠盐。

10. 权利要求1或2的方法，其中步骤c)通过连续或者间歇过程来实施。

11. 权利要求10的方法，其中步骤c)通过间歇过程来实施。

12. 权利要求1的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度高于65%重量，并且包含平均直径为180纳米到400纳米的粒子。

13. 权利要求1的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度高于50%重量，并且包含平均直径大于70纳米、最高100纳米的粒子。

14. 权利要求1的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度大于40%重量，并且包含平均直径为30纳米、最高70纳米的粒子。

15. 权利要求1的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度高于30%重量，并且包含具有10纳米到30纳米的平均直径的粒子。

16. 权利要求12的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度高于65%重量，并且包含平均直径为200纳米到300纳米的粒子。

17. 权利要求16的方法，其中使用的含氟聚合物分散体具有以下特征：

浓度高于65%重量，并且包含平均直径为220纳米到280纳米的粒子。

18. 权利要求1或2的方法，其中使用的含氟聚合物分散体，具有180纳米到400纳米的平均粒径；或者平均粒径在10纳米和100纳米之间的含氟聚合物分散体。

19. 权利要求18的方法，其中使用的含氟聚合物分散体为聚四氟乙烯或者四氟乙烯共聚物。

20. 权利要求18的方法，其中使用的含氟聚合物分散体，具有200到300纳米的平均粒径。

21. 权利要求20的方法，其中使用的含氟聚合物分散体，具有220纳米到280纳米的平均粒径。

22. 权利要求18的方法，其中的含氟聚合物分散体平均粒径在20纳米和80纳米之间。

23. 权利要求22的方法，其中的含氟聚合物分散体平均粒径在30纳米到70纳米之间。

24. 权利要求1或2的方法，其中在步骤a)中使用的非离子表面活性剂是聚乙氧基化醇和聚乙氧基化烷基酚，其任选地包含一个或多个环氧丙烷单元。

25. 权利要求24的方法，其中所述表面活性剂选自以下：

$t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{9-10}\text{OH}$;

$\text{sec-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{10,1}\text{OH}$;

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{10}\text{-OH}$;

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$;

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OH}$.

26. 权利要求1或2的方法, 其中凝固物的量相对于含氟聚合物重量低于0.1%重量。

27. 权利要求26的方法, 其中凝固物的量相对于含氟聚合物重量低于0.01%重量。

28. 权利要求27的方法, 其中凝固物的量相对于含氟聚合物重量低于0.005%重量。

29. 含氟聚合物的含水分散体, 其包括权利要求1-28的含量相对于含氟聚合物重量来说低于100ppm的阴离子氟化表面活性剂, 所述含水分散体比电导率在25℃的温度下测定大于100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

30. 权利要求29的含水分散体, 其中所述含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物或者四氟乙烯与具有至少一个乙烯型不饱和基团的共聚单体的共聚物, 所述共聚物包含氢化和/或氟化共聚单体, 该共聚单体的量低于3%重量。

31. 权利要求30的含水分散体, 其中所述共聚单体的量低于1%重量。

32. 权利要求29的含水分散体, 其氟化表面活性剂的含量低于100ppm。

33. 权利要求32的含水分散体, 其氟化表面活性剂的含量低于50ppm。

34. 权利要求33的含水分散体, 其氟化表面活性剂的含量低于5ppm。

35. 权利要求29或30的含水分散体, 其中该含水分散体的比电导率在25℃的温度下测定大于300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

制备含氟聚合物分散体的方法

技术领域

本发明涉及制备基本上没有氟化表面活性剂、特别是氟化离子型表面活性剂的含氟聚合物含水分散体的方法。

更具体地，本发明涉及制备基本上没有酸或者盐形式的全氟辛酸盐的含氟聚合物的含水分散体的方法。

背景技术

基本上没有氟化表面活性剂的含氟聚合物的含水分散体是指氟化表面活性剂含量相对于含氟聚合物重量低于100ppm，尤其是低于50ppm，更特别地低于5ppm。

在现有技术中众所周知，生产氟化聚合物有两种不同的聚合过程：悬浮聚合和乳液聚合。在悬浮聚合中，制备了具有毫米级尺寸的聚合物颗粒。在乳液聚合中，制备了胶体的含水分散体，其粒径为若干纳米，通常10纳米，到数百纳米，从100纳米到400纳米。含氟聚合物的乳液聚合方法使用温和的搅拌并且在表面活性剂存在下进行，所述表面活性剂不充当链转移剂，以防止产生低分子量含氟聚合物和导致差的机械性能。所述表面活性剂被称为非调聚表面活性剂，参见例如USP2,559,752。全氟链烷酸盐，尤其是全氟辛酸的铵盐和/或碱金属盐，以下简称PF0A，在工业上被经常使用。其它（全）氟化阴离子表面活性剂也被使用，参考例如USP3,271,341、USP4,380,618、USP4,864,006、USP5,789,508。在乳液聚合中，PF0A是工业上使用最多的表面活性剂，因为它不是调聚剂，因此允许制备具有高分子量的氟化聚合物的分散体，并且它允许制备在长时间内稳定的分散体。还已知，在含氟聚合物分散体作为涂料或者在玻璃纤维浸渍中的应用中，所述氟化表面活性剂可能进入环境，例如随着洗涤废水，或者在干燥和/或烧结步骤期间分散到大气中。然而，所述表面活性剂的某些已经被分类为对环境有害的物质，并且其特征是从人体中生物消除的速率低。例如，PF0A似乎是尤其对环境有害的表面活性剂，并且在人体内具有长的停留时间。因此，使用者要求含氟聚合物分散体基本上不含氟化阴离子表面活性剂，尤其是PF0A。

含氟聚合物分散体是从乳液聚合方法获得的，其中氟化聚合物浓度相对于100重量份的分散体为20%-35%重量。

从聚合过程获得的含氟聚合物分散体可以进行后处理，以制备浓缩的含氟聚合物分散体，甚至高达75%w/w的含氟聚合物分散体。浓缩过程可以例如通过倾析方法来进行，例如在USP3,037,953、USP3,704,272和USP3,301,807中描述的。含氟聚合物分散体的另一种浓缩过程是所谓的超滤法，例如在USP4,369,266和USP6,136,893中描述的。在USP4,369,266中描述了超滤法的变体，能够制备基本上不含氟化阴离子表面活性剂例如PFOA的含氟聚合物的含水分散体。该方法是基于含氟聚合物分散体的渗析，并且渗透物通过使用阴离子交换树脂来净化，以除去PFOA。该方法可以在工业上实施。缺点是，渗析过程是缓慢的，尤其是对于制备具有很低的PFOA含量（相对于聚合物重量低于10ppm）的含氟聚合物分散体更是这样。还已知的是通过将稳定化的分散体与阴离子交换树脂直接接触来制备基本上不含PFOA的聚合物分散体的方法。参考例如USP3,536,643、EP1,155,055、W003/051988、USP2003/0220442。

如EP1,155,055和W003/051988中所描述的，所述方法的缺点是，其在已经浓缩的分散体（固体含量高达70%）上实施是困难的。在上述专利中，没有报告任何这样的纯化实施例，它们从具有高于52.5%重量的固体含量的PTFE分散体除去氟化阴离子表面活性剂。申请人进行的试验（参考对比实施例）显示，现有技术的方法在高含氟聚合物浓度下在工业上不是可行的，达不到可接受的生产率。

在专利申请DE10018853中描述了通过将pH被调节到1到3的分散体蒸馏制备基本上无PFOA的分散体的方法。所述方法的缺点是包括强烈的分散体去稳定作用和高形成凝固物的概率。此外，还存在这样的缺点，即大量泡沫的形成使工业过程的实施产生问题。

通过乳液或者微乳液聚合过程制备的含氟聚合物分散体通常具有以下特性：

- 粒径为10纳米到400纳米，优选20纳米到300纳米；
- 含氟聚合物浓度为10%到45%重量，优选20%到35%；
- 氟化阴离子表面活性剂的量相对于聚合物重量在800ppm-200,000ppm范围内，优选1,200ppm-6,000ppm。

从工业角度讲,通过乳液聚合方法制备的聚四氟乙烯(PTFE)分散体通常具有的平均粒径为180纳米到400纳米、优选200纳米到300纳米;更优选220纳米到280纳米。氟化阴离子表面活性剂的量相对于聚合物重量为大约2,500ppm到大约5,000ppm、优选3,000ppm到4,000ppm。制备具有10纳米-100纳米、优选20纳米-80纳米、更优选30纳米-70纳米的直径的聚四氟乙烯(PTFE)分散体的方法,例如借助于微乳液聚合,在现有技术中是已知的。参考例如USP6,297,334。所述分散体通常包含的氟化阴离子表面活性剂的量相对于聚合物重量为大约800ppm到大约200,000ppm、优选1,200ppm到40,000ppm。

为了在工业应用中使用,所述分散体例如通过在非离子表面活性剂存在下进行加热或者通过超滤作用被浓缩,达到最高75%含氟聚合物的固体含量,参考上述参考文献。

申请人已经发现,通过以连续方式和不连续方式,使用借助于稳定化的分散体与阴离子交换树脂直接接触来制备基本上不含PFOA的聚合物分散体的方法,如USP3,536,643、EP1,155,055、W003/051988中所描述的,存在以下缺点:

-对于通过乳液聚合方法制备的分散体,其具有220纳米及280纳米之间的粒子直径,当分散体中含氟聚合物含量高时,例如大约65%重量或者更高,该方法在工业上是不可行的,不具有可接受的生产率,因为分散体要求很长的过滤时间(参考以下定义的过滤试验),并且当该方法连续地进行时,将发生塔的堵塞;

-在通过微乳液聚合过程制备的分散体中,其中含氟聚合物粒径为10纳米到100纳米,现有技术方法在低浓度下已经是技术上不可行的,因为具有上述困难。在粒子平均直径为20纳米的情况下,这发生在例如分散体中的固体含量约为30%重量的时候,在粒子平均直径为50纳米的情况下,这发生在分散体中的固体含量约为40%重量的时候,在粒子的平均直径为80纳米的情况下,这发生在分散体中的固体含量约为50%重量的时候,参考实施例。

发明内容

因此需要一种能够借助于离子交换树脂实施的方法,其适用于具有高固体含量的含氟聚合物分散体,与要被处理的分散体中含氟聚合物浓度无关地具有高的容积产率,尤其是适用于具有以下特征的分散

体:

-浓度高于65%重量, 并且包含平均直径为180纳米到400纳米、优选200纳米到300纳米; 更优选220纳米到280纳米的粒子;

-浓度高于50%重量, 并且包含具有高于70纳米直至100纳米的平均直径的粒子;

-浓度高于40%重量, 并且包含具有高于30纳米直至70纳米的平均直径的粒子;

-浓度高于30%重量, 并且包含具有10纳米到30纳米的平均直径的粒子;

所述方法能够给出具有以下性能的含氟聚合物分散体:

-基本上无氟化阴离子表面活性剂;

-可以以连续或者间歇方式, 以高容积产率在工业上制备;

-可在非常短的时间内, 在180微米网上滤过, 然后在10微米网上滤过(参考下文);

-优选地, 在10微米网上没有凝固物。

申请人已经发现了解决上述技术问题方法。

本发明的目的是基本上除去氟化阴离子表面活性剂的方法, 其包括以下步骤:

a) 以相对于含氟聚合物重量为1.5%-25%重量、优选2%-10%重量的量在含氟聚合物分散体中加入非离子表面活性剂;

b) 在所述分散体中加入盐, 在使用条件下该盐可溶于水并且不在所述分散体中产生沉淀;

c) 使所述分散体与碱性阴离子交换剂接触;

d) 将分散体与碱性阴离子交换剂分离;

在步骤d)之前, 所述分散体可以在180微米网上和随后在10微米网上滤过。

所述分散体通过两种过滤器的可滤性使用以下试验来验证:

-将在用阴离子交换剂处理之后获得的分散体的大约250毫升的等分试样, 转移到在底部装备有圆形截面过滤器的圆筒形容器中, 该过滤器具有3厘米的直径和180微米网目; 测定过滤所述分散体体积与所述树脂所需要的时间;

-过滤后将分散体转移到在底部装备有圆形截面过滤器的圆筒形

容器中，该过滤器具有3厘米的直径和10微米网目；测定全部分散体通过过滤器所需要的时间。

当同时满足以下条件时，认为分散体通过所述试验：

-使所述体积的分散体通过180微米网目过滤器所需要的时间少于10秒、优选少于5秒；

-使所述体积的分散体通过10微米网目过滤器所需要的时间少于90秒。

申请人已经发现，按照本发明方法实施的工业生产方法具有很高的产率。例如，如果所述方法在包含阴离子树脂的塔上实施，并且所述塔在底部具有由180微米网形成的过滤器，非常重要的是，含氟聚合物分散体离开塔所用的时间，分散体与阴离子树脂的接触时间，是相等的。申请人已经令人惊奇地和出人意料地发现，本发明方法处理的分散体的体积产率与被处理的分散体中的含氟聚合物浓度无关。从工业角度讲，该事实显示重要的优势，因为对于具有例如20%w/w和70%w/w的含氟聚合物浓度的分散体，工业生产方法在相同的操作条件下运行。在现有技术的离子交换方法的情况下，在例如20%w/w的浓度下，体积产率（处理的体积）显著地高于浓度为70%w/w的分散体的体积产率。在后一种情况下，现有技术方法的体积产率实际上是基本上无价值的。

本发明方法步骤b)中使用的盐优选是碱金属盐。尤其是使用钾盐或者钠盐。盐的量相对于分散体重量为50ppm到1%重量、优选100ppm到1,000ppm。

在步骤b)中，还可以使用铵盐；在这种情况下，必须使用较高的盐量，从300ppm、优选500ppm、更优选700ppm到1%重量。

步骤a)中使用的含氟聚合物分散体来自乳液或者微乳液聚合过程。含氟聚合物浓度为10%到45%重量、优选20%到35%。

在来自聚合过程的含氟聚合物分散体中存在的盐的量通常少于50ppm，不考虑在工业上被用来制备PTFE均聚物或者其共聚物的全氟辛酸铵。通常所述盐量来源于聚合反应中使用的引发剂。

当本发明方法中使用的含氟聚合物分散体来源于利用超滤作用的浓缩过程时，上述盐的浓度少于50ppm。当本发明方法中使用的含氟聚合物分散体来源于利用浊化（clouding）的浓缩过程时，最终盐浓

度通常约为200ppm，在工业上使用的盐是铵盐。加入的最大盐量必须是这样的量，其不牺牲分散体稳定性，即不引起分散体絮凝。

步骤c)可以通过连续或者间歇过程实施，优选通过间歇过程实施。例如，步骤c)可以通过添加阴离子交换剂来实施，其中形成具有大约300-400微米尺寸的颗粒。加入的量相对于分散体重量通常为大约1%到10%重量。在这种情况下，本发明方法在装备有搅拌的储罐中进行，在短的时间内，通常大约2到24小时，使全氟辛酸盐大幅度减少。通常这类方法以间歇的方式进行。

本发明方法的另一个类型的实施方案是使含氟聚合物分散体通过用步骤c)的离子交换树脂充填的塔。通常含氟聚合物分散体与离子交换树脂的接触时间为大约一个小时。这类实施方案优选以连续方式进行。

在步骤c)之后，分散体必须能够在上述时间中在180微米网和随后在10微米网上可过滤，以具有高生产率。优选，在该步骤中，在10微米网上实质上没有凝固物。这显示出优点，因为在本发明方法中没有含氟聚合物损失。

将分散体与碱性阴离子交换剂分离的步骤d)使用众所周知的将固体与液体分离的技术进行。可以提到倾析/浮选或者过滤技术。通常过滤在180微米网上进行。如果所述方法为间歇方式，步骤d)优选通过过滤进行。

本发明的方法通常能够在5℃到45℃的温度下实施。

本发明方法中使用的含氟聚合物分散体通常具有2到4的酸性pH。浓缩的含氟聚合物分散体通常具有2到4的pH。根据需要，还可以使用例如通过加入氨而具有碱性pH、例如7到9的pH的分散体。应当注意，加入碱使pH变为7-9，通常是不必要的，因为使用本发明方法，同样从pH2-4开始，最终pH高于7。

申请人已经令人惊奇地和出人意料地发现，如果不进行步骤b) (加入盐)，则当含氟聚合物分散体具有高固体含量、通常大约65%重量或者更高时，不能获得可过滤的分散体，甚至在pH7-9下操作也是如此。参考对比实施例。

正如所述，使用本发明方法，获得了基本上无氟化阴离子表面活性剂、尤其是酸或者其盐形式的全氟辛酸盐的含氟聚合物含水分散

体。基本上不含氟化表面活性剂的含氟聚合物含水分散体是指氟化表面活性剂含量相对于含氟聚合物重量低于100ppm,尤其是低于50ppm,更尤其低于5ppm。

申请人已经令人惊奇地和出人意料地发现,使用本发明的方法可以获得各种含氟聚合物浓度的基本上无阴离子氟化表面活性剂的分散体,例如从20%、优选从30%到最高75%重量的干燥产品。

本发明方法适用于具有高固体含量的含氟聚合物分散体,同样具有高生产率,尤其是具有以下特征的含氟聚合物分散体:

浓度高于65%重量并且包含平均直径为180纳米到400纳米、优选200纳米到300纳米、更优选220纳米到280纳米的粒子;浓度高于50%重量并且包含平均直径高于70纳米到最高100纳米的粒子;浓度高于40%重量并且包含平均直径高于30纳米到最高70纳米的粒子;浓度高于30%重量并且包含平均直径在10纳米和30纳米之间的粒子。

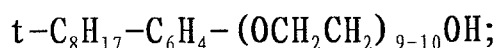
本发明方法能够以高生产率实施工业生产方法。

本发明分散体,还具有高固体含量,可以因此被用于制备单峰型或者双或者多峰型含氟聚合物分散体。例如双峰分散体包含:基于全部固体在80%和95%重量之间的平均粒子尺寸在180和400纳米之间的含氟聚合物,补足量到100%是平均粒子尺寸在10纳米和100纳米之间的含氟聚合物。当使用具有180纳米到400纳米的平均粒径的含氟聚合物分散体、优选聚四氟乙烯(PTFE)或者以下定义的TFE共聚物时,它们优选为200到300纳米、更优选220纳米到280纳米;对于具有在10纳米和100纳米之间的平均粒径的含氟聚合物分散体,它们优选在20纳米和80纳米之间,更优选在30纳米和70纳米之间。

本发明方法的步骤a)中使用的非离子表面活性剂是现有技术中已知的。例如可以提到M. J. Schick编辑的“非离子表面活性剂”, Marcel Dekker, 1967, 第76-85页和第103-141页。优选地,本发明方法中使用的非离子表面活性剂是聚乙氧基化醇和聚乙氧基化烷基酚,其可以包含一个或多个环氧丙烷单元。

以下表面活性剂是更加优选的那些:

Triton® X100 (Dow), 通式:



Tergitol® TMN100x (Dow), 通式:

$\text{sec-C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10,1}\text{H}$;

Antarox® 863 (Rhodia), 通式:

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$;

Rhodasurf® 870 (Rhodia), 通式:

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$;

Genapol® X080 (Clariant), 通式:

$\text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OH}$.

在本发明方法中, 可以使用上述非离子表面活性剂的混合物。

在步骤b) 中可用的盐是无机或者有机盐。碱金属盐、尤其是钾盐和钠盐是优选的。在本发明方法中可用的盐的优选的阴离子是选自以下的阴离子: 无机的: 硝酸根、氯酸根、硫酸根、氯根、碳酸根、氟根、亚硫酸根、磷酸根; 有机的: 醋酸根、草酸根。为了举例的目的, 提到以下盐: 硫酸钾、氯化钠、硝酸钾、草酸钾。

在本发明方法的步骤c) 中可用的阴离子交换树脂中, 可以提到以下文献中描述的阴离子交换树脂: “Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology”, 卷14, 第737-783页, J. Wiley & Sons, 1995。在优选的阴离子交换树脂当中, 可以提到包含叔或者季铵基团的树脂。在优选的商业树脂当中, 可以提到Amberjet® 44000H (Rohm & Haas) 和Dowex® MSA 1-C (Dow)。

制备在本发明方法中可用的含氟聚合物分散体的聚合过程是乳液或者微乳液聚合过程。

乳液聚合过程描述在以下专利中: US2, 559, 752、US4, 380, 618、US5, 789, 508 、 US6, 479, 591 、 US6, 576, 703 和 专 利 申 请 US2003/0153674。

微乳液聚合过程描述在本申请人的以下专利中: US4, 864, 006和US6, 297, 334。在微乳液聚合过程中可用的微乳液描述在US4, 864, 006和US4, 990, 283中。

用于本发明方法的分散体的含氟聚合物例如是:

-四氟乙烯 (TFE) 均聚物和TFE与具有至少一个乙烯型不饱和基团的单体的共聚物;

-基于TFE的可热加工的含氟聚合物 (从熔体) 例如PFA、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (MFA)、氟化乙烯丙烯共聚物 (FEP) 和乙烯-四氟

乙烯共聚物 (ETFE);

-基于偏二氟乙烯 (VDF) 的均聚物和共聚物; -基于三氟氯乙烯 (CTFE) 的均聚物和共聚物, 例如聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 和乙烯/三氟氯乙烯 (E/CTFE) 共聚物;

-基于VDF的含氟弹性体:

-偏二氟乙烯 (VDF) /六氟丙烯 (HFP), 任选地包含TFE和/或乙烯基醚, 该乙烯基醚选自全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷氧基烷基乙烯基醚; 任选地包含氢化的烯烃如乙烯和丙烯;

-基于TFE的(全)氟弹性体:

-TFE与乙烯基醚的共聚物, 所述乙烯基醚选自全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷氧基烷基乙烯基醚; 尤其是TFE/PMVE、TFE/PEVE、TFE/-PPVE;

-TFE与氢化烯烃、优选乙烯和/或丙烯的共聚物;

-TFE和/或VDF无定形和/或结晶含氟聚合物, 其包含具有5-7个原子的间二氧杂环戊烯环, 尤其是通过与(全)氟代间二氧杂环戊烯类或者与通过环化给出间二氧杂环戊烯环的二烯单体共聚合制备的那些。

四氟乙烯 (TFE) 与具有至少一个乙烯类型不饱和基团的单体的共聚物包括氢化的和氟化的类型的共聚单体。共聚单体的量优选为低于3%重量、优选低于1%, 以获得非可热加工的共聚物(所谓的改性PTFE)。

在氢化共聚单体当中, 可以提到乙烯、丙烯、丙烯酸类单体, 例如甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、丙烯酸羟乙酯, 苯乙烯类单体, 例如苯乙烯。

在氟化共聚单体当中可以提到:

-C₃-C₈全氟烯烃, 如六氟丙烯 (HFP);

-C₂-C₈氢化氟烯烃, 如氟乙烯 (VF)、偏二氟乙烯 (VDF)、三氟乙烯、CH₂=CH-R_{F0}全氟烷基乙烯, 其中R_{F0}是C₁-C₆全氟烷基;

-C₂-C₆氯代-和/或溴代-和/或碘代-氟烯烃, 如三氟氯乙烯 (CTFE);

-CF₂=CFOR_{F0} (全) 氟烷基乙烯基醚 (PAVE), 其中R_{F0}是C₁-C₆ (全) 氟代烷基, 例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇;

-CF₂=CFOX₀ (全) 氟氧烷基乙烯基醚, 其中X₀是C₁-C₁₂烷基, 或者C₁-C₁₂氧烷基, 或者具有一个或多个醚基团的C₁-C₁₂ (全) 氟氧烷基, 例如

全氟-2-丙氧基-丙基;

-氟代间二氧杂环戊烯类, 优选全氟间二氧杂环戊烯类。

在本发明方法中可用的、通过乳液或者微乳液聚合制备的分散体的优选的含氟聚合物是TFE共聚物或者PTFE均聚物。

最初的分散体可以是单-或者双-或者多峰型的。对于双和多峰型分散体, 参考例如本申请人的USP6, 576, 703、USP6, 518, 352。

本发明方法的特征为高生产率和基本上没有含氟聚合物损失。

用本发明方法制备的基本上不含氟化阴离子表面活性剂的含氟聚合物分散体, 其特征为具有良好的对剪切的稳定性, 并且可用于这类组合物的平常应用。用本发明方法制备的分散体, 其本身或者以配制的形式, 还可以用于涂覆有机和/或无机聚合物、金属或者陶瓷的表面; 用于玻璃纤维浸渍、流延薄膜生产、用作聚合物或者无机材料的添加剂, 等等。

用本发明方法、尤其是权利要求1中指出的方法制备的含水分散体, 其电导率在25℃的温度下测定, 高于100 μ S/cm、优选高于300 μ S/cm。

由本发明方法得到的分散体可以与以下物质配合: 非离子、阴离子、阳离子、两性表面活性剂; 有机或者无机化合物和/或填料, 例如无机填料; 溶剂; 增粘剂; 抗微生物剂; 树脂, 例如丙烯酸类、聚硅氧烷、聚酰胺酰亚胺树脂; 聚乙二醇和现有技术中其它已知的添加剂。

如上所述, 使用本发明的方法, 可以制备浓缩的含氟聚合物分散体, 其基本上不含氟化阴离子表面活性剂, 优选不形成显著量的凝固物, 相对于含氟聚合物重量通常<0.1%重量、优选<0.01%重量、更加优选<0.005%重量。

任选地, 由本发明方法得到的基本上不含氟化阴离子表面活性剂的含氟聚合物分散体, 可以加入阳离子交换树脂, 以实质地降低存在的阳离子。此外, 在该任选的步骤中, 优选加入与以上对于本发明方法所描述的那些相同类型的盐。此外, 在这种情况下, 最终分散体必须满足上述的过滤试验, 该分散体能够在180微米网上和随后在10微米网上过滤。

具体实施方式

以下实施例举例说明本发明，而不用限于限定本发明。

实施例

实施例中报告的百分数是重量百分数。

胶乳中平均粒径的测定

平均粒径通过基于激光散射、尤其是光子相关光谱学的仪器测定，该仪器装备有2030AT型Brookhaven相关器和具有514.5纳米波长的氩激光器光源，由Spectra-Physics提供。被测定的胶乳样品用水稀释，所述水在微孔过滤器上在0.2微米过滤。散射测量在室温下（20℃）在90°角下进行。胶乳粒径用累积方法获得。

聚合胶乳中固体产品含量（聚合物）的测定

将20克胶乳称重到玻璃烧杯中，然后放入炉子中，在150℃下干燥1小时。胶乳固体含量按照以下公式计算：

固体产品% = 干燥之后的重量 / 胶乳初始重量 × 100。

浓缩分散体中聚合物和非离子表面活性剂含量的测定

将大约1克浓缩分散体称重到铝梭子（shuttle）中，并且在炉子中在105℃下干燥1小时。将梭子称重，然后放入温度为400℃的马弗炉中10分钟（烧结）。最后，将梭子再次称重。

浓缩分散体的聚合物含量按照以下公式计算：

聚合物% = （烧结之后的重量 / 最初的分散体重量） × 100

浓缩分散体的非离子表面活性剂含量按照以下公式计算：

表面活性剂% = （干燥之后的重量 - 烧结之后的重量） / 最初的分散体重量 × 100

PF0A测定

分散体中的PF0A含量的定量测定按照“工业化学分析百科全书”，卷1，第339-340页，Interscience Publishers, New York, NY, 1971，和EP-A194, 690中描述的方法进行。

PF0A被转化为甲酯，然后通过气相色谱法测定酯含量。该方法的灵敏度极限为1ppm。

硫酸盐测定

硫酸盐测定通过离子色谱进行，利用Dionex® AS-9HC柱，作为洗提剂使用碳酸钠12mM/碳酸氢钠5mM。

铵测定

铵离子通过比色法测定，利用Nessler反应剂，按照“Metodi analitici per le acque”，1994，IRSA，Determinazione azoto ammoniacale No.4010/D中描述的方法测定。

非离子表面活性剂的浊点（CP）的测定

浊点按照标准EN1890方法A，在1%w/w的非离子表面活性剂在水中的浓度下测定。

用阴离子交换树脂分批地处理分散体

将250毫升分散体加入400毫升玻璃烧杯，然后置于250rpm的中等的搅拌下，该搅拌由具有3厘米总长度的双刀机械搅拌器提供，搅拌器距离烧杯底部大约1厘米。在搅拌下，将阴离子交换树脂加入，其量相对于分散体为5%重量。为了防止在分散体中形成树脂凝块，将这些用非离子表面活性剂（Triton® X100）的1%重量溶液预处理。在树脂使用之前小心地除去过量液体。当树脂分散结束时，将体系保持在搅拌下4小时或者如实施例中所描述的更长的时间。最后，将分散体过滤，然后测定残余氟化阴离子表面活性剂的含量。

过滤试验

在用阴离子交换剂处理之后，将回收的分散体，大约250毫升，转移到圆筒形的聚乙烯容器中，该容器具有12厘米的高度和6厘米的直径，在底部装备有用于引入圆形截面尼龙过滤器的基座，所述过滤器具有3厘米的直径和180 μ 的网目，能够保留阴离子交换树脂。

测定加入的体积的分散体通过过滤器所用的时间。

在操作期间，用玻璃棒将体系保持在搅拌下。

在分散体通过180 μ 网过滤后，将其收集在烧杯中并且转移到圆筒形的聚乙烯容器中，该容器具有12厘米的高度和6厘米的直径，在底部装备有用于插入圆形截面聚丙烯过滤器的基座，所述过滤器具有3厘米的直径和10 μ 的网目。

测定分散体通过过滤器所用的时间。

当同时满足以下条件时，认为分散体通过所述试验：

-在第一次过滤（180微米网目）中，使所述体积的分散体通过过滤器所需要的时间少于10秒、优选少于5秒；

-在第二次过滤（10微米网目）中，使所述体积的分散体通过过滤器所需要的时间少于90秒。

剪切稳定性

将300毫升分散体置于具有1升体积的烧杯的Waring型实验室混合器中。所述分散体在20,000rpm下经受强烈的搅拌。测定在所述条件下确定分散体絮凝所需要的时间。

比电导率

该测定在Crison mod. 525电导仪上在25℃温度下进行。

实施例1

通过乳液聚合制备含氟聚合物分散体

实施例1-a

将11克浓度为100克/升的全氟辛酸铵水溶液和31升仔细脱气的去矿质水，进料到装备有机械搅拌器并且预先处于真空下的50升的高压釜。将140克软化点在52℃-54℃范围内的石蜡也预先加入反应器。将高压釜保持在机械搅拌下，并且在68℃温度下用TFE增压直至20巴的压力。此时，向高压釜中进料500毫升的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) 和琥珀酸氢过氧化物 (disuccinic peroxide) (DSAP) 的溶液，这相当于400mg的APS和2,000mg的DSAP。

当反应器中的压力已经降低0.5巴时，通过压缩机进料TFE，以在反应器内保持20巴的恒定压力。同时，以0.5℃/分钟的速度将反应器内部温度提高到78℃。在反应期间，将50.6克的100克/升的全氟辛酸铵水溶液进料到高压釜。90分钟之后，停止TFE进料，当15,800克TFE已经反应时，将反应器排空并且冷却。排出的胶乳具有大约30%w/w的固体含量。

初级聚合物粒子的平均直径，通过激光散射 (LLS) 测定，等于240纳米。

PFOA相对于聚合物的含量是3,900ppm。

实施例1-b

将360克全氟辛酸铵加入30升仔细脱气的去矿质水，将该溶液进料到50升高压釜，该高压釜装备有机械搅拌器并且预先处于真空下。将140克软化点在52℃-54℃范围内的石蜡和22克六氟丙烯 (HFP) 也

预先加入反应器。将高压釜保持在机械搅拌下，并且在75℃温度下用TFE增压直至20巴的压力。此时，将500毫升 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）溶液，相当于2,500mg的APS，进料到高压釜。

当反应器中的压力已经降低0.5巴时，通过压缩机进料TFE，以在反应器内保持20巴的恒定压力。同时，以0.2℃/分钟的速度将反应器内部温度提高到85℃。70分钟之后，停止TFE进料，当5,470克TFE已经反应时，将反应器排空并且冷却。获得了包含15%w/w聚合物的含水分散体。该聚合物包含0.4%重量的HFP。

初级聚合物粒子的平均直径，通过激光散射（LLS）测定，等于80纳米。

PF0A相对于聚合物的含量是66,000ppm。

实施例1-c

将600克全氟辛酸铵加入30升仔细脱气的去矿质水，将该溶液进料到50升高压釜，该高压釜装备有机械搅拌器并且预先处于真空下。将140克软化点在52℃-54℃范围内的石蜡和15克六氟丙烯（HFP）也预先加入反应器。将高压釜保持在机械搅拌下，并且在75℃温度下用TFE增压直至20巴的压力。此时，将500毫升 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （APS）溶液，相当于2,500mg的APS，进料到高压釜。

当反应器中的压力已经降低0.5巴时，通过压缩机进料TFE，以在反应器内保持20巴的恒定压力。同时，以0.2℃/分钟的速度将反应器内部温度提高到85℃。70分钟之后，停止TFE进料，当3,440克TFE已经反应时，将反应器排空并且冷却。获得了包含10%w/w聚合物的含水分散体。该聚合物包含0.4%重量的HFP。

初级聚合物粒子的平均直径，通过激光散射（LLS）测定，等于50纳米。

PF0A相对于聚合物的含量是170,000ppm。

实施例2-a

通过浊化制备具有240纳米直径（实施例1-a）的浓缩颗粒分散体在30升可控温（thermostatable）反应器中，加入18,000克实施例1-a的PTFE分散体，该分散体具有30%的固体含量和相对于聚合物为

3,900ppm的PFOA含量。在该分散体中加入3,600克的25%重量的Triton® X100, Triton® X100的浊点CP=67℃, 和45克的10%重量的硫酸铵溶液。

在搅拌下将混合物加热到70℃。当达到所述温度时, 停止搅拌, 将混合物在相同的温度下倾析一个小时。观察到在反应器较下部分的聚合物浓缩相和富含表面活性剂Triton® X100的较上部分相的分离, 所述较上部分相基本上不含PTFE。

最后, 将混合物冷却到室温, 从反应器的较下部分排出浓缩分散体, 其聚合物含量为72%重量和Triton® X100含量等于2.6%重量(相对于聚合物为3.6%)。该分散体还包含80ppm的硫酸铵。PFOA相对于聚合物的含量等于625ppm。用NH₃将pH调节到7和7.5之间。

实施例2-b

通过浊化制备具有80纳米直径(实施例1-b)粒子的浓缩分散体

在30升可控温反应器中, 加入18,000克实施例1-b的PTFE分散体, 该分散体具有15%的固体含量和相对于聚合物为66,000ppm的PFOA含量。在该分散体中加入8,700克的25%重量的Triton® X100, Triton® X100的浊点CP=67℃, 和30克的10%重量的硫酸铵溶液。

在搅拌下将混合物加热到68℃。当达到所述温度时, 停止搅拌, 将混合物在相同的温度下倾析一个小时。观察到在反应器较下部分的聚合物浓缩相和富含表面活性剂Triton® X100的较上部分相的分离, 所述较上部分相基本上不含PTFE。

最后, 将混合物冷却到室温, 从反应器的较下部分排出浓缩分散体, 其聚合物含量为50.8%重量和Triton® X100含量等于5.3%重量(相对于聚合物为10.4%)。该分散体还包含60ppm的硫酸铵。PFOA相对于聚合物的含量等于4,500ppm。用NH₃将pH调节到7和7.5之间。

实施例2-c

通过浊化制备具有50纳米直径(实施例1-c)的浓缩颗粒分散体

在30升可控温反应器中, 加入18,000克实施例1-c的PTFE分散体, 该分散体具有10%的固体含量和相对于聚合物为170,000ppm的PFOA含量。在该分散体中加入8,700克的25%重量的Triton® X100, Triton® X100的浊点CP=67℃, 和30克的10%重量的硫酸铵溶液。

在搅拌下将混合物加热到68℃。当达到所述温度时，停止搅拌，将混合物在相同的温度下倾析一个小时。观察到在反应器较下部分的聚合物浓缩相和富含表面活性剂Triton® X100的较上部分相的分离，所述较上部分相基本上不含PTFE。

最后，将混合物冷却到室温，从反应器的较下部分排出浓缩分散体，其聚合物含量为44.7%重量和Triton® X100含量等于5.7%重量（相对于聚合物为12.7%）。该分散体还包含70ppm的硫酸铵。PFOA相对于聚合物的含量等于7,200ppm。用NH₃将pH调节到7和7.5之间。

实施例2-d

通过超滤制备具有240纳米直径（实施例1-a）的浓缩颗粒分散体

将30升实施例1-a的分散体加入1800克25%重量的Triton® X100。在超滤装置中浓缩该分散体，所述超滤装置具有管状膜，在最高65.5%重量的PTFE浓度下，该管状膜的分子截止为200,000道尔顿。获得的分散体包含基于分散体为2.8%重量的Triton® X100和相对于聚合物为2,770ppm的PFOA。用NH₃将pH调节到7.0和7.5之间。

实施例2-e

通过超滤制备具有240纳米直径（实施例1-a）和具有50纳米直径（实施例2-c）粒子的混合物的浓缩双峰颗粒分散体

在30升的实施例1-a的分散体中加入4.5升的实施例2-c的分散体和750克的25%重量的Triton® X100。

该混合物包含相对于全部聚合物重量为20%重量的实施例2-c的粒子。在超滤装置中浓缩该分散体，所述超滤装置具有管状膜，在最高65.5%重量的PTFE浓度下，该管状膜的分子截止等于200,000道尔顿。获得的分散体包含基于分散体为2.8%重量的Triton® X100和相对于聚合物重量为3,300ppm的PFOA。相对于分散体，硫酸铵含量少于20ppm。用NH₃将pH调节到7.0和7.5之间。

实施例3（对比）

从在实施例1-a中制备的分散体开始，通过添加Triton® X100的水溶液，制备了250毫升的样品，其包含20%重量的PTFE、相对于该聚

合物为5%重量的Triton® X100。用NH₃将pH调节到7.0和7.5之间。相对于聚合物，PFOA含量等于3,900ppm。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于30秒。

相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例3A (对比)

重复实施例3 (对比)，但是使用OH⁻形式的阴离子交换树脂IRA402 (Rohm & Haas)，这通过与1N的NaOH溶液接触并随后用水洗涤来制备。

得到了与实施例3 (对比) 相同的结果。

该实施例汇总于表1中。

实施例4 (对比)

从实施例2-b中制备的分散体开始，通过添加水制备了250毫升样品，其包含20%重量的PTFE，相对于聚合物为10.4%重量的Triton® X100。用NH₃将pH调节到7.0和7.5之间。相对于聚合物，PFOA含量4,500ppm。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于30秒。

相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例4A

从实施例2-c中制备的分散体开始，通过添加K₂SO₄水溶液，制备了250毫升样品，其包含20%重量的PTFE、相对于聚合物为12.7%重量的Triton® X100和相对于分散体重量为0.1%重量的K₂SO₄。相对于聚合物，PFOA含量7,200ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于30秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例4B

从实施例2-d中制备的分散体开始，通过添加Na₂SO₄的水溶液，制备了250毫升样品，其包含30%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.02%重量的Na₂SO₄。相对于聚合物，PFOA含量等于2,770ppm。分散体pH在7和7.5之间。比电导率为460μs/cm。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于30秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。比电导率为780μs/cm。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例5

从实施例2-c中制备的分散体开始，通过添加K₂SO₄水溶液，制备了250毫升样品，其包含40%重量的PTFE、相对于聚合物为12.7%重量的Triton® X100和相对于分散体重量为0.1%重量的K₂SO₄。相对于聚合物，PFOA含量7,200ppm。分散体pH在7和7.5之间。在处理之前，比电导率是1530μs/cm。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于60秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。比电导率是1350μs/cm。相对于聚合物，

PF0A含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例5A（对比）

重复实施例5，省略盐的加入，但是加入等于实施例5的 K_2SO_4 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在对树脂进行的处理结束时（8小时），分散体显示显著的空气引入，并且不再是可处理的。如上述过滤试验所述进行过滤。600秒之后，观察到回收的滤液量是很小的，并且可以忽略不计，因此没有进行第二次过滤。

该实施例汇总于表1中。

实施例5B（对比）

重复实施例5A（对比），但是通过添加 NH_3 将分散体pH校正到9.3的值。

在对树脂进行的处理结束时（8小时），分散体显示显著的空气引入，并且不再是可处理的。如上述过滤试验所述进行过滤。600秒之后，观察到回收的滤液量是很小的，并且可以忽略不计，因此没有进行第二次过滤。

该实施例汇总于表1中。

实施例5C（对比）

重复实施例5A（对比），但是通过添加NaOH将分散体pH校正到9.3的值。

在对树脂进行的处理结束时（8小时），分散体显示显著的空气引入，并且不再是可处理的。如上述过滤试验所述进行过滤。600秒之后，观察到回收的滤液量是很小的，并且可以忽略不计，因此没有进行第二次过滤。

该实施例汇总于表1中。

实施例6

从实施例2-b中制备的分散体开始，通过添加 K_2SO_4 水溶液，制备

了250毫升样品，其包含50%重量的PTFE、相对于聚合物为10.4%重量的Triton® X100和相对于分散体重量为0.1%重量的 K_2SO_4 。相对于聚合物，PFOA含量等于4,500ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于60秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例6A (对比)

重复实施例6，省略盐的加入，但是加入等于实施例6的 K_2SO_4 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在对树脂进行的处理结束时(8小时)，分散体显示显著的空气引入，并且不再是可处理的。如上述过滤试验所述进行过滤。600秒之后，观察到回收的滤液的量是很小的并且可以忽略不计。分散体不满足该试验。

该实施例汇总于表1中。

实施例6B (对比)

重复实施例6A (对比)，但是作为阴离子交换树脂使用 OH^- 形式的IRA402 (Rohm & Haas)。

获得了与实施例6A (对比) 相同的结果。

该实施例汇总于表1中。

实施例7

从在实施例2-d和2-e中制备的分散体的混合物开始，通过添加 KNO_3 水溶液制备了250毫升样品，其包含60%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 KNO_3 。实施例1-c的聚合物粒子含量(直径等于50纳米)相对于全部聚合物等于15%重量。相对于聚合物，PFOA含量等于3,200ppm。分散体pH在7和7.5之间。比电导率是1620 $\mu S/cm$ 。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于30秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。比电导率是930μs/cm。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例7A (对比)

重复实施例7，省略盐的加入，但是加入等于实施例7的KNO₃溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

相对于聚合物，PFOA含量190为ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例8

从实施例2-e中制备的分散体开始，通过添加NaCl的水溶液，制备了250毫升样品，其包含60%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的NaCl。实施例1-c的聚合物粒子含量（直径等于50纳米）相对于全部聚合物等于20%重量。相对于聚合物，PFOA含量等于3,300ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于40秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例8A (对比)

重复实施例8，省略盐的加入，但是加入等于实施例8的NaCl溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

相对于聚合物，PFOA含量是190ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例9

从实施例2-e中制备的分散体开始,通过添加 KNO_3 的水溶液,制备了250毫升样品,其包含63%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 KNO_3 。实施例1-c的聚合物粒子含量(直径等于50纳米)相对于全部聚合物等于20%重量。相对于聚合物,PF0A含量等于3,300ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾,如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒,第二次过滤所需要的时间少于45秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物,PF0A含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例9A (对比)

重复实施例9,省略盐的加入,但是加入等于实施例9的 KNO_3 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

相对于聚合物,PF0A含量是200ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例10

从实施例2-d中制备的分散体开始,通过添加 Na_2SO_4 的水溶液,制备了250毫升样品,其包含65%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.02%重量的 Na_2SO_4 。相对于聚合物,PF0A含量等于2,770ppm。分散体pH在7和7.5之间。

得到的分散体的比电导率为570 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾,如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒,第二次过滤所需要的时间少于60秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物,PF0A含量少于5ppm。

得到的分散体的比电导率为740 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

在制备的分散体中，以这样的量加入Triton® X100的水溶液，使获得的样品具有60%重量的PTFE和相对于分散体为3%重量的Triton® X100（相对于聚合物为5%重量）。使用上述方法测定了剪切稳定性；其为560秒。

该实施例汇总于表1中。

实施例10A（对比）

重复实施例10，省略盐的加入，但是加入等于实施例10的 Na_2SO_4 的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

相对于聚合物，PFOA含量是150ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例11

从在实施例2-d和2-e中制备的分散体的混合物开始，通过添加 KNO_3 水溶液制备了250毫升样品，其包含65%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 KNO_3 。实施例1-c的聚合物粒子含量（直径等于50纳米）相对于全部聚合物等于5%重量。相对于聚合物，PFOA含量等于2,900ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400（Rohm & Haas）。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间是50秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例11A（对比）

重复实施例11，省略盐的加入，但是加入等于实施例11的 KNO_3 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

相对于聚合物，PFOA含量是160ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例12

从在实施例2-d和2-e中制备的分散体的混合物开始,通过添加 KNO_3 水溶液制备了250毫升样品,其包含65%重量的PTFE、相对于聚合物为4.3%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 KNO_3 。实施例1-c的聚合物粒子含量(直径等于50纳米)相对于全部聚合物等于15%重量。相对于聚合物,PF0A含量等于3,200ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾,如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒,第二次过滤所需要的时间是50秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物,PF0A含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例12A (对比)

重复实施例12,省略盐的加入,但是加入等于实施例12的 KNO_3 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在过滤过程中,观察到第一次过滤所需要的时间是110秒,第二次过滤所需要的时间是300秒,因此该分散体不满足所述试验。相对于聚合物,PF0A含量是220ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例13

从在实施例2-a和2-b中制备的分散体的混合物开始,通过添加 KNO_3 水溶液制备了250毫升样品,其包含65%重量的PTFE、相对于聚合物为4.2%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 KNO_3 。实施例1-b的聚合物粒子含量(直径等于80纳米)相对于全部聚合物等于15%重量。相对于聚合物,PF0A含量等于1,000ppm。该分散体的pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾,如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所

需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间少于60秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例13A（对比）

重复实施例13，省略盐的加入，但是加入等于实施例13的 KNO_3 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在过滤过程中，观察到第一次过滤所需要的时间是90秒，第二次过滤所需要的时间>600秒。分散体不满足该试验。

该实施例汇总于表1中。

实施例14

从在实施例2-a和2-c中制备的分散体的混合物开始，通过添加 K_2SO_4 水溶液制备了250毫升样品，其包含68%重量的PTFE、相对于聚合物为4.0%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 K_2SO_4 。实施例1-c的聚合物粒子含量（直径等于50纳米）相对于全部聚合物等于5%重量。相对于聚合物，PFOA含量等于950ppm。分散体pH在7和7.5之间。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了 OH^- 形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间是70秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例14A（对比）

重复实施例14，省略盐的加入，但是加入等于实施例14的 K_2SO_4 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在过滤过程中，观察到第一次过滤所需要的时间是130秒，第二次过滤所需要的时间>600秒。分散体不满足该试验。

该实施例汇总于表1中。

实施例15

从实施例2-a中制备的分散体开始，通过添加 K_2SO_4 的水溶液，制备了250毫升样品，其包含70%重量的PTFE、相对于聚合物为3.6%重量的Triton® X100和相对于分散体为0.05%重量的 K_2SO_4 。相对于聚合物，PFOA含量等于625ppm。分散体pH在7和7.5之间。比电导率是1260 $\mu S/cm$ 。

如概要部分所述对树脂进行处理。使用了OH⁻形式的阴离子交换树脂Amberjet® 4400 (Rohm & Haas)。

在处理的结尾，如上述过滤试验中所述进行过滤。第一次过滤所需要的时间少于5秒，第二次过滤所需要的时间是80秒。在10微米过滤器上没有观察到凝固物。比电导率是1470 $\mu S/cm$ 。相对于聚合物，PFOA含量少于5ppm。

该实施例汇总于表1中。

实施例15A (对比)

重复实施例15，省略盐的加入，但是加入等于实施例15的 K_2SO_4 溶液的体积的水。pH在7.0和7.5之间。

在过滤过程中，观察到第一次过滤所需要的时间是150秒，第二次过滤所需要的时间>600秒。分散体不满足该试验。

该实施例汇总于表1中。

实施例16

向200克在实施例12中过滤后制备的分散体中，加入10%的 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液，其加入量使得基于分散体总量盐的百分比为0.02%重量。聚合物%含量保持基本上不变。

将该分散体转移到250毫升聚乙烯瓶子中，加入2%重量的阳离子交换树脂Dowex® MAC3。将瓶子密封，并且使其绕自身轴以50转/分钟的速率旋转30分钟。

在该处理结束时，该分散体可再次在180微米尼龙网上过滤，过滤时间少于5秒，和随后在10微米聚丙烯网上过滤，过滤时间为35秒。

通过原子吸收测定的残余钾离子低于1ppm。

表1

实施例3-15对比 (comp): 该表报告了分散体固体产品; 平均粒径 (D1, D2), 在双峰分散体情况下, 最小颗粒相对于总聚合物重量的重量百分率 (%D2); 基于聚合物计算的非离子表面活性剂的百分比; 使用的树脂: A=Amberjet® 4400H; B=IRA402; 盐及相应的量; 在180微米和10微米过滤器上的过滤时间, 单位秒; 残余PFOA量。在该表中, * = 用氨将pH调节到9.3; ° = 用NaOH将pH调节到9.3											
实施例	固体产品 %	D1 nm	D2 nm	% D2	表面活性剂 wt%	树脂类型	盐	盐 wt%	S 180 μm	S 10 μm	PFOA ppm
3comp	20	240	-	-	5	A	-	-	< 5	< 30	< 5
3Acomp	20	240	-	-	5	B	-	-	< 5	< 30	< 5
4comp	20	80	-	-	10.4	A	-	-	< 5	< 30	< 5
4A	20	50	-	-	12.7	A	K ₂ SO ₄	0.1	< 5	< 30	< 5
4B	30	240	-	-	4.3	A	Na ₂ SO ₄	0.02	< 5	< 30	< 5
5	40	50	-	-	12.7	A	K ₂ SO ₄	0.1	< 5	60	< 5
5Acomp	40	50	-	-	12.7	A	-	-	> 600	-	-
5Ecomp*	40	50	-	-	12.7	A	-	-	> 600	-	-
5Ccomp°	40	50	-	-	12.7	A	-	-	> 600	-	-

续表1-A

实施例	固体 产品 %	D1 nm	D2 nm	% D2	表面活性 剂 wt%	树脂 类型	盐	盐 wt%	S 180 μm	S 10 μm	PFOA ppm
6	50	80	-	-	10.4	A	K ₂ SO ₄	0.1	< 5	60	< 5
6Acomp	50	80	-	-	10.4	A	-	-	> 600	-	-
6Bcomp	50	80	-	-	10.4	B	-	-	> 600	-	-
7	60	240	50	15	4.3	A	KNO ₃	0.05	< 5	30	< 5
7Acomp	60	240	50	15	4.3	A	-	-	-	-	190
8	60	240	50	20	4.3	A	NaCl	0.05	< 5	40	< 5
8Acomp	60	240	50	20	4.3	A	-	-	-	-	220
9	63	240	50	20	4.3	A	KNO ₃	0.05	< 5	45	< 5
9Acomp	63	240	50	20	4.3	A	-	-	-	-	200
10	65	240	-	-	4.3	A	Na ₂ SO ₄	0.02	< 5	60	< 5
10A comp	65	240	-	-	4.3	A	-	-	-	-	150
11	65	240	50	5	4.3	A	KNO ₃	0.05	< 5	50	< 5

续表1-B

实施例	固体 产品 %	D1 nm	D2 nm	% D2	表面活性剂 wt%	树脂 类型	盐	盐 wt%	S 180 μ m	S 10 μ m	PFOA ppm
11A Comp	65	240	50	5	4.3	A	-	-	-	-	160
12	65	240	50	15	4.3	A	KNO ₃	0.05	< 5	50	< 5
12A comp	65	240	50	15	4.3	A	-	-	110	300	220
13	65	240	80	10	4.2	A	KNO ₃	0.05	< 5	60	< 5
13A comp	65	240	80	10	4.2	A	-	-	90	> 600	-
14	68	240	50	5	4.0	A	K ₂ SO ₄	0.05	< 5	70	< 5
14A comp	68	240	50	5	4.0	A	-	-	130	> 600	-
15	70	240	-	-	3.6	A	K ₂ SO ₄	0.05	< 5	80	< 5
15A comp	70	240	-	-	3.6	A	-	-	150	> 600	-