



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201300 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180053781.5

(22)申请日 2011.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103201300 A

(43)申请公布日 2013.07.10

(30)优先权数据

61/411622 2010.11.09 US

61/498806 2011.06.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/059972 2011.11.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/064841 EN 2012.05.18

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 P.D. 布罗瑟斯 S.V. 甘加尔

D.D. 哈斯尼斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08F 14/06(2006.01)

C08F 14/18(2006.01)

C08F 14/26(2006.01)

(56)对比文件

US 2006/0128872 A1, 2006.06.15, 全文.

CN 101541844 A, 2009.09.23, 说明书第2页
倒数第1-5行, 第7页倒数第3行至第8页第2行、第
10-12行、倒数第1-5行, 实施例1.

CN 101541844 A, 2009.09.23, 说明书第2页
倒数第1-5行, 第7页倒数第3行至第8页第2行、第
10-12行、倒数第1-5行, 实施例1.

W0 2008/019155 A1, 2008.02.14, 全文.

US 6365684 B1, 2002.04.02, 第4栏第40-45
行, 第8栏第8-26行, 实施例6-8.

CN 101787091 A, 2010.07.28, 全文.

审查员 赵佳睿

权利要求书3页 说明书42页

(54)发明名称

使用烃表面活性剂的含氟单体的含水聚合

(57)摘要

本发明提供了在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以生成含氟聚合物颗粒的分散体的方法, 所述方法为(a)在反应器内提供含水介质, (b)将含氟单体加入到反应器内, (c)将引发剂加入到含水介质中, 所述实施的步骤(b)和(c)的组合基本上不含含烃表面活性剂, 并且致使含氟单体的聚合引发, 以及(d)在聚合引发之后, 例如在含水介质中含氟聚合物的浓度为至少0.6重量%之后, 将含烃表面活性剂计量加入到含水介质中, 所述计量加入是在降低所述表面活性剂的调聚活性, 同时保持表面活性的速率下

的。

1. 在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的分散体的方法,包括初始阶段和继所述初始阶段之后的稳定阶段,其中

所述初始阶段包括:

在所述聚合反应器内的含水介质中制备含氟聚合物颗粒的初始分散体,并且

所述稳定阶段包括:

在所述聚合反应器内使含氟单体聚合,以及

将含烃表面活性剂加入到所述聚合反应器内,

其中在所述稳定阶段期间不添加含氟表面活性剂,且

其中所述初始阶段还包括在含氟单体聚合开始之前,在所述含水介质中提供聚合位点,且所述聚合位点是亲油性成核位点。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物颗粒的初始分散体不含含氟表面活性剂。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在所述稳定阶段期间不添加含卤素的表面活性剂。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中

所述含氟聚合物颗粒的初始分散体的制备包括将下列物质加入到所述聚合反应器内:

(a) 含水介质,

(b) 水溶性含烃化合物,

(c) 降解剂,

(d) 含氟单体,和

(e) 聚合引发剂,

其中所述降解剂在所述聚合引发剂之前加入。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述水溶性含烃化合物以50ppm或小于50ppm的量加入。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述降解剂以足以获得不含所述水溶性含烃化合物的含水介质的量加入。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中所述水溶性含烃化合物选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。

8. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中所述水溶性含烃化合物为含乙氧基的表面活性剂。

9. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中在所述初始阶段中在所述初始分散体的制备之后所述聚合反应器不含水溶性含烃化合物。

10. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中所述降解剂为与所述聚合引发剂相同或不同的化合物。

11. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中所述含氟单体在所述反应器内的聚合致使聚合引发,并且所述聚合反应器在所述引发时不含水溶性含烃化合物。

12. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中通过将预先制备的含氟聚合物分散体加入到所述含水介质中,来在所述聚合反应器内的所述含水介质中实施所述含氟聚合物颗粒的初始分散体的制备。

13. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中在所述稳定阶段期间,将所述含烃表面活性剂计量加入到所述聚合反应器内。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述含烃表面活性剂以足以降低所述含烃表面活性剂的调聚活性的速率计量加入。

15. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中当所述含氟聚合物颗粒在所述含水介质中的浓度为至少0.6重量%时,开始所述含烃表面活性剂的所述加入。

16. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述含烃表面活性剂为阴离子型的。

17. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述含烃表面活性剂为烃表面活性剂。

18. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述含烃表面活性剂为式R-L-M的化合物,其中R为包含6至17个碳原子的烷基,L选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$,其中Ar为芳基,并且M为一价阳离子。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。

20. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中在聚合引发剂存在下实施所述聚合。

21. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,还包括钝化所述含烃表面活性剂。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中通过使所述含烃表面活性剂与氧化剂反应来钝化所述含烃表面活性剂。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述氧化剂为过氧化氢或聚合引发剂。

24. 根据权利要求21所述的方法,其中在钝化辅助剂存在下实施所述含烃表面活性剂的钝化。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述钝化辅助剂为金属离子形式的金属。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述金属具有多个正价。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中所述金属离子为亚铁离子或亚铜离子。

28. 根据权利要求20所述的方法,其中所述含烃表面活性剂在加入到所述聚合反应器内之前、期间或之后钝化。

29. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述含氟单体选自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)、全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷(PMD)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、以及它们的混合物。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述含氟单体是四氟乙烯(TFE)。

31. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在所述稳定阶段期间,加入到所述反应器内的所述含烃表面活性剂的量有效地提供所述含氟聚合物颗粒的所述分散体,所述含氟聚合物颗粒的分散体具有45重量%或大于45重量%的固含量。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中以所述含氟聚合物颗粒的重量计,加入到所述反应器内的所述含烃表面活性剂的量为3000ppm或大于3000ppm。

33. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述含氟聚合物颗粒为氟塑料。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述含氟聚合物颗粒为全氟塑料。

35. 含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体能够通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得。

36. 含氟聚合物树脂,所述含氟聚合物树脂能够通过从权利要求35的含氟聚合物分散

体中分离获得。

37. 根据权利要求35所述的含氟聚合物分散体或权利要求36所述的含氟聚合物树脂, 其中所述含氟聚合物选自PTFE和可熔融加工成形的共聚物, 所述共聚物包含40-98重量%的四氟乙烯单元和1-60重量%的至少一种其它单体。

38. 根据权利要求37所述的含氟聚合物分散体或含氟聚合物树脂, 其中所述可熔融加工成形的共聚物为包含大于75重量%的全卤代单体的共聚物。

39. 根据权利要求38所述的含氟聚合物分散体或含氟聚合物树脂, 其中所述全卤代单体是四氟乙烯。

40. 在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成氟塑料颗粒的分散体的方法, 包括:

- (a) 在所述反应器内提供含水介质,
- (b) 将所述含氟单体加入到所述反应器内,
- (c) 将聚合引发剂加入到所述含水介质中, 从而引发所述含氟单体的所述聚合, 以及
- (d) 在所述聚合的所述引发之后, 将含烃表面活性剂计量加入到所述含水介质中,

其中所述含水介质在所述含氟单体的所述聚合的所述引发之前不含表面活性剂, 并且在所述聚合的所述引发期间或之后不向所述含水介质中添加含卤素的表面活性剂, 且在含氟单体聚合开始之前提供分散于所述含水介质中的聚合位点, 且所述聚合位点是亲油性成核位点。

使用烃表面活性剂的含氟单体的含水聚合

技术领域

[0001] 本发明涉及在含氟单体的含水分散体聚合中使用烃表面活性剂作为增稳表面活性剂。

背景技术

[0002] 在对某些含氟单体(尤其是 VF_2)的聚合中替换作为增稳表面活性剂的全氟辛酸铵的关注中,近来的专利公开了使用烃表面活性剂达到此目的。例如,美国专利7,122,610(Wille等人)展示在聚合中使用某些烷烃-磺酸酯、砒或二砒形成包含至少71重量%偏二氟乙烯(VF_2)的非弹性体含氟聚合物。已知,此类聚合物是低熔融的,即聚亚乙烯基氟化物(PVDF)具有155–192℃的熔融温度(S.Ebnesajjad的“Fluoroplastics”,第2卷“melt Processible Fluoropolymers”(Plastics Design Library,2003)第27页)。美国专利7,521,513(Tang)展示在聚合中使用辛基磺酸钠形成 VF_2 /HFP含氟弹性体,其中含氟弹性体的低分子量由其特性粘度示出,所述特性粘度通过Mooney粘度计方法测定,其中含氟弹性体在121℃下可流动,使得可在该温度下测定其抗剪切性。美国专利3,391,099(Punderson)在实例VI中展示在TFE与少量HFP的聚合中使用月桂基硫酸钠形成易烧结的改性PTFE。实例VI还使用260ppm的氟化表面活性剂AFC(ω -氢十六氟壬酸铵),因此该聚合不是无含氟表面活性剂的。

[0003] 需要显著减少或完全清除含氟单体含水分散体聚合中的含氟表面活性剂以形成含氟聚合物,例如不可熔融加工的全氟塑料如聚四氟乙烯(PTFE)与可熔融加工成型的全氟塑料如四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)和四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)(PFA)。

发明内容

[0004] 本发明通过在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的分散体的方法满足了该需求,所述方法包括(a)在反应器内提供含水介质,(b)将含氟单体加入到反应器内,(c)将聚合引发剂加入到含水介质中,从而引发含氟单体的聚合,以及(d)聚合引发后将含烃表面活性剂计量加入到含水介质中,其中含水介质在含氟单体聚合引发前基本上不含表面活性剂,并且在聚合引发期间或之后不向含水介质中添加含卤素的表面活性剂。就步骤(b)和(c)而言,这些步骤中引发剂和含氟单体的加入可以倒序实施,但是优选(b)而后(c)的步骤顺序。这是方法1。下文公开的所有优选要求可用于方法1的实施。

[0005] 优选地,计量加入(d)的速率在降低含烃表面活性剂调聚活性的同时,保持表面活性,以稳定聚合期间含氟聚合物颗粒在介质中的分散体。优选地,当含水介质中颗粒形式的含氟聚合物的浓度为至少0.6重量%时,开始将含烃表面活性剂计量加入到含水介质中。在开始之后以及步骤(d)的计量加入期间,含氟单体的聚合持续完成,如果持续聚合需要,则任选具有向含水介质中加入更多引发剂的步骤。

[0006] 可实施该聚合方法,具有所有其上述优选要求,并且下文还优选另外提供了在含

氟单体聚合开始之前分散于含水介质中的聚合位点。

[0007] 作为另外一种选择,本发明的聚合方法可描述为方法2。方法1和2是相同的发明,但是描述不同。方法2可如下描述:

[0008] 在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成含氟聚合物颗粒的分散体的方法,所述方法包括初始阶段和稳定阶段,其中

[0009] 初始阶段包括:

[0010] 在聚合反应器内的含水介质中制备含氟聚合物颗粒的初始分散体,并且

[0011] 稳定阶段包括:

[0012] 在聚合反应器内使含氟单体聚合,以及

[0013] 将含烃表面活性剂加入到聚合反应器内,

[0014] 其中在稳定阶段期间不添加含氟表面活性剂。聚合过程的初始阶段优选包括在如方法1所述的聚合开始之前提供聚合位点。在稳定阶段中,含烃表面活性剂的加入优选通过如方法1中所述的将含烃表面活性剂计量加入到含水介质中来完成。稳定阶段中含氟单体的聚合结果形成因聚合过程而获得的含氟聚合物颗粒的分散体。稳定阶段是期间含氟聚合物颗粒初始分散体中的含氟聚合物颗粒因聚合的含氟单体沉淀而尺寸增长,形成含氟聚合物颗粒最终分散体中最终较大颗粒的阶段。

[0015] 方法2的一些优选要求包括单独和组合形式的下列这些:

[0016] 优选地,含氟聚合物颗粒的初始分散体基本上不含含氟表面活性剂。

[0017] 优选地,在稳定阶段期间不添加含卤素的表面活性剂。

[0018] 在本发明的一个实施例中,含氟聚合物颗粒初始分散体的制备包括将下列物质加入到聚合反应器内:

[0019] (a)含水介质,

[0020] (b)水溶性含烃化合物,

[0021] (c)降解剂,

[0022] (d)含氟单体,和

[0023] (e)聚合引发剂,

[0024] 其中降解剂在聚合引发剂之前加入。本发明的该实施例用于在如方法1所述的聚合开始之前提供聚合位点。优选地,水溶性含烃化合物以50ppm或小于50ppm的量加入。优选地,加入足量的降解剂以获得基本上不含水溶性含烃化合物的含水介质。优选地,水溶性含烃化合物选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。优选地,水溶性含烃化合物为含乙氧基的表面活性剂。优选地,初始阶段中,在制备初始分散体后聚合反应器基本上不含水溶性含烃化合物。优选地,降解剂为与聚合引发剂相同或不同的化合物。优选地,反应器内含氟单体的聚合致使聚合引发,并且聚合反应器在引发时基本上不含水溶性含烃化合物。

[0025] 优选地,在稳定阶段期间含烃表面活性剂优选以足以降低含烃表面活性剂的调聚活性的速率计量加入到聚合反应器内。

[0026] 优选地,当含水介质中含氟聚合物颗粒的浓度为至少0.6重量%时,开始加入含烃表面活性剂。

[0027] 优选地,含烃表面活性剂是阴离子型的。

[0028] 优选地,含烃表面活性剂为烃表面活性剂。

[0029] 优选地,含烃表面活性剂是具有式R-L-M的化合物,其中R为包含6至17个碳原子的烷基,L选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$,其中Ar为芳基,并且M为一价阳离子,优选选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。

[0030] 优选地,在聚合引发剂存在下实施聚合。

[0031] 优选地,所述方法还包括钝化含烃表面活性剂,优选通过使含烃表面活性剂与氧化剂反应来钝化。优选的氧化剂为过氧化氢或聚合引发剂。优选地,在钝化辅助剂存在下实施含烃表面活性剂的钝化,所述钝化辅助剂优选为金属离子形式的金属。优选的金属具有多个正价。最优选的钝化辅助剂为亚铁离子或亚铜离子。本发明优选的实施例在含烃表面活性剂加入到聚合反应器之前、期间或之后将其钝化。

[0032] 优选的含氟单体选自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)、全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷(PMD)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、以及它们的混合物,优选四氟乙烯(TFE)。

[0033] 在稳定阶段期间的优选制程中,加入到反应器内的含烃表面活性剂的量有效提供具有45重量%或大于45重量%的固含量的含氟聚合物颗粒分散体。优选地,为达到该固含量,以含氟聚合物颗粒的重量计,加入到反应器内的含烃表面活性剂的量为3000ppm或大于3000ppm。

[0034] 优选地,含氟聚合物颗粒为氟塑料,优选全氟塑料。

[0035] 根据本发明的另一个实施例,在聚合反应器内的含水介质中制备含氟聚合物颗粒的初始分散体,是通过将预先制备的含氟聚合物分散体加入到含水介质中来实施的。本发明的附加实施例包括能够通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得的含氟聚合物分散体,和能够通过从含氟聚合物分散体中分离获得的含氟聚合物树脂。优选地,含氟聚合物分散体和/或树脂选自PTFE和可熔融加工成形的共聚物,所述共聚物包含40-98重量%的四氟乙烯单元和1-60重量%的至少一种其它单体,并且其中所述可熔融加工成形的共聚物优选为包含大于75重量%全卤代单体(优选四氟乙烯)的共聚物。

[0036] 上文所列方法2的这些优选要求也可单独或以任何组合的形式用于方法1的实施。下文公开应用于方法1和2以及它们的变型。

[0037] 计量加入到含水聚合介质中(方法1)和加入到反应器内(方法2)的含烃表面活性剂是聚合期间形成的含氟聚合物颗粒、氟塑料颗粒或全氟塑料颗粒的分散体的增稳表面活性剂。除了含烃表面活性剂中存在的C-H键以外,表面活性剂的碳原子还可被其它元素取代,尤其是卤素如氯或氟。优选地,表面活性剂碳原子上的为元素周期表元素的一价取代基是至少75%,更优选至少85%,并且甚至更优选至少95%被卤素取代的。最优选地,含烃表面活性剂为烃表面活性剂,这是指表面活性剂上存在的能够被一价原子如卤素(例如氟或氯)取代的碳原子改为被氢取代,从而烃表面活性剂不含此类卤素如氟和氯。因此,在烃表面活性剂中,表面活性剂碳原子上100%的为元素周期表元素的一价取代基为氢。

[0038] 含烃表面活性剂的调聚活性或简而言之其调聚性主要是含烃表面活性剂与聚合体系中基团之间反应的结果。实际上,调聚作用的结果是抑制聚合。有许多途径显现调聚作用,但是无论何种途径,调聚行为是造成生长的聚合物链数减少,从而造成聚合物产率降低和/或聚合物分子量显著降低的行为。

[0039] 在聚合开始前(方法1)和在初始阶段期间在含氟聚合物颗粒初始分散体的制备之后(方法2的优选形式,其中聚合反应器基本上不含水溶性含烃化合物)含水介质基本上不含表面活性剂,包括表面活性剂为含烃表面活性剂如烃表面活性剂和含卤素的表面活性剂如含氟表面活性剂时的基本自由。因此,根据本发明的该方面,含水介质还基本上不含任何表面活性剂或含烃化合物(尤其是含烃表面活性剂)的烃部分中存在的C-H键。基本上不含含烃表面活性剂的含水聚合介质是指聚合开始时存在于含水介质中的任何量的此类表面活性剂将不会不利地抑制聚合,无论是它开始时还是开始后聚合发生时。因此,方法1中所述的聚合开始后延缓加入含烃表面活性剂和方法2中所述的稳定阶段中加入该表面活性剂是用于稳定阶段聚合期间生长的含氟聚合物(包括氟塑料)颗粒分散体的增稳量表面活性剂的第一次加入。

[0040] 虽然含烃表面活性剂包含C-H键,但是它还可包含碳原子上的其它一价取代基,如卤素原子如氯或氟,从而成为含卤素的表面活性剂。当大部分卤素取代基为氟时,所得表面活性剂将被称为含氟表面活性剂。通常,在含卤素的表面活性剂中,被一价元素取代的表面活性剂碳原子主要被(例如至少70%)此类卤素原子取代,最通常为氟。由于此类表面活性剂中存在卤素原子,可能期望在聚合完成后实施从含水聚合介质中移除或回收或清除表面活性剂的过程,以解决成本和环境问题。从含水介质中最大程度减少含卤素的表面活性剂的一个原因在于节省移除(从含水介质中)和回收的成本。尽管那样,完全移除或清除仍是非常昂贵的。因此优选含水聚合介质也基本上不含含卤素的表面活性剂。这应用于方法1中所述的开始之前的含水介质,从而含水介质基本上不含所有表面活性剂,并且应用于方法2中所述的聚合初始阶段。因此,如果聚合开始前,反应器内任何含卤素的表面活性剂(包括含氟表面活性剂)存在于含水介质中,则该量不足以构成稳定该开始后以及方法2中所述的稳定阶段中形成的含氟聚合物分散体(包括氟塑料)颗粒的作用。方法1中所述的聚合开始之前、期间或之后以及方法2中所述的初始阶段和稳定阶段期间,避免将任何含卤素的表面活性剂加入到反应器内的含水介质中是最优选的,消除了移除和回收的需要。

[0041] 作为方法1的变型,本发明还可描述为在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成含氟聚合物(优选氟塑料,更优选全氟塑料)颗粒的分散体的方法,所述方法包括通过将聚合引发剂加入到含水介质中开始使含氟单体聚合,所述介质在开始时基本上不含表面活性剂,并且在聚合开始后将含烃表面活性剂(优选烃表面活性剂)计量加入到含水介质中,计量加入的速率在降低含烃表面活性剂调聚活性的同时,保持表面活性,以稳定聚合期间含氟聚合物颗粒在介质中的分散体。开始之后以及将含烃表面活性剂计量加入含水介质期间,含氟单体的聚合可持续完成,如果持续聚合需要,则任选具有向含水介质中加入更多引发剂的步骤。优选地,在方法1的该变型中以及在方法1和2中,在聚合期间的任何时间,含水介质中均不存在或不添加含卤素的表面活性剂。下文公开的优选要求也应用于该聚合方法实施例。

[0042] 本发明方法的优选实施例是钝化含烃表面活性剂(优选烃表面活性剂)的附加步骤,所述步骤用于方法1的步骤(d)以及方法2的稳定阶段中。增稳表面活性剂的钝化降低了表面活性剂的调聚性,从而减少了开始后聚合达到指定固含量的时间。钝化优选通过氧化表面活性剂来实现,如通过优选在钝化辅助剂存在下使其与氧化剂反应,如下文中所述。

[0043] 就方法1中含氟单体聚合开始前提供分散于含水介质中的聚合位点的优选附加步

骤而言,该附加步骤也优选包括于方法2中所述的初始阶段实施中。这些聚合位点用作含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料制备的成核位点,根据具体情况,聚合期间在其上生长分散颗粒,使得含氟聚合物颗粒最终分散体中的含氟聚合物颗粒尺寸小于不存在此类聚合位点的情况。聚合位点可来自许多来源。例如,它们可来自含氟聚合物,如在表面活性剂存在下由晶种聚合制得,以获得为其中形成它们的含水介质中的分散颗粒形式的含氟聚合物。此类表面活性剂可为含卤素的表面活性剂如含氟表面活性剂,其中表面活性剂碳原子上的一价取代基主要为氟。与用于稳定由聚合步骤获得的含氟聚合物颗粒分散体的含烃表面活性剂相比,仅需要少量的含卤素的表面活性剂来保持该分散体。这降低了从含水介质中移除或回收(如果需要)的含卤素的表面活性剂的量。

[0044] 作为另外一种选择,聚合位点的分散体可为含烃位点,优选烃位点。烃增稳表面活性剂和烃聚合位点的组合提供不含含卤素的表面活性剂的聚合体系,消除了对含卤素的表面活性剂的需要。

[0045] 本发明的另一个令人惊奇的结果是聚合方法(方法1或方法2,优选包括优选的实施例)获得非常高的分散含氟聚合物颗粒固含量的能力。优选地,固含量为45重量%并且大于45重量%。因此,所述方法提供如此高含量的固体分散体,尤其是PTFE分散体,其由含烃表面活性剂稳定,并且直接由实例10中公开的聚合获得,不需要单独的浓缩步骤。

具体实施方式

[0046] 含氟单体/含氟聚合物

[0047] 含氟单体为聚合或共聚以制备含氟聚合物(优选氟塑料)的单体。含氟聚合物(包括氟塑料)优选包含以所述聚合物的重量计至少35重量%的氟。下文公开主要应用于聚合以制备含氟聚合物,但是本公开也适于制备氟塑料。当氢存在于含氟聚合物中时,以所述含氟聚合物的总重量计,氢的量优选为5重量%或更低。优选的氟塑料为全氟塑料,它是其中除共聚单体、端基或聚合物主链侧基以外,形成聚合物链或主链的碳原子上的一价取代基为氟原子的聚合物。优选地,共聚单体、端基或侧基结构将提供相对于全氟塑料总重量不超过共2重量%是C-H部分,更优选不超过1重量%的C-H部分。优选地,以所述氟塑料的总重量计,全氟塑料的氢含量(如果存在的话)不超过0.2重量%。所述全氟塑料得自聚合的全氟单体。

[0048] 优选的含氟聚合物为最通常表现出熔融温度并且具有结晶度,使得它们不是含氟弹性体的含氟聚合物。通常具有结晶度和熔融温度特征的此类含氟聚合物被称为氟塑料,包括全氟塑料。优选的氟塑料和全氟塑料具有足够的结晶度,使得根据ASTM D-4591测得,它们具有经由差示扫描量热法(DSC)至少9J/g的熔解热,或如果它们是无定形的如TFE/PDD共聚物,则具有50℃或更高的玻璃化转变温度。与含氟弹性体的其它差别在于,优选的氟塑料和全氟塑料不表现出玻璃化转变温度低于25℃的含氟弹性体特征。此外,氟塑料和全氟塑料不具有低挠曲模量、高伸长率以及交联后从变形快速恢复的组合。该事实的一个意义在于,由本发明制得的氟塑料包含非常高分子量的聚合物如聚四氟乙烯(PTFE),比由交联获得它们强度的含氟弹性体的分子量高得多。与含氟弹性体(未交联)非常低的分子量相比,此类PTFE具有至少1,000,000的分子量(M_n),通常大大超出该量,例如至少2,000,000。含氟弹性体具有的 M_n 为PTFE M_n 的小部分,并且经由交联获得它们的尺寸完整性,从而如果

聚合方法制得较低分子量的聚合物则是符合要求的,即与制备氟塑料相比,制备含氟弹性体可更耐受含水聚合介质中存在的调聚活性。预计在本发明方法中使用含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂),将阻止获得高分子量的氟塑料。尽管这样预计,本发明方法获得高分子量的氟塑料,尤其是PTFE。

[0049] 更详细地讲,用于本发明方法中的优选含氟单体优选为全氟单体,独立地选自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)、全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷(PMD)、全氟(乙烷基醚)、和全氟(丁烷基乙烷基醚)、以及它们的混合物。优选的全氟(乙烷基醚)包括全氟(烷基乙烷基醚)单体(PAVE),其中所述烷基包含1至5个碳原子,如全氟(丙基乙烷基醚)(PPVE)、全氟(乙基乙烷基醚)(PEVE)、和全氟(甲基乙烷基醚)(PMVE)、以及它们的混合物。

[0050] 全氟乙烷基醚还包括可用于将官能度引入到含氟聚合物(优选氟塑料,最优选全氟塑料)中的那些。这些包括 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}_f)_a-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFR}'_f\text{SO}_2\text{F}$,其中 R_f 和 R'_f 独立地选自F或具有1至10个碳原子的全氟化烷基, $a=0,1$ 或 2 。此类聚合物公开于美国专利3,282,875($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$,全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酰氟))以及美国专利4,358,545和4,940,525($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$)中。另一个例子是美国专利4,552,631中公开的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (全氟(4,7-二氧杂-5-甲基-8-壬烯酸)的甲基酯)。具有腈、氰酸酯、氨基甲酸根和膦酸官能团的类似氟代乙烷基醚公开于美国专利5,637,748;6,300,445;和6,177,196中。

[0051] 本发明尤其可用于在制备聚四氟乙烯(PTFE)全氟塑料(包括改性的PTFE)时聚合制备其在含水介质中的分散体。聚四氟乙烯(PTFE)是指(a)不存在任何显著共聚单体的聚合的四氟乙烯自身,即均聚物,和(b)改性的PTFE,其为TFE与此类低浓度共聚单体的共聚物,所得聚合物的熔点不显著降低至PTFE熔点以下。改性的PTFE包含少量的共聚单体改性剂,所述改性剂降低结晶度以改善加工,此类单体的例子如全氟烯烃(尤其是六氟丙烯(HFP)或全氟(丁基)乙烯)和全氟(烷基乙烷基醚)(PAVE),其中烷基包含1至5个碳原子,尤其全氟(乙基乙烷基醚)(PEVE)和全氟(丙基乙烷基醚)(PPVE)。以PTFE中存在的TFE和共聚单体的总重量计,此类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%的最小量以获得显著的效果。PTFE(和改性PTFE)通常具有至少约 $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$,并且优选至少 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融蠕变粘度,并且在如此高的熔融粘度下,所述聚合物在熔融态下不流动,因此不是可熔融加工的聚合物(氟塑料)。熔融蠕变粘度的测量公开于美国专利7,763,680第4栏中。PTFE的高熔融粘度起因于其极高的分子量(M_n),例如至少 10^6 。PTFE的特征还在于其至少 330°C (第1次加热),通常至少 331°C ,并且最通常至少 332°C (均是第1次加热)的高熔融温度。根据ASTM D1238在 372°C 下并且使用5kg砝码测定熔体流动速率(MFR)时,起因于其极高熔融粘度的PTFE的不可熔融流动性使自身表现为不可熔融流动状态。该不可熔融流动状态是MFR为0。PTFE的高熔融粘度降低了熔融PTFE在第一次加热冷却后重新形成“原生态聚合”晶体结构的能力。因此,该高熔融粘度造成与第一次加热熔融PTFE相比(例如至少 75J/g),第二次加热获得的熔解热更低(例如至多 55J/g),表现出至少 20J/g 的熔解热差值。PTFE的高熔融粘度能够使其标准比重(SSG)可测,成为极高分子量的特征。SSG测量方法(ASTM D4895,还描述于美国专利4,036,802中)包括在高于其熔融温度下烧结自立式SSG样本(无容器)而不改变SSG样本尺寸。SSG样本在烧结期间不流动。

[0052] 本发明的方法还可用于聚合低分子量的PTFE全氟塑料,其被通常称为PTFE超细粉,以与上述PTFE相区分。PTFE超细粉的分子量与PTFE相比较低,即PTFE超细粉的分子量(M_n)一般在 10^4 至 10^5 范围内。PTFE超细粉的该较低分子量效果在于,它在熔融态具有流动性,与不可熔融流动的PTFE相对照。PTFE具有熔融流动性,其特征在于根据ASTM D1238,在 372°C 下使用5kg砝码对熔融聚合物测得至少 $0.01\text{g}/10\text{min}$,优选至少 $0.1\text{g}/10\text{min}$,并且更优选至少 $5\text{g}/10\text{min}$,并且还更优选至少 $10\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率(MFR)。

[0053] 虽然PTFE超细粉的低分子量向聚合物赋予熔融流动性,但是PTFE超细粉自身是不可熔融加工成形的,即由PTFE超细粉熔体模塑的制品由于极脆而是无用的。由于其分子量低(相对于不可熔融流动的PTFE),所以它没有强度。PTFE超细粉的挤出长丝非常脆,一弯即折。一般来讲,不能制成用于本发明的PTFE超细粉的拉伸或挠曲测试用压模板,因为当从压缩模具中取出时,所述板断裂或碎裂,从而不能测试拉伸特性或MIT挠曲寿命。实际上,该聚合物不具有(0)拉伸强度并且MIT挠曲寿命为零次循环。相比之下,PTFE是柔性而不是脆性的,由例如至少1000个循环,优选至少2000个循环的MIT挠曲寿命(ASTM D-2176,使用8密耳(0.21mm)厚的压模膜)示出。

[0054] 本发明还可用于制备可熔融加工的氟塑料(包括全氟塑料)的分散体,其也是可熔融加工成形的。可熔融加工的是指氟塑料可以熔融态加工,即使用常规加工设备如挤出机和注塑机由熔体制成可用的成型制品如膜、纤维和管材。可熔融加工成形的是指所得的加工制品以熔融态加工后表现出足以用于它们指定用途的强度和韧性。该足够强度的特征在于氟塑料自身表现出如上所述测得的至少1000个循环,优选至少2000个循环的MIT挠曲寿命。氟塑料的强度由它不是脆性的来表示。除非另外指明,下文所述的氟塑料是可熔融加工的并且可熔融加工成形的。

[0055] 此类可熔融加工的含氟聚合物(优选氟塑料,最优选全氟塑料)的例子包括均聚物如聚三氟氯乙烯和聚亚乙烯基氟(PVDF),和四氟乙烯(TFE)与至少一种全氟化共聚单体(共聚单体)的共聚物,所述共聚单体通常以足量存在于所述聚合物中,以将共聚物的熔点显著降低至PTFE熔点以下,例如降低至不超过 315°C 的熔融温度。

[0056] 可熔融加工的TFE共聚物通常将一定量的共聚单体掺入到所述共聚物中,以提供具有 0.1 至 $200\text{g}/10\text{min}$ 熔体流动速率(MFR)的共聚物,所述熔体流动速率根据ASTM D-1238,在熔融聚合物上使用5kg砝码以及对具体共聚物而言标准的熔融温度测得。MFR优选在 1 至 $100\text{g}/10\text{min}$,最优选约 1 至约 $50\text{g}/10\text{min}$ 范围内。

[0057] 优选用于本发明实践中的可熔融加工的共聚物包含至少40-99摩尔%,优选60-99摩尔%的四氟乙烯单元,和1-60摩尔%,优选1-40摩尔%的至少一种其它单体,共计100摩尔%。与TFE形成全氟塑料的优选共聚单体是具有3至8个碳原子的全氟烯烃,如六氟丙烯(HFP)和/或全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE),其中直链或支化烷基包含1至5个碳原子。优选的PAVE单体是其中烷基包含1、2、3或4个碳原子的那些,并且所述共聚物可使用若干PAVE单体制得。优选的TFE共聚物包括FEP(TFE/HFP共聚物)、PFA(TFE/PAVE共聚物)、TFE/HFP/PAVE(其中PAVE为PEVE和/或PPVE)、和MFA(TFE/PMVE/PAVE,其中PAVE的烷基具有至少两个碳原子)。ASTM D1238下FEP和PFA的MFR测定标准条件为在塑度计中的熔融聚合物上使用5kg砝码和塑度计内 372°C 的熔融温度。

[0058] 本发明还适于使含氟单体聚合,所述单体提供聚合物链中的 $-\text{CH}_2-$ 重复基团以及

全卤代碳重复基团,优选TFE和/或HFP,其中所得聚合物为氟塑料而不是含氟弹性体。优选地,以所述氟塑料的总重量计,氟塑料的氢含量为5重量%或更少。此类氟塑料的例子为基于TFE/偏二氟乙烯的共聚物,其中掺入到TFE共聚物中的VF₂和其它单体的量不足以向所述共聚物赋予含氟弹性体特征(见实例11)。优选的氟塑料包含25重量%或更少,更优选20重量%或更少,甚至更优选15重量%或更少的VF₂。

[0059] 优选的氟塑料为选自PTFE的全氟塑料,以及上述可熔融加工成形的共聚物,所述共聚物包含60-98重量%的四氟乙烯单元和2-40重量%的至少一种其它全氟单体。另一类优选的氟塑料是其中聚合物链包含大于75重量%全卤代单体单元(优选TFE、HFP、以及它们的混合物),优选至少78重量%此类重复单元,更优选至少80重量%此类重复单元,并且最优选至少85重量%此类单元的那些。TFE是优选的卤代碳重复单元。达到共计100重量%共聚物的其余重复单元可选自包含C-H的共聚单体或卤代碳共聚单体,优选全氟烯烃如上述HFP和PAVE单体。

[0060] 聚合方法

[0061] 在聚合反应器内实施聚合方法。聚合方法描述为制备含氟聚合物或其在含水聚合介质中的分散体,所述方法还适于制备为含水介质中分散体形式的氟塑料和全氟塑料。所述反应器配备用于反应器内含水介质的搅拌器,以在聚合开始时和之后提供自由基与单体如TFE之间最终充分的相互作用,获得适宜的反应速率与共聚单体(如果用于聚合中)的均匀掺入。所述反应器优选包括围绕所述反应器的夹套,以便通过控温热交换介质的循环,便利地调节反应温度。含水介质优选为去离子且脱气的水。对于加入到反应器内的任何溶液中的水也是如此,如包含聚合引发剂和增稳表面活性剂的溶液。反应器的温度,从而含水介质的温度,将为25至120℃,优选40至120℃,更优选50至120℃,甚至更优选60至120℃,并且最优选70至120℃。在实施中,用含氟单体将反应器增压。将反应器增压是将含氟单体加入到反应器内以将反应器内部压力增至或接近聚合开始和/或实施(操作压力)时的压力。将采用的典型压力(操作压力)为30至1000psig(0.3至7.0MPa),优选1至800psig(0.1至5.6MPa)。然后可将自由基聚合引发剂的水溶液以足量泵送到反应器内,以致使聚合开始。聚合开始(引发)是聚合的开端。为简化起见,该开始由反应器压力降低示出,例如10psi(69kPa)压降,表示聚合过程中含氟单体消耗的开始,从而表示聚合开始。取该压降值表示压降是由含氟单体消耗造成的。如果确信较小的压降不只是非聚合开始的内部反应器压力的变化,则本领域技术人员可依靠更小的压降。本领域技术人员可依靠不同的所有参数,指出聚合的开始。例如,在压力需求体系中,反应器压力的降低由进行反应器的单体流立即补偿以保持压力。在该体系中,认为进入反应器的一定量压力需求单体流指示聚合的开始。无论依靠什么参数,批料之间应采用相同的参数来提供可比较的结果如批加工时间。旨在聚合中与例如TFE共聚的相对惰性的含氟单体如六氟丙烯(HFP)可在用较活泼的TFE含氟单体增压之前就已存在于反应器内。开始后,将附加的含氟单体加入到反应器内以将反应器内部压力保持在操作压力下。搅拌含水介质获得聚合速率和共聚单体(如果存在)的均匀掺入。

[0062] 如方法2中所述,稳定阶段优选紧接着初始阶段。延迟加入含烃增稳表面活性剂,直至方法1中引发已发生以及直至方法2中的稳定阶段。延迟量(时间)将取决于所用的表面活性剂和所聚合的一种或多种含氟单体。含烃表面活性剂在方法1和方法2中的用作是稳定

聚合过程期间形成的含氟聚合物颗粒的分散体,从而在该含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)存在下发生聚合,如方法2中稳定阶段所述。含氟聚合物颗粒的稳定是指这些颗粒在搅拌期间分散于含水介质中,而不是彼此聚集形成凝结物。凝结物是聚合期间形成的不可分散的含氟聚合物。该不可分散的含氟聚合物包括粘附反应器内壁的含氟聚合物(如果存在的话)和不分散于聚合介质中的所有未粘附的含氟聚合物。该分散体在聚合结束以及停止搅拌后持续存在。当含氟聚合物为优选的氟塑料,最优选的全氟塑料时,该稳定效果的公开以及涉及含氟聚合物的凝结物的描述同样适用。

[0063] 本发明的聚合方法优选具有如上文涉及表面活性剂时所述的两个条件。第一,在方法1中的聚合开始时,含水聚合介质优选基本上不含表面活性剂(水溶性含烃表面活性剂(和烃表面活性剂)和含卤素的表面活性剂(和含氟表面活性剂))。第二,增稳表面活性剂(其为含烃表面活性剂,优选烃表面活性剂)优选不向含水聚合介质中添加,直至聚合方法1中聚合开始之后,以及方法2中初始阶段之后。

[0064] 就基本上不含含烃表面活性剂而言,可在聚合开始之前存在于含水介质中的不会不利于聚合的含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)的量将取决于具体的含烃表面活性剂。一般来讲,该量优选应不超过50ppm,优选不超过40、30、20或15ppm。本文中ppm的定义在实例下给出。此外,含烃表面活性剂的这种存在不足以稳定含氟聚合物颗粒的最终分散体。石蜡可存在于含水介质中以减少凝结物的形成。这是水溶性不足以抑制聚合的烃材料。这些ppm量也适用于在方法1的聚合开始之前的含水聚合介质中,以及在方法2的聚合过程初始阶段的含氟聚合物颗粒初始分散体中,基本上不含含卤素的表面活性剂(包括含氟表面活性剂)。这些ppm量还适用于根据方法2的优选形式,在初始阶段聚合反应器基本上不含含烃化合物。最优选地,存在于含水聚合介质中的任何和所有含卤素的表面活性剂(包括含氟表面活性剂)的量在本发明聚合方法(包括如方法1和2中所述的实施例)实施期间的任何时间不超过5ppm,并且最优选不向聚合反应器内添加含卤素的表面活性剂。

[0065] 就延缓将含烃表面活性剂作为增稳表面活性剂加入到含水介质中而言,这种延缓有益于降低增稳表面活性剂对聚合的任何调聚效应。该延缓可由开始将增稳表面活性剂加入到含水介质中时在含水聚合介质中形成的含氟聚合物浓度来测定,并且可由下式表示:

[0066] 以重量%为单位的含氟聚合物浓度 $=([A \div (B+A)] \times 100,$

[0067] 其中A为开始加入表面活性剂之前形成的分散含氟聚合物的重量,而B为开始加入增稳表面活性剂时聚合反应器内水的重量。加入到反应器内的包含B(上式)的水可包含溶解的成分如引发剂。为简化起见,由实例1中示出的含氟聚合物浓度计算示出,水添加物均被认为完全是水。认为所形成的所有含氟聚合物均存在于含水介质中。A由直至开始加入表面活性剂时消耗的含氟单体量(重量)确定,因为在聚合中不会过早形成凝结物。当含氟单体是保持反应器内聚合过程压力(操作)的单体时,所消耗的含氟单体量是加入到反应器内保持(补足)该压力直至开始加入增稳表面活性剂时的量。当存在共聚单体并且其量不由补充以保持压力来测定时,假定掺入到含氟聚合物中的共聚单体是均匀的。从而,产生的聚合物的量(A)可通过加入到反应器内的所消耗含氟单体例如TFE除以数量1,减去含氟聚合物中共聚单体的重量份数而计算出来。B是加入到反应器内直至开始加入表面活性剂时所有水添加物的重量之和。因此,B包括加入到反应器内的初始水量和所有附加的水加入量,其形式如成核表面活性剂溶液、盐(如果存在的话)溶液和聚合位点部分中论述的氧化剂溶

液、用于引发聚合的引发剂溶液、和泵送到含水介质中直至开始加入表面活性剂时的附加引发剂溶液。

[0068] 已发现,过早将含烃增稳表面活性剂加入到含水聚合介质中,极度抑制了含氟单体聚合成含氟聚合物。因此,优选在开始加入表面活性剂时,含水聚合介质中的含氟聚合物浓度为至少0.6重量%,更优选至少0.7,或至少0.8,或至少1重量%。甚至更优选地,含氟聚合物浓度为至少1.2重量%,并且就可熔融加工成形的含氟聚合物如FEP和PFA而言,所述浓度优选为至少2重量%,并且就PTFE而言,所述浓度优选为至少1重量%,更优选至少1.6重量%。含氟聚合物的这些浓度同样适用于氟塑料和全氟塑料。开始计量增稳表面活性剂的最大延迟度将取决于所聚合的一种或多种含氟单体以及就所获得的分散体固含量而言认为可接受的凝结物重量%。

[0069] 当开始将含烃增稳表面活性剂加入到含水聚合介质中时,该加入优选通过以一定速率将表面活性剂计量加入到含水介质中来完成,所述速率在降低增稳表面活性剂调聚活性的同时,保持表面活性,以形成含水聚合介质中稳定的含氟聚合物(优选氟塑料,更优选全氟塑料)颗粒分散体。计量速率优选为0.005至1.4g/L-hr,更优选0.005至1.0g/L-hr,并且甚至更优选0.01至0.8g/L-hr。在表达g/L-hr中,g为表面活性剂自身重量,以克为单位,1为反应器体积,以升为单位,而hr为时间单位。高固含量分散体的优选计量速率示于实例10中。聚合期间含烃增稳表面活性剂(包括烃表面活性剂)的添加时间增量优选为至少每20分钟,优选至少每10分钟,更优选至少每5分钟,和/或最优选连续的。所加入的此类表面活性剂的量及其加入时间将取决于所聚合的一种或多种含氟单体。过少的表面活性剂造成凝结物增加,而过多的表面活性剂减缓聚合,并且抑制聚合物链的增长。就开始加入表面活性剂而言,这些计量速率中的每一个可与上述含氟聚合物、氟塑料和全氟塑料的每一个重量%浓度一起使用。计量速率适用于表面活性剂,但是适用于加入到反应器内的含水介质中时其中存在表面活性剂的溶液。

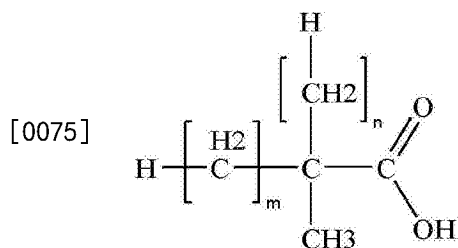
[0070] 就用于本发明方法中以稳定由所述方法形成的含氟聚合物、氟塑料和全氟塑料颗粒分散体的含烃表面活性剂而言,该表面活性剂为具有疏水和亲水部分的化合物,这能够使其能够在含水介质中分散并且稳定疏水性实体如上述颗粒。该定义同样适用于实施聚合方法1的步骤(b)和(c)时含水介质基本上不含的表面活性剂,并且为方法2的优选形式,其中在初始阶段的初始分散体制备后含水介质基本上不含水溶性含烃化合物,并且所述水溶性含烃化合物选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、和阴离子表面活性剂。

[0071] 含烃增稳表面活性剂(包括烃表面活性剂)优选为阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂具有带负电的亲水部分如羧酸盐、磺酸盐或硫酸盐,和作为疏水部分的长链烃部分如烷基。在稳定环境下,表面活性剂通过用朝向水相中颗粒和表面活性剂亲水部分的表面活性剂疏水部分覆盖颗粒,稳定聚合物颗粒。阴离子表面活性剂加强了该稳定作用,带电特征提供颗粒间电荷的相斥作用。表面活性剂通常显著降低包含表面活性剂的含水介质的表面张力。

[0072] 一种示例性阴离子烃表面活性剂为高度支化的C10叔羧酸,其以商品名Versatic® 10由Resolution Performance Products提供。

[0073] Versatic® 10

[0074] 新癸酸(n+m=7)

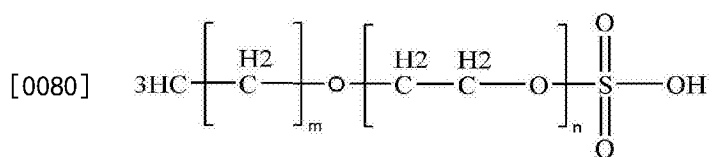


[0076] 另一种可用的阴离子烃表面活性剂为聚直链烷基醚磺酸钠,其以商品名 **Avanel[®] S** 系列由BASF提供。环氧乙烷链向所述表面活性剂提供了非离子特性,而磺酸根基团提供了一定的阴离子特性。

[0077] **Avanel[®]**

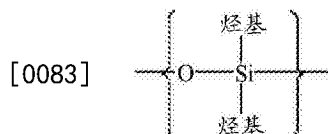
[0078] S-70($n=7, m=11-14$)

[0079] S-74($n=3, m=8$)



[0081] 另一类烃表面活性剂是由式R-L-M表示的那些阴离子表面活性剂,其中R优选为包含6至17个碳原子的直链烷基,L选自 $-\text{ArSO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$,并且M为一价阳离子,优选 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。 $-\text{ArSO}_3^-$ 为芳基磺酸根。这些表面活性剂中优选的是由式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{L}-\text{M}$ 表示的那些,其中 n 为6至17的整数,并且L选自 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、或 $-\text{COOM}$,并且L和M具有与上文相同的含义。尤其优选R-L-M表面活性剂,其中R基团为具有12至16个碳原子的烷基,并且其中L为硫酸根、以及它们的混合物,如十二烷基硫酸钠(SDS)。就商业用途而言,SDS(有时称为月桂基硫酸钠)通常得自椰子油或棕榈仁油给料,并且主要包含十二烷基硫酸钠,但是可包含微量的其它具有不同R基团的R-L-M表面活性剂。

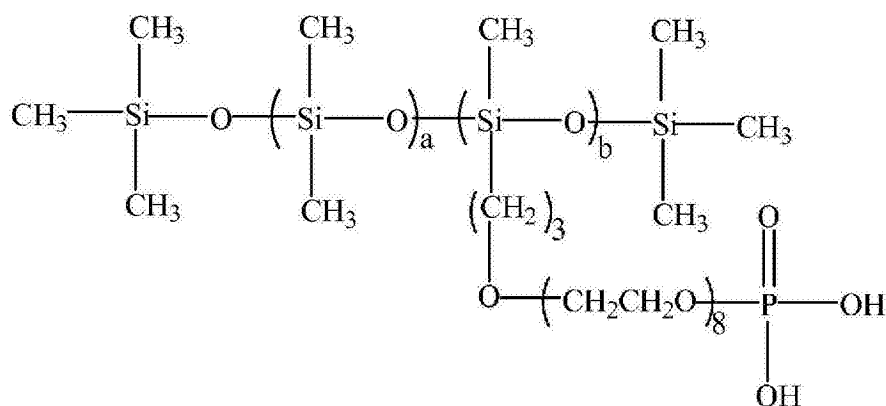
[0082] 另一类表面活性剂为硅氧烷表面活性剂。具体地讲,硅氧烷表面活性剂和聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面活性剂描述于“Silicone Surfactants”(R.M.Hill, Marcel Dekker, Inc., ISBN:0-8247-00104)中。硅氧烷表面活性剂的结构包括定义的疏水和亲水部分,亲水部分向表面活性剂赋予水溶解度。所述疏水部分包含一个或多个二烷基硅氧烷单元:



[0084] 其中硅氧烷链中硅原子上的取代基完全是烃基。在可被卤素如氟取代的烃基碳原子全部被氢原子取代的情况下,这些硅氧烷表面活性剂也可被认为是烃表面活性剂,即烃基碳原子上的一价取代基为氢。

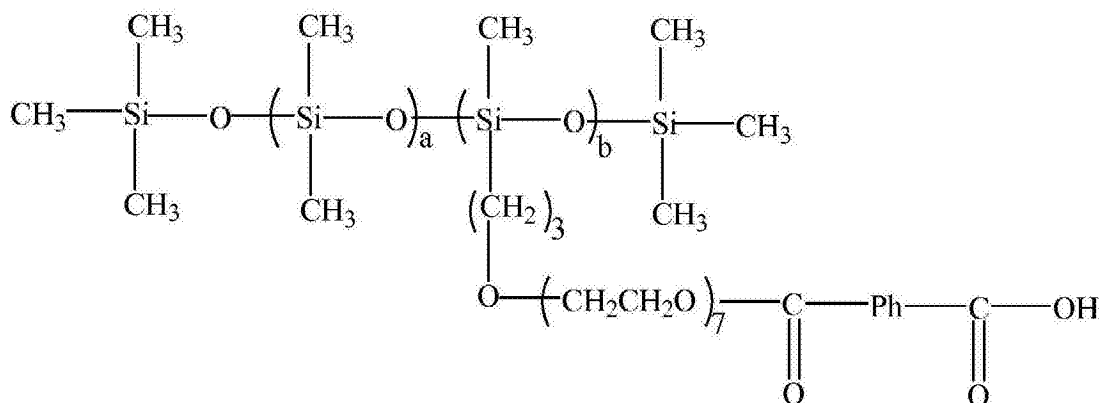
[0085] 硅氧烷表面活性剂的亲水部分可包含一个或多个极性部分,包括离子基团如硫酸根、磺酸根、膦酸根、磷酸酯、羧酸根、碳酸根、磺基琥珀酸根、牛磺酸根(为游离酸、盐或酯)、氧化膦、甜菜碱、甜菜碱共聚多元醇或季铵盐。

[0086] 基于硅氧烷并且是阴离子型的烃表面活性剂例子是购自Noveon Consumer Specialties, Inc(Lubrizol Advanced Materials, Inc.分部)的如下表面活性剂:



SilSense™ PE-100 硅氧烷

[0087]



SilSense™ CA-1 硅氧烷

[0088] 可用于本发明的另一个阴离子烃表面活性剂例子是购自Akzo Nobel Surface Chemistry LLC的磺基琥珀酸酯表面活性剂Lankropol® K8300。所述表面活性剂报导如下：

[0089] 丁二酸、磺基-、4-(1-甲基-2-((1-氧代-9-十八烯基)氨基)乙基)酯、二钠盐；CAS No.: 67815-88-7

[0090] 可用于本发明的其它磺基琥珀酸酯烃表面活性剂为以商品名Emulsogen® SB10得自Clariant的磺基琥珀酸二异癸酯钠盐，和以商品名Polirol® TR/LNA得自Cesapinia Chemicals的磺基琥珀酸二异十三烷基酯钠盐。

[0091] 聚合方法中优选作为增稳表面活性剂的烃表面活性剂为阴离子表面活性剂，并且这些表面活性剂中最优选的为上述R-L-M表面活性剂，尤其是十二烷基硫酸钠(SDS)。

[0092] 就用于本发明聚合方法中的水溶性自由基聚合引发剂而言(方法1所述的步骤(c)，并且造成聚合，尤其是在方法2的稳定阶段中)，将该引发剂加入到反应器内的含水聚合介质中，造成加压反应器内的聚合引发。所加入的引发剂的量将取决于所聚合的含氟单体。优选的引发剂是高度活性的无机引发剂如无机过酸的水溶性盐。优选的引发剂为过硫酸盐，例如过硫酸铵或过硫酸钾。优选的过硫酸盐引发剂基本上不含金属离子，并且最优选的是铵盐。然而就TFE至PTFE的聚合而言，优选的引发剂为有机过酸如过氧化二琥珀酸(DSP)，它是高度惰性的，从而需要许多的量例如至少600ppm与较少量的高度活性引发剂如无机过硫酸盐一起来致使引发。引发剂的活性是指引发剂形成自由基的能力，所述自由基

能够在含水聚合介质中,在上文所述的反应器内实施聚合的25、40、50、60或70至120℃的介质温度下引发聚合。引发剂和聚合温度的选择优选相匹配,使得无论自由基是热引发的,还是它们的形成是因促进剂或还原剂的存在而促成的,由引发剂生成自由基是由含水介质温度引起的。聚合引发剂优选不含碱金属离子。加入造成引发的引发剂可增补随着聚合的进行可能需要的附加引发剂。

[0093] 引发时存在的含氟单体的量和本体将取决于所制备的含氟聚合物、氟塑料、或全氟塑料。在改性PTFE的情况下,改性单体一般在预载到反应器内时全部加入。对于用于与TFE聚合形成可熔融加工的氟塑料的共聚单体而言也是如此,然而共聚单体可随着聚合的进行加入。聚合开始后,加入附加的TFE(和共聚单体,如果有的话)以保持所期望的反应器压力。当期望分子量控制时,可加入链转移剂。就某些聚合而言,可在聚合期间加入附加的聚合引发剂。

[0094] 当已达到所需量的聚合物或固含量而结束聚合后(通常若干小时),停止搅拌和给料。搅拌的停止和含氟单体给料的停止是聚合的结束。排空反应器,并且将反应器内含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)颗粒的原生分散体转移到冷却或保温容器中。因此,聚合方法为批量方法。

[0095] 含水分散体(为由本发明方法制得的所述颗粒的分散体)的固含量优选为至少10重量%,优选至少16重量%。更优选地,含氟聚合物(包括氟塑料或全氟塑料)固含量为至少20重量%。本发明的任何方法可获得至多33-35重量%的固含量。令人惊奇的是,如实例10中所述,也可获得更高的固含量,例如45重量%以及大于45重量%。可获得至多60重量%,以及甚至至多65重量%的固含量。固含量为加入到反应器内的这些颗粒和总水的合并重量计,分散于含水介质中的这些含氟聚合物颗粒的重量%。总水是聚合过程期间加入的水的总量方法,包括聚合引发前加入到反应器内的任何水。固含量重量%的计算如下: $100 \times [\text{分散体中含氟聚合物颗粒的重量} \div (\text{所述含氟聚合物颗粒的重量} + \text{水的总重量})]$ 。在固含量的计算中,加入到含水介质中的成分的溶液如引发剂溶液被认为完全是水。其含水分散体中含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)颗粒的优选粒度($D_v(50)$)优选为100至300nm。

[0096] 优选地,由聚合形成的以凝结物形式存在的含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)的量占分别制得的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料总量的不大于5重量%。在本发明优选的方法中,聚合制得不大于3重量%,或不大于2或1重量%,最优选不大于0.5重量%的以凝结物形式存在的此类聚合物。更优选地,凝结物的量小于这些量中的每一个。优选控制最低固含量,以将凝结物最小化至上述量。

[0097] 可将原生态聚合的分散体转移到分散体浓缩操作过程中,所述操作通过已知方法制得通常用非离子烃表面活性剂稳定的浓缩分散体。烃表面活性剂可用于此用途,因为在聚合结束后实施含水介质中分散体的浓缩。浓缩分散体的固含量通常为35至70重量%,更通常为45至65重量%。实例10公开,由聚合直接获得高于45重量%的固含量,从而不需要任何浓缩步骤。作为另外一种选择,为用作模塑树脂,通常通过凝结将含氟聚合物树脂从含氟聚合物分散体中分离出来,并且移除含水介质。然后干燥含氟聚合物,接着加工成便利形式诸如薄片、碎片或小丸,以用于后续熔融加工操作中。可制备某种等级的PTFE分散体以用于产生精细粉末。为此用途,将分散体凝结,除去含水介质,并且使PTFE干燥以产生精细粉末。

[0098] 含烃表面活性剂的钝化

[0099] 在本文公开发明聚合方法任何实施例中的一个优选实施例中,将用于稳定含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)颗粒分散体的含烃表面活性剂钝化。还优选的是,钝化的增稳表面活性剂为阴离子。钝化是处理含烃表面活性剂以降低其调聚性。

[0100] 在一个实施例中,在计量(加入)到含水介质中之前,将计量(加入)到含水聚合介质中的增稳表面活性剂钝化。优选地,钝化的增稳表面活性剂为该表面活性剂与氧化剂如过氧化氢的反应产物。优选在含水介质中,在不大于50℃的温度下实施形成该反应产物的反应。该反应温度与最通常在其中实施聚合的含水介质的温度即至少60℃的温度形成对比。

[0101] 由钝化造成的增稳表面活性剂调聚性的降低提供了改善,包括下列一种或多种:
1)减少了在含水介质中获得所需含氟聚合物固含量的聚合时间,而凝结物无任何显著增加,和/或2)减少了引发之后,可将增稳表面活性剂加入到含水介质中之前的延迟时间。因此,钝化优选提高了表面活性剂的功效。虽然调聚性因钝化而降低,但是钝化的表面活性剂仍执行其稳定含水介质中含氟聚合物颗粒分散体的表面活性剂功能。

[0102] 可通过使增稳表面活性剂与过氧化氢水溶液反应来实施钝化。还优选使用用于氧化反应的钝化辅助剂,以加速(催化)氧化反应。该辅助剂优选为金属离子,其优选以可溶于聚合反应器内含水介质中的形式提供。通过使金属离子为盐形式,即金属离子为盐的阳离子,可达到该溶解度。优选地,所述盐是无机的,并且盐的阴离子可为提供该溶解度的任何阴离子,盐中包含或不包含水合水。然而,所述阴离子不对聚合或含氟聚合物产物具有不利影响。金属盐的优选阴离子例子包括硫酸根、亚硫酸根、和氯离子。

[0103] 优选地,金属离子的金属具有多个正价,有时称为多个氧化态。用于与过氧化氢氧化反应的金属离子催化剂例子包括Fe、Mn和Cu。

[0104] 即使加速,使用过氧化氢作为氧化剂的氧化反应仍缓慢,花费例如至少30分钟来完成。实施氧化反应的方法如下:形成增稳表面活性剂的水溶液。以硫酸铁水合物钝化辅助剂形式加入 Fe^{+2} 金属离子,并且使其溶于该溶液中。可通过加入适宜的试剂调节所述溶液的pH,以促进氧化反应。搅拌溶液,并且将过氧化氢缓慢加入到溶液中。过氧化物与 Fe^{+2} 的重量比一般可为20:1至400:1,优选30:1至300:1,并且更优选60:1至200:1。过氧化物与增稳表面活性剂如SDS的重量比可为0.15:1至3.5:1,优选0.3:1至2.6:1,并且更优选0.5:1至1.6:1。在氧化反应完成后,可使用所得水溶液,以上述方式在聚合期间将钝化表面活性剂加入到含水聚合介质中。因此,水溶液中的水优选是脱气的且去离子的,如含水聚合介质那样,使得与钝化表面活性剂一起加入到反应器内的水不会不利于聚合或所得含氟聚合物。反应物与钝化辅助剂(如果存在的话)的这些比例适于钝化任何和所有的上述用于稳定含氟聚合物颗粒分散体的含烃表面活性剂和烃表面活性剂。

[0105] 当与含水聚合介质分离制备时,在其中实施钝化反应的水溶液中,钝化表面活性剂在其组成上是均匀的。这是指,聚合结束时加入到反应器含水介质中的钝化表面活性剂组成与其开始加入到反应器内时的组成相同。

[0106] 使用过氧化氢钝化增稳表面活性剂不生成任何将伴随钝化表面活性剂溶液加入到反应器内的盐。当在聚合期间以足量存在时,盐可能是有害的,如造成凝结物增加。

[0107] 其中使用过氧化氢作为氧化剂实施钝化反应的水溶液的温度是重要的。有效致使过氧化物与增稳表面活性剂氧化反应的优选温度范围为1至50℃,优选5至45℃,并且最优

选10至45℃。随着温度自45℃上升,反应性急剧降低,并且在高于50℃的温度下几乎不存在。因此,在60℃及更高的常见聚合温度下,不能获得所吸取的钝化效果。因此,使用过氧化氢作为氧化剂的钝化反应优选与含水聚合介质分离实施。

[0108] 通过在不同的水溶液温度下实施增稳表面活性剂与过氧化氢之间的氧化反应,然后使用钝化表面活性剂作为增稳表面活性剂,加入到含氟单体聚合的含水聚合介质中,并且比较获得含水聚合介质中指定含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)固含量所需的聚合(批加工)时间,确定钝化效果。优选地,钝化是有效的,使得批处理时间减少至少10%,优选至少20%,更优选至少35%,并且最优选至少50%。批处理时间是就指定的聚合固含量结果而言,自聚合开始直至聚合结束的时间。当制备不同固含量的这些含氟聚合物颗粒的含水分散体时,由聚合的空-时收率(STY)更好的测定产量。在STY中,空间(S)是反应器体积,时间(T)是自聚合引发至完成的时间,而收率(Y)是形成的分散含氟聚合物的重量。STY在本文表示为g(分散含氟聚合物)/1-hr。因增稳表面活性剂钝化而造成的STY增加的特征在于百分比与该段先前所述相同。

[0109] 在另一个实施例中,使用不是过氧化氢的氧化剂,增稳表面活性剂在加入到聚合反应器内的含水介质中之前、期间或之后钝化,这些中的每一个均是钝化反应的优选时点。实际上,该钝化时间为反应器外钝化和反应器内钝化。优选在加入到含水反应器期间或之后实施钝化。最优选在表面活性剂进入反应器后实施钝化,使得含水介质中的钝化发生于反应器内。在该实施例中,钝化的增稳表面活性剂为该表面活性剂与作为氧化剂的水溶性聚合引发剂的反应产物,优选使用所述引发剂在含水介质中引发聚合以形成含氟聚合物(包括氟塑料和全氟塑料)颗粒的分散体。在所述方法的该实施例中,钝化优选在与聚合相同的温度下实施,优选在如上所述的25、40、50、60或70至120℃下实施。

[0110] 优选地,该钝化反应在钝化辅助剂存在下实施,所述钝化辅助剂优选为向该反应提供的金属离子,其形式在上文关于用于催化氧化剂与增稳表面活性剂之间反应的金属离子中进行了描述。实验已示出,金属离子的存在可使批处理时间减少66%,并且使STY提高300%。

[0111] 优选的金属离子包括元素元素周期表第2-12族的那些。此元素周期表是由McGraw-Hill Higher Education(2009)公布的M.S.Silverberg的“Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change”第5版封面背面上所公开的。根据2010IUPAC格式(有时称为“新命名法”),该表的族编号为1至18,本文参考该族编号。该族编号适用于元素周期表中的竖列元素。

[0112] 最优选的金属离子为过渡金属,尤其是第3-12族中的那些,并且在这些中,最优选的是第6-12族中的那些,甚至更优选第7-12族中的那些,并且最优选第7-11族中的那些。元素周期表还具有元素的水平分组,称为周期,编号为1-7,从第1族元素H开始,并且以为第7周期的第1族元素Fr结束。在过渡金属中,最优选第4水平周期中的那些。术语“过渡金属”中包括“内过渡金属,即镧系元素和锕系元素。”

[0113] 优选的过渡金属包括Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ce、和Ag,最优选Fe和Cu。优选用于本发明中的大部分过渡金属的一个特征在于,它们具有多个正价,有时称为多个氧化态。例如,Fe具有+2价和+3价,而Cu具有+1价和+2价。最优选的金属离子为亚铁离子和亚铜离子。一般来讲,用于催化聚合引发剂/增稳表面活性剂氧化反应的金属离子也可用于催化增稳表面

活性剂的氧化,包括当过氧化氢为氧化剂时。金属离子的选择取决于所用的氧化剂。就过氧化氢而言,优选的金属离子为Fe、Mn和Cu的离子。

[0114] 当氧化剂为聚合引发剂时,可将提供金属离子的盐以水溶液形式与增稳表面活性剂水溶液一起或与之相独立地加入到聚合反应器内的含水介质中,在表面活性剂计量加入到含水介质中的同时计量加入到含水介质中,独立计量加入到含水介质中,或一次性全加入到含水介质中。如果如下文所述的含烃聚合位点的形成先于聚合,则优选延迟钝化辅助剂以金属离子形式加入到含水介质中,直至这些位点至少开始形成之后,以避免形成过多的凝结物。因此,优选延迟将作为钝化辅助剂的金属离子加入到含水介质中,直至聚合开始(起始)后。

[0115] 使用聚合引发剂连同钝化辅助剂的钝化反应的速率能够使该钝化反应在将增稳表面活性剂加入到聚合反应器内的含水介质中之前、期间或之后实施。可在增稳表面活性剂水溶液的保温容器中,通过将钝化辅助剂和聚合引发剂加入到该容器中,实施所述“居先”钝化反应。可通过将增稳表面活性剂、钝化辅助剂和聚合引发剂的水溶液一起加入到反应器内使得这些溶液在加入至反应器期间混合,实施所述“期间”钝化反应。据信该混合期间的钝化反应即使未完成,也至少已开始,取决于包含所有三种成分的反应器进料管的长度。“居后”钝化反应即在聚合反应器含水介质内的钝化,描述于上文段落中。

[0116] 在两个钝化实施例中,含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)通过表面活性剂与氧化剂反应而钝化。在两个钝化反应中,含水介质中氧化反应优选在钝化辅助剂存在下实施,所述钝化辅助剂优选为金属离子,催化氧化反应。所述金属离子优选具有多个正价,并且优选的金属离子将取决于如上所述所采用的氧化剂。在这点上,优选的氧化剂为过氧化氢或水溶性聚合引发剂,优选选自标题为“聚合方法”的部分中公开的那些。钝化反应的时点将取决于所用的氧化剂,并且优选在增稳表面活性剂加入到反应器内(即反应器内的含水介质)之前,或加入到反应器期间,或在向反应器的该加入之后。

[0117] 用于本发明任一钝化实施例中的钝化辅助剂优选非常少。例如,以聚合结束时含水介质中含烃(包括烃)表面活性剂的重量计,可为金属离子的钝化辅助剂的浓度优选不大于2重量%。以聚合结束时存在于反应器内的水量计,聚合完成时含水介质中可为金属离子的钝化辅助剂的量优选不大于25ppm。当使用其它钝化辅助剂时这些量也是适用的,即适用于其中增强含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)因钝化而调聚行为降低有益效果的一部分。

[0118] 聚合位点

[0119] 优选的实施例是在聚合过程开始前在含水介质中提供聚合位点,以降低因聚合过程而在含水介质中形成其分散体的含氟聚合物颗粒的尺寸。聚合位点形成供含氟聚合物沉淀的位点,位点数大于不存在此类位点的情况,从而就指定的固体百分比而言,获得更小的含氟聚合物颗粒尺寸。该沉淀后,含氟聚合物随后优选沉淀在相同位点上,造成聚合物颗粒增长,直至聚合结束。聚合位点的该效应还适用于氟塑料和全氟塑料,并且因聚合而致使氟塑料或全氟塑料颗粒增长。聚合位点是方法2中描述的含氟聚合物颗粒初始分散体的前体。

[0120] 形成这些聚合位点的一个方法是在聚合开始前,以存在于含水聚合介质中的已经聚合的颗粒为开始。这些已经聚合的颗粒通常称为聚合物晶种。晶种可在表面活性剂存在下,由自由基引发的含氟单体聚合形成,使得聚合物晶种在其中形成它们的含水介质中保

持分散。随后开始的其中已存在聚合物品种分散体的含水介质中的聚合涉及向反应器内加入新的含氟单体即本发明的含氟单体,和新的聚合引发剂,以致使引发和随后的聚合。

[0121] 用于将聚合物品种分散于含水介质中的表面活性剂可为含卤素的表面活性剂如含氟表面活性剂,其具有最小的至无调聚活性,从而不抑制随后的引发和聚合,形成方法1中所述的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料,或方法2中所述稳定阶段期间其聚合的发生。该含卤素的表面活性剂因其在聚合期间用作聚合物品种而可存在。含氟表面活性剂的例子为美国专利3,391,099中公开的全氟辛酸铵、 ω -氢十六氟壬酸铵、和3,6-二氧杂-2,5-二(三氟甲基)十一氟壬酸铵。适宜氟醚表面活性剂的例子已描述于授予Garrison的美国专利3,271,341;授予Hintzer等人的美国专利公布2007/0015864、2007/0015865和2007/0015866;授予Maruya等人的美国专利公布2005/0090613,和授予Morita等人的2006/0281946;授予Higuchi等人的PCT专利公布W02007046345,授予Funaki等人的2007046377,授予Hoshikawa等人的2007046482,和授予Matsuoka等人的2007/049517中。其它含氟表面活性剂公开于美国专利7,705,074(Brothers等人)中,其为具有至少800g/mol数均分子量的氟聚醚与具有下式的短链含氟表面活性剂的组合:

[0122] $[R^1-O_n-L-A^-]Y^+$ (I)

[0123] 其中:

[0124] R^1 为可包含醚键的直链或支化的部分或完全氟化的脂族基团;

[0125] n 为0或1;

[0126] L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支化亚烷基;

[0127] A^- 为选自下列的阴离子基团:羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子和膦酸根;并且

[0128] Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子;

[0129] 前提条件是, R^1-O_n-L 的链长不大于6个原子。

[0130] 如本专利申请中所用,“链长”是指本发明方法中所用的含氟表面活性剂疏水末端中最长直链的原子数。除了表面活性剂疏水末端链中的碳以外,链长还包括诸如氧原子的原子,但是不包括最长直链的分叉,或不包括阴离子基团中的原子,例如不包括羧酸根中的碳。如本专利申请中所用,“短链”是指长度不大于6的链。“长链”是指长度大于6的链,例如链长为7至14个原子的含氟表面活性剂。

[0131] R^1-O_n-L 的链长优选为3至6个原子。根据本发明的一个优选形式, R^1-O_n-L 的链长为4至6个原子。根据本发明的另一个优选形式, R^1-O_n-L 的链长为3至5个原子。最优选地, R^1-O_n-L 的链长为4至5个原子。

[0132] 优选的短链表面活性剂为六氟丙烯环氧化物的二聚体酸,具有式 $C_3F_7O-CF(CF_3)-COOH$ 。

[0133] 全氟聚醚(PFPE)酸及其盐可具有任何链结构,其中分子主链中的氧原子被具有1-3个碳原子的饱和氟烷基隔开。在所述分子中可存在不止一种类型的氟烷基。

[0134] 代表性结构具有由下式表示的重复单元:

[0135] $(-CF_2CF_3-CF_2-O-)_n$ (VII)

[0136] $(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_n$ (VIII)

[0137] $(-CF_2-CF_2-O-)_n(-CF_2-O-)_m$ (IX)

[0138] $(-CF_2-CF_2CF_3-O-)_n(-CF_2-O-)_m$ (X)

[0139] 这些结构论述于Kasai的“J.Appl.Polymer Sci.”57,797(1995)中。如其中所述,此类PFPE可在一个末端或两个末端处具有羧酸基团或其盐。类似地,此类PFPE可在一个末端或两个末端处具有磺酸或膦酸基团或其盐。此外,在两个末端处均具有酸性官能团的PFPE可在每个末端具有不同的基团。对于一官能PFPE,所述分子的另一末端通常被全氟化,但是可包含氢或氯原子。可用于本发明的在一个或两个末端处具有酸性基团的PFPE具有至少2个醚氧,优选至少4个醚氧,并且甚至更优选至少6个醚氧。优选地,至少一个间隔醚氧的氟烷基基团,并且更优选至少两个此类氟烷基基团具有2或3个碳原子。甚至更优选地,间隔醚氧的氟烷基基团中的至少50%具有2或3个碳原子。PFPE还优选具有共至少15个碳原子,例如上文重复单元结构中n或n+m的优选最小值为至少5。不止一种在一个或两个末端处具有酸性基团的PFPE可用于如本发明所述的方法中。通常,除非投入特别的关注来制备个别特殊PFPE化合物,否则PFPE可在平均分子量附近的分子量范围内以不同比例包含多种化合物。氟聚醚酸或盐的数均分子量优选具有小于6000g/mol的数均分子量。

[0140] 由于晶种聚合物粒度小,例如1至50nm,因此仅需要少量的含氟表面活性剂保持聚合物晶种为分散体,直至随后聚合开始,从而聚合开始前或聚合初始阶段内的含水介质基本上不含含卤素的表面活性剂(如上所述),包括含氟表面活性剂。这是指可最大程度地减少在形成含氟聚合物颗粒分散体的聚合完成后从含水聚合介质中移除或回收含氟表面活性剂(如果需要)。

[0141] 提供聚合物作为聚合位点的另一个例子公开于美国专利公布2010/0160490 (Leffew等人)中,其中所述聚合位点是氟化离聚物的分散颗粒。

[0142] 在将增稳表面活性剂加入到反应器内的含水介质中之前,聚合的含氟单体在这些聚合的聚合位点上的沉淀可用于提供方法2中所述的含氟聚合物颗粒的初始分散体。

[0143] 优选地,聚合位点是含烃的,可由如方法1中所述的聚合开始前在含水介质中形成的亲油性成核位点提供。这些亲油性成核位点分散于含水介质中,使得这些位点处的含氟聚合物(包括氟塑料)沉淀能够细微分散,从而可延迟含烃增稳表面活性剂的计量加入,而聚合结果无损失。亲油性成核位点优选通过在聚合前向含水介质中加入少量水溶性含烃化合物(优选包含疏水部分和亲水部分的含烃表面活性剂)和降解剂(优选氧化剂)而形成。该降解剂使含烃化合物经历降解亲水性部分的反应,从而使表面活性剂的疏水部分能够变成亲油性成核位点,并且所述位点变成含烃的。分散于含水介质中的这些亲油性成核位点不是聚合物晶种。因此,所形成的这些位点优选不含聚合的含氟单体。

[0144] 将增稳表面活性剂加入到反应器内的含水介质中之前,使含氟单体聚合在这些亲油性成核位点上的沉淀是提供如方法2中所述的含氟聚合物颗粒初始分散体的另一个实施例。

[0145] 亲油性成核位点衍生的水溶性含烃化合物优选为表面活性剂。熟知,表面活性剂包含疏水和亲水部分,从而它们也是水溶性的。虽然一般来讲适用于水溶性含烃化合物,但是亲油性成核位点的制备也可参照优选的含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)来描述。

[0146] 含烃化合物(优选表面活性剂)亲水部分的优选降解造成表面活性剂丧失其亲水性及其表面活性剂功效。这提供了随后实施的聚合引发基本上不含含烃表面活性剂(和烃表面活性剂)的上述条件。因此,亲油性成核位点的分散体也基本上不含含烃表面活性剂(和烃表面活性剂)。无需表面活性剂以保持亲油性成核位点为分散体,直至随后聚合开始。

[0147] 然而,如果不会不利于聚合引发,则少量表面活性剂可与亲油性成核位点分散体一起存在,从而如上所述,分散的亲油性成核位点基本上不含含烃表面活性剂(包括烃表面活性剂)。可耐受的量取决于表面活性剂。

[0148] 除了亲油性成核位点分散体与包含该分散体的含水介质基本上不含含烃表面活性剂以外,优选该分散体和含水介质还基本上不含含卤素的表面活性剂,即基本上不含如上所述的所有表面活性剂。如果存在含卤素的表面活性剂如含氟表面活性剂,则如上所述,该量应小,并且最优选不存在。

[0149] 使用含烃表面活性剂且尤其是烃表面活性剂作为聚合开始前降解反应中的亲油性成核位点的前体,在含水聚合介质中提供了不含卤素的体系,用于产生成核位点以及当增稳表面活性剂为烃表面活性剂时稳定随后获得的含氟聚合物颗粒分散体。

[0150] 在没有表面活性剂辅助下存在亲油性成核位点分散体而保持这些位点,是意料不到的。然后,通过位点的形成方式,可达到该矛盾的条件。亲油性成核位点分散体优选通过降解包含亲水部分和疏水部分的水溶性含烃化合物(优选为表面活性剂)而形成,所述亲水部分向所述表面活性剂赋予水溶解度。因此,这些位点是降解反应的产物。优选地,导致降解反应的氧化剂可为加入所述化合物(优选表面活性剂)后加入到含水介质中的少量聚合引发剂。因此,降解反应优选为氧化反应。在该降解之前,化合物(优选表面活性剂)的亲水部分以亲水性掩蔽疏水部分,从而使得所述化合物(优选表面活性剂)是水溶性的。水溶性含烃化合物(优选含烃表面活性剂)(化合物/表面活性剂)的降解,降解了所述化合物/表面活性剂的亲水性,即化合物/表面活性剂的亲水部分,从而有效地使含烃化合物/表面活性剂的疏水部分能够成为均匀分散的亲油性成核位点。因此,这些位点为含烃亲油性成核(聚合)位点。如果烃化合物(优选表面活性剂)为成核位点的前体,则它们是烃亲油性成核位点。这些位点是可接触的,并且对聚合制程开始时形成的沉淀含氟聚合物具有亲和力。优选的成核位点前体为烃表面活性剂,并且优选的成核位点为烃成核位点。

[0151] 成核位点在化合物亲水性降解后不絮结是亲油性成核位点衍生自可溶于含水介质中的含烃化合物(优选表面活性剂)的结果。溶解的含烃化合物/表面活性剂在含水介质内分布是基于分子的。得自化合物/表面活性剂的亲油性成核位点享有该相同的分布,从而不需要为表面活性剂的化合物来保持亲油性成核位点的分散体。

[0152] 为区分含烃增稳表面活性剂与优选用作亲油性成核位点分散体前体的含烃表面活性剂或烃表面活性剂,可将所述前体表面活性剂称为成核表面活性剂。

[0153] 主要通过与不存在这些成核位点情况下实施聚合相比,含氟聚合物(氟塑料或全氟塑料)颗粒的小粒度,来判断成核位点的表现。该表现表示在聚合开始时存在成核位点分散体。

[0154] 为获得亲油性成核位点分散体和含水聚合介质基本上不含含烃化合物(优选含烃表面活性剂)和来自分散体的任何其它优选表面活性剂的开始前条件,优选仅少量(重量)为成核表面活性剂的含烃表面活性剂用作成核位点前体,例如不超过50ppm。当情况为成核位点在含水介质中的分散体时,水量为与这些位点分散体存在相关联的水量。这包括加入后的水,如加入造成聚合开始的聚合引发剂与用于稳定开始后形成的含氟聚合物颗粒的增稳表面活性剂的水溶液形式。少量成核表面活性剂(和含烃化合物)与其亲水性氧化降解的组合提供了调聚性的降低。

[0155] 加入到含水介质中以形成亲油性成核位点的少量含烃化合物(优选成核表面活性剂)优选不大于40ppm,甚至更优选不大于30ppm,并且最优选不大于20ppm。存在于含水介质中的亲油性成核位点的ppm量将由于氧化反应降解亲水部分的降解作用而小于加入到含水介质中的本文公开的ppm量。降解后的含烃化合物也是如此,它不再是原来加入的化合物。因此,成核位点的量将分别小于上述50ppm、40ppm、30ppm、和20ppm量。由于据信成核位点以分子形式存在,因此仅少量的含烃化合物(优选成核表面活性剂)可制得大量的亲油性成核位点。因此,向含水介质中加入低达1ppm的此类化合物/表面活性剂,可提供有益功效。上述量适用于使用水溶性烃化合物,并且适用于在降解反应中作为成核表面活性剂和前体的含烃表面活性剂和烃表面活性剂,并且还适用于所得含烃和烃亲油性成核位点。含烃化合物和成核表面活性剂可单独或组合使用。

[0156] 用作前体形成亲油性成核位点分散体的水溶性含烃化合物(优选成核表面活性剂)可为上文涉及含烃表面活性剂和烃增稳表面活性剂所公开的任何表面活性剂。其它含烃表面活性剂包括非离子和阳离子表面活性剂,包括硅氧烷表面活性剂,如美国专利7,897,682(Brothers等人)和7,977,438(Brothers等人)中所公开的。

[0157] 优选的水溶性含烃化合物为成核表面活性剂,并且优选的成核表面活性剂为非离子表面活性剂,尤其是非离子烃表面活性剂。因此,在本发明方法中,当采用上述成核位点形成步骤时,成核表面活性剂优选为非离子烃表面活性剂,并且无论是钝化还是未钝化的,烃增稳表面活性剂优选是阴离子型的。成核表面活性剂(和含烃化合物)还优选不含芳族部分。包含环氧烷单元的非离子含烃表面活性剂和含烃化合物易于被聚合引发剂降解剂氧化。

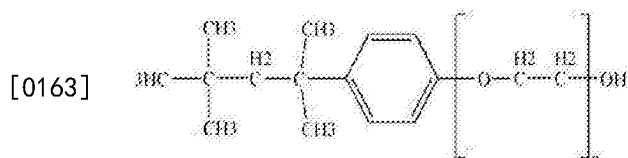
[0158] 非离子烃成核表面活性剂包括聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、脱水山梨糖醇烷基酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯、甘油酯、它们的衍生物等。更具体地讲,聚氧乙烯烷基醚的例子是聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等;聚氧乙烯烷基苯基醚的例子是聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等;聚氧乙烯烷基酯的例子是聚乙二醇一月桂酸酯、聚乙二醇一油酸酯、聚乙二醇一硬脂酸酯等;脱水山梨糖醇烷基酯的例子是聚氧乙烯脱水山梨糖醇一月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇一硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一油酸酯等;聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯的例子是聚氧乙烯脱水山梨糖醇一月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇一硬脂酸酯等;并且甘油酯的例子是一肉豆蔻酸甘油酯、一硬脂酸甘油酯、一油酸甘油酯等。而且它们的衍生物的例子是聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。尤其优选聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯烷基酯。此类醚和酯的例子是HLB值为10至18的那些。更具体地讲是聚氧乙烯月桂基醚(E0:5至20,E0代表环氧乙烷单元)、聚乙二醇一硬脂酸酯(E0:10至55)和聚乙二醇一油酸酯(E0:6至10)。

[0159] 适宜的非离子烃成核表面活性剂包括辛基苯酚乙氧基化物,如由Dow Chemical Company提供的Triton[®] X系列:

[0160] Triton[®]

[0161] X15(n~1.5)

[0162] X45(n~4.5)



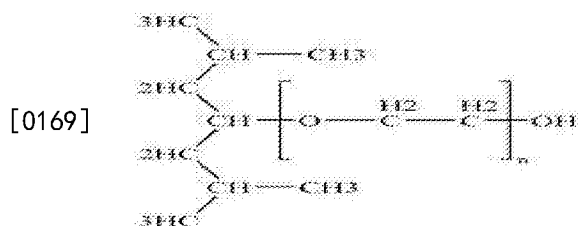
[0164] 优选的非离子烃成核表面活性剂是支化醇乙氧基化物如由Dow Chemical Company提供的Tergitol[®] 15-S系列,和支化仲醇乙氧基化物如同样由Dow Chemical Company提供的Tergitol[®] TMN系列:

[0165] Tergitol[®]

[0166] TMN-6(n~8)

[0167] TMN-10(n~11)

[0168] TMN-100(n~10)



[0170] 环氧乙烷/环氧丙烷共聚物如由Dow Chemical Company提供的Tergitol[®] L系列表面活性剂也可用作本发明中的非离子成核表面活性剂。

[0171] 另一类可用的适宜非离子烃成核表面活性剂是以商品名Pluronic[®] R系列由BASF提供的双官能嵌段共聚物,如:

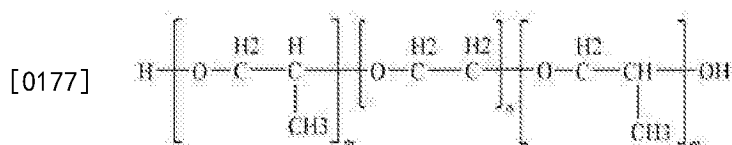
[0172] Pluronic[®] R

[0173] 31R1(m~26,n~8)

[0174] 17R2(m~14,n~9)

[0175] 10R5(m~8,n~22)

[0176] 25R4(m~22,n~23)



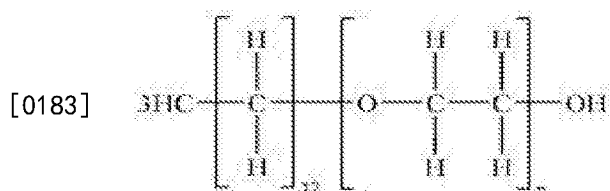
[0178] 另一类适宜的非离子烃成核表面活性剂是以商品名Iconol[®] TDA系列由BASF Corporation提供的十三烷基醇烷氧基化物。

[0179] Iconol[®]

[0180] TDA-6(n=6)

[0181] TDA-9(n=9)

[0182] TDA-10(n=10)



[0184] 阳离子表面活性剂也可用作成核表面活性剂。典型的阳离子表面活性剂具有带正电的亲水部分如烷基化卤化铵如烷基化溴化铵,和疏水部分如长链脂肪酸。

[0185] 另一类可使用的成核表面活性剂为含烃硅氧烷表面活性剂,其中烃基如上所述的烃表面活性剂优选被氢原子完全取代,其中它们可被卤素如氟取代,从而这些硅氧烷表面活性剂也可被认为是烃表面活性剂,即烃基上的一价取代基为氢。优选作为成核表面活性剂的是具有非离子部分的烃硅氧烷,即非离子烃(硅氧烷)表面活性剂。

[0186] 在形成亲油性成核位点的优选实施例中作为成核表面活性剂的氧化剂的降解剂优选为水溶性自由基聚合引发剂,其也可用于含氟单体的聚合。当以适宜量使用时,聚合引发剂不认为有害于含氟单体的聚合,从而将其加入到含水介质中致使成核表面活性剂氧化,不对随后的聚合造成任何问题。此外,用作降解剂的引发剂的量优选较少,仍有效致使所期望的烃化合物/表面活性剂氧化形成亲油性成核位点的分散体。加入到含水聚合介质中的引发剂量优选不足以造成随后聚合的开始。就成核表面活性剂氧化形成亲油性成核位点分散体后保留于含水介质中的引发剂量而言,也是如此。这避免在初始用含氟单体加压聚合反应器期间发生聚合,之后发生聚合的引发。

[0187] 将附加的自由基聚合引发剂加入到加压反应器的含水介质中,以提供聚合的引发。如果降解剂为聚合引发剂,这将是第二次将聚合引发剂加入到含水聚合介质中。

[0188] 可在亲油性成核形成步骤中用作降解剂的聚合引发剂例子是在聚合反应器内可达到的含水介质温度下快速氧化含烃化合物(优选成核表面活性剂)形成所期望亲油性成核位点的那些。期望快速反应,使得现存在于基本上不含表面活性剂的含水介质中的所得亲油性成核位点能够作为以分散体形式用于聚合。优选用于此目的的引发剂是高度活性的无机引发剂如无机过酸的水溶性盐。优选的引发剂为过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸钾。优选的过硫酸盐引发剂基本上不含金属离子,并且最优选的是铵盐。可用于本发明实践中的附加引发剂是水溶性有机偶氮化合物,如偶氮脒化合物。

[0189] 降解剂可与用于使含氟单体聚合的聚合引发剂相同或不同。当聚合引发剂为引发剂的混合物例如过氧化二琥珀酸和过硫酸铵时,认为降解剂不同于聚合引发剂,即使降解剂为过硫酸铵。

[0190] 作为降解剂加入到含水介质中的降解剂(优选聚合引发剂)量将取决于所用的优选包含过氧-O-O-基团的引发剂的分子量。成核位点形成步骤中用作降解剂的引发剂过多,可造成成核位点不稳定,以及加压反应器的含氟单体聚合过早开始,导致聚合步骤中形成较大的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料颗粒。引发剂的量优选小于达到操作压力前聚合引发所需的量,优选不大于50ppm,更优选不大于40ppm,更优选不大于30ppm,甚至更优选不大于20ppm,并且最优选不大于约15ppm。加入到含水介质中的引发剂最小量可低至1ppm。由于氧化反应造成引发剂降低,成核位点分散体形成后存在于含水介质中的引发剂的ppm量将小于本文公开的加入到含水介质中的ppm量。这些ppm量基于形成亲油性成核位点时存在于反应器内的水重量,如实例中进一步描述的。

[0191] 形成聚合位点的优选的实施例是其中亲油性成核位点为含烃或烃亲油性成核位点,其通过向含水聚合介质中加入各自包含疏水部分和亲水部分的含烃表面活性剂或烃表面活性剂作为成核表面活性剂,并且使表面活性剂在含水介质中经历降解(优选氧化)以降解亲水部分,从而使疏水部分能够形成烃亲油性成核位点分散体而制得。根据本发明的聚合方法,该成核位点形成步骤在聚合引发前实施。

[0192] 优选地,加入到含水介质中的成核表面活性剂量不大于50ppm,并且该量可为上述任何更低的量,选择所述量以不会不利于随后的聚合。

[0193] 优选地,通过将降解剂(优选氧化剂)加入到含水介质中并且使所述试剂在含水介质中与成核表面活性剂反应来实施该降解,该试剂的量不足以造成含氟单体的聚合开始。优选地,所述降解剂还为自由基聚合引发剂,并且降解/氧化剂或引发剂的量不大于50ppm。

[0194] 优选地,如上所述的亲油性成核位点分散体的形成伴随在使含烃化合物(优选成核表面活性剂)经历降解(优选氧化)之前将水溶性无机盐加入到含水介质中的附加步骤。在降解(优选氧化)时,水溶性无机盐也存在于含水介质中,以有助于亲油性成核位点分散体的形成。

[0195] 水溶性无机盐的功效是(a)增加亲油性成核位点的数目,从而获得更小的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料颗粒,和/或(b)就给定粒度而言,能够减少由含烃化合物/成核表面活性剂形成的亲油性成核位点的量。就(a)而言,该粒度的这种降低是相对于存在于降解(优选氧化)反应中的指定少量化合物/成核表面活性剂而言的。就(b)而言,所期望的位点数可用降解(优选氧化)反应中存在的更少量化合物/成核表面活性剂获得,从而降低了此类反应产物抑制随后聚合的可能性。来源于水溶液中盐的离子的存在,提供有益功效。

[0196] 可用于辅助成核位点形成过程的水溶性无机盐例子包括包含碱金属阳离子如Na和K或 NH_4^+ 以及阴离子如 SO_3^- 、 HSO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^- 、 B_4O_7^- 和 HPO_4^- 的那些。当由聚合制得的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料经由熔融挤塑加工时,所述盐优选为铵盐。

[0197] 选择所述盐,使得它有效地提供上述有益功效,并且既不使降解剂(优选引发剂)失活而阻止降解(优选氧化)反应发生,也不与引发剂反应而阻止引发剂与成核表面活性剂反应,还不抑制最终的聚合。与不使用盐情况下相比,这能够使用更少量的含烃化合物(优选成核表面活性剂)来形成亲油性成核位点。这在制备最高分子量全氟塑料PTFE的聚合方法中是尤其重要的。所述盐可为还原剂,但不必须如此。在水溶性无机盐存在下,成核表面活性剂与降解剂(优选引发剂)之间降解/氧化反应的实施包括盐还经历某些转化如氧化/还原反应的可能性。显然,含水介质中盐的电离对成核位点的形成具有积极的影响。然而,如果盐的量过大,则结果可能是不利的,即成核位点数减少并且聚合物粒度增大。加入到含水介质中的该水溶性无机盐的量是有效提供有益结果的量。该量还小,以不会不利地影响亲油性成核位点或随后聚合的性能。由积极效应转向负面效应时的量主要取决于盐,但是该转变一般发生在基于形成成核位点时反应器内的水重量计大于125ppm盐时,该基准还描述于实例中。

[0198] 一般来讲,为向成核位点形成过程提供有益效果并且不有害于它或方法1和方法2中随后含氟单体的聚合,氧化反应时存在于含水介质中的水溶性无机盐的量基于实例中进一步描述的形成亲油性成核位点时反应器内水的重量计优选不大于100ppm,优选不大于75ppm,甚至更优选不大于50ppm,并且最优选不大于25ppm,并且优选在使用时至少1ppm。

[0199] 在聚合开始前实施的亲油性成核位点形成过程中,上述水溶性含烃化合物/成核表面活性剂、水溶性无机盐和降解剂(优选引发剂)这些量中的每一个以所述量的任何组合形式采用。例如:

[0200] (a)使用不大于40ppm的化合物/成核表面活性剂可伴随下列任何量的水溶性无机盐(不大于125ppm、100ppm、75ppm、50ppm、或25ppm)以及下列任何量的降解剂/引发剂(不大于50ppm、40ppm、30ppm、20ppm或15ppm);

[0201] (b)使用不大于100ppm的水溶性无机盐可伴随下列任何量的化合物/成核表面活性剂(不大于50ppm、40ppm、30ppm或20ppm)以及下列任何量的降解剂/引发剂(不大于50ppm、40ppm、30ppm、20ppm或15ppm);以及

[0202] (c)使用不大于30ppm的降解剂/引发剂可伴随下列任何量的化合物/成核表面活性剂(不大于50ppm、40ppm、30ppm或20ppm)以及下列任何量的水溶性无机盐(不大于125ppm、100ppm、75ppm、50ppm或25ppm)等。

[0203] 还优选至少在成核位点形成步骤开始以及同时发生的亲油性成核位点分散体形成时反应器内基本不存在反应性含氟单体,即这些位点优选在不存在含氟单体的情况下形成,所述含氟单体可能优先与少量用作降解(优选氧化)剂的降解剂/引发剂反应。

[0204] 在形成亲油性成核位点分散体的典型过程中,向反应器内加入去离子且脱气的水。通过将含烃化合物(优选成核表面活性剂)以所需的少量加入到含水添加物中,可方便地在加入到反应器内的含水介质内原位形成亲油性成核位点。优选地,还将水溶性无机盐加入到该含水添加物中,并且将这两种化合物混合在一起。通过在反应器的含水介质中并且在水溶性盐存在下降解(优选氧化)化合物/成核表面活性剂,可便利地将含烃化合物/成核表面活性剂转变成亲油性成核位点。降解剂可便利地为加入到含水介质中的少量水溶性聚合引发剂。含水介质的温度为有效致使降解反应(优选为氧化反应)发生的温度,并且一般为25至120℃,优选40至120℃,更优选50至120℃,甚至更优选60至120℃,并且最优选70至120℃,并且该温度可与随后聚合实施的温度相同或相近。所用的温度主要取决于稍后聚合步骤所需的温度,该温度足够高,以使降解剂/引发剂变活泼。降解(优选氧化)反应充分实施,以降解成核表面活性剂的亲水部分,使所氧化化合物的残基变成亲油性成核位点。虽然亲油性成核位点是亲油的,但是在含水介质中无法看到。在成核位点分散体形成开始时,降解(优选氧化)反应开始。预期随着用加入到反应器内的含氟单体加压反应器以达到引发所需的反应器压力,该反应可持续进行。之后,实施本发明方法中的聚合步骤,包括用待聚合的含氟单体加压反应器,接着基本上在水溶性含烃化合物(包括含烃表面活性剂)不存在下引发剂引发开始聚合,并且延缓加入含烃(优选烃)增稳表面活性剂,并且在随后聚合期间以上述速率和注入时间将该表面活性剂计量加入到含水介质中。

[0205] 实例

[0206] 下列表面活性剂用于实例中。当用于形成亲油性成核位点的聚合位点时,这些表面活性剂在实例中被称为成核剂或成核表面活性剂。

[0207] **Pluronic® 31R1**是非离子型的,并且具有如上所示的结构,其中所述表面活性剂的两端均是疏水性的,并且中心是亲水性的。

[0208] **Avanel® S-70**为阴离子表面活性剂,包含环氧乙烷基团并且具有如上所示的结构;

[0209] **Silwet[®] L7600**为购自GE Silicones的非离子侧挂型聚环氧乙烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0210] **Tergitol[®] 100**为本文前面标示为**Tergitol[®] TMN**表面活性剂系列成员的TMN6/TMN10的70/30重量%共混物,它们为具有如上所示结构的支化非离子表面活性剂。

[0211] CTMAB为阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)。

[0212] SDS为不具有环氧乙烷基团的直链阴离子烃表面活性剂十二烷基硫酸钠。

[0213] SOS为辛基磺酸钠。

[0214] **Triton[®] X-100**为非离子表面活性剂,它是具有如上所示结构的辛基苯酚聚乙氧基醇。

[0215] 实例中所用的蜡为石蜡。

[0216] 含氟聚合物、氟塑料和全氟塑料的粒度是聚合物颗粒原生分散体的粒度,使用由Malvern Instruments制造的Zetasizer Nano-ZS,采用激光光散射测得。供分析的样品制备于 $10 \times 10 \times 45\text{mm}$ 聚苯乙烯比色皿中,封盖并且放置于分析装置中。样品的制备如下。如下使用于冲洗比色皿和用于稀释分散体样品的水基本上不含颗粒:将去离子脱气水抽到具有固定尖端的10cc玻璃皮下注射器中。将**Whatman[®] 0.02**微米过滤器(目录号6809-2002)安装在注射器的固定尖端上,并且施加压力迫使水通过过滤器并且进入到比色皿中。将约1.5mL水放置于比色皿中,将所述比色皿封盖,摇晃并且去盖。将水从比色皿中倒出,从而确保比色皿不含聚合物。将约2.5g滤过的水放置于比色皿中。将一滴待分析的聚合物颗粒分散体加入到比色皿中。将比色皿封盖并且摇晃,以使含氟聚合物颗粒完全混合于水中。将样品放置于Nano-ZS中以测定 $D_v(50)$ 。 $D_v(50)$ 是基于容积粒度分布的中值粒度,即存在50%体积的粒群比其小的粒度。

[0217] 采用ASTM D1228方法以及熔融温度和塑度计活塞重量条件,确定熔体流动速率(MFR),所述熔融温度和塑度计活塞重量条件为具体聚合物的ASTM方法中示出的聚合物标准。

[0218] 根据ASTM D4591方法,由示差扫描热量计(DSC)测定熔融温度。根据ASTM D-4591-87,PTFE DSC熔融温度得自第一次将聚合物加热高于熔融温度,还称为第一焓变。报告的熔融温度是第一次熔融时的吸热峰值温度。

[0219] 本文所用术语成核剂是指通过在含水介质中降解(优选氧化)表面活性剂,由其获得亲油性成核位点的表面活性剂。

[0220] 除非另外指明,本文ppm的定义(计算)是成分重量除以测定以ppm为单位的浓度时存在于反应器内的水的重量。上文所述预载组合物中以及实例中水溶性含烃化合物/成核表面活性剂、盐(如果有的话)、和降解剂/引发剂的ppm基于初始加入到反应器内的水以及所加入的包含各种化合物/成核表面活性剂、盐(如果有的话)、和降解剂/引发剂成分的任何附加水的重量。因此,亲油性成核位点形成时存在于反应器内的水重量是确定化合物/成核表面活性剂、盐(如果有的话)、和降解剂/引发剂ppm的水重量。该量不包括作为引发剂的溶剂加入到含水介质中以提供聚合引发或作为溶剂将增稳表面活性剂加入到含水介质中而加入的水。该添加水的量将包括在聚合开始时存在于含水介质中的任何表面活性剂的ppm计算中。为简化起见,当添加水包含溶解的成分如化合物/成核表面活性剂、盐、降解剂/引发剂时,就ppm计算目的而言,所得溶液被认为完全为水。该测定方法的例外是测量基于

聚合完成时存在于分散体中的含氟聚合物、氟塑料或全氟塑料颗粒总重量计的增稳表面活性剂浓度,如实例10中所述。

[0221] 本文作为“不大于”等公开的数值量具有与相同数值量指定为具体量或更小量相同的含义。因此,不大于50ppm具有与50ppm或更低相同的含义。类似地,本文“至少”等公开的数值量具有与相同数值量指定为具体量或更大量相同的含义。因此,至少45重量%具有与45重量%或更大相同的含义。

[0222] 除非另外指明为表压(psig),本文公开的反应器压力是绝对压力。公开为相应psig表压的MPa和KPa压力为绝对压力。

[0223] 批处理时间为自聚合开始至结束的聚合时间。

[0224] 凝结物重量%由下式计算:凝结物重量%=[凝结物重量/制得的总聚合物重量]×100。制得的总聚合物为凝结物与分散含氟聚合物颗粒的合并重量。所有重量为干燥聚合物的量度。

[0225] 实例1

[0226] 该实例包含聚合实验,其中存在以及不存在盐情况下亲油性成核位点分散体的形成,先于烃表面活性剂的延缓加入及其计量加入到聚合反应器内以及聚合开始时获得的改善。

[0227] 聚合开始前无成核位点形成步骤的聚合一般过程:向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5700g去离子脱气水和250g液体蜡。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后达到真空,如此3次。将反应器搅拌器设至65RPM。将反应器加热至90℃,并且将TFE加入到反应器内,以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。时间零点时,以80mL/min速率注入150mL引发剂的去离子脱气水溶液,所述溶液包含0.05g过硫酸铵(APS)和3.5g过氧化二琥珀酸(DSP)。开始时间(表A中的“KO时间”)测定为给料引发剂溶液注入期间观察到的自最大压力下降10psi(69kPa)所需的时间(自时间零点起)。开始时,用TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且在聚合持续时间内保持在该压力下。自开始以来加入100g TFE后,以4mL/min的速率将稳定剂表面活性剂溶液泵送至反应器,这相当于0.28g/L-hr的表面活性剂计量加入速率。开始将表面活性剂加入到含水介质时的该延迟对应于该加入开始前含水介质中1.68重量%的PTFE浓度(计算:100g TFE÷[100+5700+150]×100)。稳定剂溶液的制备示于下文中。自开始以来将750g TFE加入到反应器内后,记录批处理时间(表A),停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排出分散体。冷却后,将蜡从分散体中分离出来。PTFE分散体具有2.8的pH,11.75的固体%,和198纳米的Dv(50)(表A中实验A-1)。PTFE具有由332℃DSC熔融温度(第1次加热)和76J/g(第1次加热)相对于47.5J/g(第2次加热)的DSC溶解热示出的高分子量,反映PTFE的极高熔融粘度在第一次加热冷却后降低PTFE重结晶的能力。

[0228] 用于上述过程中的表面活性剂稳定溶液中的表面活性剂由下列方法钝化:在1升带夹套圆底烧瓶中,加入681.74g去离子脱气水、10.5g十二烷基硫酸钠(ACS Reagent,>99.0%)和0.315g七水合硫酸铁(II)。搅拌内容物直至所有固体均溶解。用12至14滴浓硫酸将溶液pH调节至2.0-2.5。将37.34g30重量%过氧化氢水溶液缓慢加入到搅拌的混合物中。在室温(22-23℃)下持续搅拌1小时,然后将所得的氧化表面活性剂的水溶液用于上述聚合过程中。

[0229] 上述聚合过程在聚合开始之前无成核步骤,并且聚合结果报导为表A中的A-1。

[0230] 如下实施成核步骤:重复上述聚合过程,不同的是5200g去离子脱气水和250g液体蜡为加入到反应器内的初始给料。然后将500g去离子脱气水加入到反应器内,所述水包含0.085g表面活性剂(成核剂,表A)和0.4g亚硫酸钠水溶性无机盐。将反应器加热至聚合温度之后但是在加入TFE以使反应器达到操作压力之前,加入50mL包含0.5g APS每升去离子脱气水的水溶液。APS为用于氧化成核表面活性剂的降解剂。表面活性剂浓度为14.8ppm(计算: $[0.085 \div 5750] \times 10^6$),盐浓度为70ppm,并且引发剂浓度为4.3ppm。在条件/存在于含水介质中的添加剂(预载组合物)下,APS致使烃表面活性剂发生氧化反应,致使形成分散于含水介质中的亲油性成核位点。这些位点的存在由报导于表A中的使用非离子、阴离子和阳离子表面活性剂的实验A-3至A-9的PTFE颗粒较小粒度(Dv(50))示出。实验A-9的聚合引发时间长归因于存在于该表面活性剂中的芳族部分,所用的其它表面活性剂是非芳族的,即不含芳族部分。预期通过减少所用该表面活性剂的量,可减少该引发时间。表A中报导为实验A-3至A-9的该重复实验的延迟为开始加入增稳表面活性剂前1.67重量%的含氟聚合物浓度(计算: $100\text{g TFE} \div [100+5200+500+50+150] \times 100$)。报导于表A中的所有实验的实际延时在引发后开始加入增稳表面活性剂之前4.4至6分钟范围内。

[0231] 实验A-2为上述聚合过程的结果,其中不存在成核表面活性剂,不同的是以表A中所示量加入亚硫酸钠盐。存在盐且不存在成核表面活性剂,获得非常大的PTFE粒度,示出盐造成聚合初始阶段期间形成较少的聚合物颗粒。

[0232] 表A

[0233]

实验	成核剂	Na2SO3	KO 时间	批处理时间 “B”	固体	Dv(50)*	颗粒	制得的 聚合物
#	名称	ppm	min	min	%	nm	编号	g
A-1			4.3	37.9	11.75	198 (311)	9.44E+16	829
A-2		70	2.4	45.4	12.06	358 (556)	1.64E+16	853
A-3	Pluronic® 31R1	70	3.4	36	11.97	113 (176)	5.20E+17	849
A-4	Avanel® S70	70	4.4	34.1	12.04	119 (184)	4.51E+17	859
A-5	Silwet® L7600	70	2.8	30.1	11.97	130 (202)	3.43E+17	852
A-6	Avanel® S74	70	3.4	33.2	12.18	134 (207)	3.21E+17	874
A-7	Tergitol® 100	70	4.8	33.1	11.85	136 (213)	2.94E+17	837
A-8	CTMAB	70	3	36.8	11.84	160 (251)	1.80E+17	833
A-9	Triton® X-100	70	20.9	44.4	11.82	154 (241)	2.03E+17	838

[0234] *括弧中的Dv(50)值采用下式公式由所测Dv(50)值(无括弧)外推。

[0235] 实施上述聚合,作为聚合筛选系列,即实施达到以分散体总重量计约11-13重量%的分散体PTFE固体(颗粒)含量,这是引发后仅将750g TFE加入到反应器内进行聚合的结果。得自上述聚合的筛选结果可外推至聚合扩大至消耗3200g TFE以获得约34重量%分散体固含量情况下的聚合结果。该外推结果在表A中报导为括弧中的Dv(50)。通过采用下列公式可进行该外推:

[0236] $D2 = [P2 \times (D1)^3 / P1]^{1/3}$

[0237] 其中P1为制得的具有Dv(50)粒度D1(以纳米为单位)的聚合物实际量(以克为单位);P2等同于制得的预计聚合物,以克为单位,并且D2为P2聚合物的预计粒度(以纳米为单位)。实验A-3的样品计算:

$$[0238] \quad D2 = (3200 \times 113 \times 113 \times 113 / 849)^{1/3} = (5438481.04)^{1/3} = 176$$

[0239] 实验A-1采用延迟加入表面活性剂,并且其随着聚合的进行而计量加入。既不使用成核表面活性剂也不使用盐,即不采用上述成核步骤工艺。实验A-2示出仅采用盐加料无成核位点形成的缺点,即不使用成核表面活性剂。实验A-2获得较差的结果,为非常大的Dv(50)粒度,远大于实验A-1。实验A-1与实验A-3至A-10的Dv(50)结果比较示出实验A-3至A-10中存在的亲油性成核位点对提供较小含氟聚合物粒度的功效。实验A-1的批处理时间与实验A-3至A-10的批处理时间相当,示出延缓将增稳表面活性剂加入到含水介质中,同时随后将表面活性剂计量加入到含水介质中,可有效降低烃表面活性剂的调聚性。

[0240] 在一系列实验中重复上述聚合过程,其中成核步骤包括在聚合过程中,同时改变无机盐(实验B-1至B-3),不同的是在实验B-4的成核位点形成步骤中不存在盐。成核表面活性剂为14.8ppmPluronic® 31R1。盐辅助剂的量为70ppm,并且APS引发剂量为4.3ppm。开始增稳表面活性剂加入时的延迟为含水介质中1.67重量%的PTFE浓度。结果报导于表B中。

[0241] 表B

[0242]

实验	盐	批处理 时间	分散体 固体	Dv(50)	颗粒	制得的 聚合物
#	名称	min	%	nm	编号	g
B-1	Na ₂ SO ₃	33.1	11.81	118	4.404E+17	818
B-2	NaHSO ₃	38.3	11.72	95.1	8.487E+17	826
B-3	Na ₂ S ₂ O ₅	40.3	11.92	107	6.016E+17	833
B-4	-	36.0	11.68	125	3.81E+17	842

[0243] 如表B中所示,不同的盐均提供较小的PTFE粒度。实验A-4示出使用成核表面活性剂但不使用盐时的Dv(50)结果。

[0244] 所有这些聚合中制得的PTFE表现出该实例中先前所述的特性。

[0245] 实例2

[0246] 该实例提供改性PTFE的制备。

[0247] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5200g去离子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.02g Pluronic® 31R1和0.4g亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力增至30psig(310kPa),然后排空至大气压力。用氮气加压反应器,然后排空,再如此2次。将搅拌器速度设至65RPM,并且将反应器加热至90℃。将40mL包含每升水0.5g过硫酸铵(APS)的引发剂溶液加入到反应器内。这是预载组合物。Pluronic表面活性剂、盐和引发剂的浓度分别为3.4ppm、69.6ppm、和3.5ppm。

[0248] 通过向反应器内加入12.0g六氟丙烯(HFP)和650g TFE以使反应器压力达到

400psig(2.86MPa),将反应器加压。在时间零点,以80mL/min速率将150mL引发剂溶液加入到反应器内,所述引发剂溶液包含11.67g过氧化二琥珀酸溶液(70重量%DSP)、0.17g过硫酸铵和488.3g去离子脱气水。自开始注入引发剂起2.0分钟后,观察到引发剂溶液注入期间,反应器压力自最大压力下降10psig(69kPa)。用TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且在聚合持续时间内保持在该压力下。自引发起已加入100g TFE后,将增稳表面活性剂溶液(如下所述制备)以4mL/min(0.28g/L-hr)的速率泵送至反应器内,直至反应结束。开始将表面活性剂加入到含水介质时的该延迟对应于含水介质中1.67重量%浓度的改性PTFE。自引发起155.6分钟后,已将3100g TFE和688mL增稳表面活性剂溶液加入到反应器内。停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。冷却后,将液体蜡从分散体中分离出来,并且将分散体过滤以移除未分散的固体(凝结物)。打开反应器,并且从反应器内取出所有凝结物。将反应器清出物与滤出的固体组合,并且在真空炉中干燥。为对凝结物(所有未分散的固体)进行测定,通过将聚合物离心和吸取,进一步取出附着该聚合物的液体蜡。因此,总凝结物确定为120.4g。总回收液体蜡为208.7g。分散的含氟聚合物颗粒占包含该分散体的含水介质的32.8重量%。分散的颗粒具有按体积计255nm的平均粒度Dv(50)。通过将分散体稀释至约10重量%固体并且加入含水碳酸铵溶液,接着剧烈搅拌直至聚合物颗粒完全与水分离,使这些颗粒凝聚。将聚合物在110℃的真空炉中干燥12小时。经由DSC对第一次加热测得,该聚合物的熔点为335℃。经由FTIR的组成分析示出0.5重量%的HFP。该改性的PTFE具有超过 10^6 的分子量(Mn),和超过 10^6 pa·s的熔融蠕变粘度。

[0249] 如下制备增稳表面活性剂溶液:

[0250] 向1升带夹套圆底烧瓶中加入492.5g去离子脱气水、7.5g十二烷基硫酸钠(ACS Reagent, >99.0%)和0.225g七水合硫酸铁(+2)。搅拌内容物直至所有固体均溶解。用两滴浓硫酸将溶液pH调节至3.22。将18.75g30重量%过氧化氢加入到混合物中。将混合物加热至40℃,同时搅拌,并且在该温度下保持2小时。排放所述溶液,并且在冰浴中冷却以使流体快速达到环境温度。最终混合物具有2.76的pH。

[0251] 实例3

[0252] 该实例提供PFA的制备。

[0253] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入7500g去离子脱气水。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.025gPluronic® 31R1和0.2g亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后排空,如此三次。开始搅拌,并且将搅拌器速率设至70RPM。将100mL PPVE和0.1g乙烷加入到反应器内。将15mL包含每升去离子脱气水6.2g过硫酸铵的引发剂溶液加入到反应器内。表面活性剂、盐和引发剂的浓度分别为3.1ppm、25ppm、和11.6ppm。将反应器加热至85℃,然后将TFE(预热290g)加入到反应器内以使反应器压力达到300psig(2.17MPa)。在时间零点,将100mL引发剂溶液以80mL/min速率加入到反应器内,然后以0.6mL/min速率连续泵送引发剂,直至反应结束。自开始注入引发剂起1.5分钟后,当观察到引发剂溶液注入期间,反应器压力自最大压力下降10psig(69kPa)时,引发生。引发时,将反应器温度控制器设定值从85℃降至75℃。在聚合持续期间加入TFE和0.03mL PPVE每克TFE给料,将反应器压力控制在300psig(2.17MPa)。自引发起已加入1000g TFE后,以1mL/min速率将表面活性剂的去离子脱气水溶液作为增稳表面活性剂泵送到反应器内,直至反应结束,所述溶液

包含0.5g十二烷基硫酸钠(SDS)每100g去离子脱气水。开始将增稳表面活性剂加入到含水介质时的该延迟对应于含水介质中11.6重量%浓度的PFA,计算如下。延时50min。增稳表面活性剂的计量加入速率为0.025g/L-hr。自引发开始135分钟后,已向反应器内加入2300g TFE和86mL表面活性剂溶液。停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。制得10.6kgg PFA含水分散体,具有含水介质中22.1重量%的固含量和114nm的原生分散体粒度。将由分散体过滤通过粗棉布获得的和由清洁反应器获得的凝结物在真空炉中干燥并且测得为63g(0.6重量%)。通过冷冻分散体样品,然后融化、过滤、洗涤和干燥,分离出PFA聚合物。经由FTIR测得,聚合物包含6.0重量%的PPVE,并且具有10.8g/10min的MFR。

[0254] 含水介质中重量%(含氟聚合物)浓度的计算:

[0255] A=制得聚合物的总重量

[0256] B=反应器内水的总重量

[0257] A=加入的TFE重量/(1-含氟聚合物中PPVE的重量分数)

[0258] $A=1000/(1-0.06)=1063.8$

[0259] B=加入到反应器内的水的总重量

[0260] $B=7500+500+15+100+(0.6 \times 50)=8145$

[0261] 重量%浓度= $[A/(A+B)] \times 100$

[0262] $=[1063.8/(1063.8+8145)] \times 100=11.6$

[0263] 重复该实验,不同之处在于下列这些:在加热反应器之后并且在加入TFE以使反应器达到300psig(2.17MPa)之前加入15mL引发剂溶液,而不是在将反应器加热至85℃之前加入所述引发剂溶液。引发时间为2.6分钟,批处理时间为138分钟,并且将89mL表面活性剂溶液加入到反应器内。制得10.52kg含水分散体,具有22.0重量%的固含量和128nm原生分散体粒度。将由分散体过滤通过粗棉布获得的和由清洁反应器获得的凝结物在真空炉中干燥并且测得为95g。经由FTIR测得,分离出的聚合物包含5.4重量%的PPVE,并且具有12.0g/10min的MFR。开始将增稳表面活性剂加入到含水介质时的延迟为49.5min,并且对应于11.5重量%的PFA浓度。

[0264] 实例4

[0265] 该实例提供FEP的制备。

[0266] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入6000g去离子脱气水。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.015gPluronic® 31R1和0.1g亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后排空,如此三次。开始搅拌,并且将搅拌器速率设至75RPM。将反应器加热至95℃。将2.6mL包含每升去离子脱气水22g过硫酸铵的引发剂溶液加入到反应器内。表面活性剂、盐和引发剂的浓度分别为2.3ppm、15.4ppm、和8.8ppm。

[0267] 将HFP和TFE以1.857/1HFP/TFE的重量比加入到反应器内,以使反应器压力达到435psig(3.10MPa)。在时间零点,将30mL上述引发剂溶液以80mL/min速率加入到反应器内,然后以1.5mL/min速率连续泵送引发剂,直至反应结束。自开始注入引发剂起3.5分钟后,当反应器压力降至425psig(3.03MPa)时,引发发生。为持续反应,由加入的TFE将反应器压力控制在425psig(3.03MPa)。自开始起已加入300g TFE后,将表面活性剂溶液以0.75mL/min的速率泵送至反应器内直至反应结束,所述溶液包含1.45g钝化的十二烷基硫酸钠每100g

溶液。开始将增稳表面活性剂加入到含水介质时的延迟为37.5min,并且对应于含水介质中4.9重量%的FEP浓度。将表面活性剂计量加入到含水介质中的速率为0.054g/L-hr。增稳表面活性剂(SDS)的钝化处理与实例1中所述相同。自引发开始248分钟后,已向反应器内加入2000g TFE和158mL表面活性剂溶液。停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。制得8.70kg含水分散体,具有23.2重量%的固含量和165nm原生分散体粒度。将由分散体过滤通过粗棉布获得的和由清洁反应器获得的凝结物在真空炉中干燥并且测得为270g。通过冷冻分散体样品,然后融化、过滤、洗涤和干燥,分离出聚合物。由FTIR测得所述聚合物包含10.6重量%的HFP,并且具有273℃的熔点。

[0268] 实例5

[0269] 该实例比较采用聚合开始后用于将增稳表面活性剂加入到含水聚合介质中的不同延迟,制备具有实例1的PTFE特征的PTFE的聚合结果。

[0270] 聚合条件总结如下:将5700g去离子脱气水加入到具有0.085gPluronic® 31R1、0.02g Triton X-100和0.4g Na₂SO₃的反应器内,并且加热至90℃。然后将80mL(0.04g APS)加入到含水介质中。含水介质中表面活性剂的浓度分别为14.7ppm和3.4ppm,并且盐的浓度为69ppm,而引发剂的浓度为6.9ppm。加入660g TFE,使反应器加压至400psig(2.86MPa)。为引发聚合,将150mL包含0.33g APS和22.33g(70%活性)DSP每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到反应器内。引发(K0)后,通过加入TFE将压力保持在2.86MPa。在22g TFE给料(实验C-3和C-4)或300g TFE给料(实验C-1和C-2)下,开始将SDS或SOS增稳表面活性剂加入到含水聚合介质中。加入表面活性剂前开始消耗22g TFE的延迟对应于含水介质中0.37重量%的PTFE浓度。加入表面活性剂前开始消耗300g TFE的延迟对应于含水介质中5.06重量%的PTFE浓度。将稳定剂表面活性剂溶液以2mL/min的速率泵送到含水介质中,直至加入1000g TFE。该泵送速率为0.14g/L-hr的计量加入速率。然后将泵剂速率增至3ml/min(0.22g/L-hr)。泵送溶液中SDS或SOS的浓度为1.445g每100g流体。

[0271] 表C

[0272]

实验	稳定剂		开始 稳定剂	终止 稳定剂	批处理 时间	Dv(50)	%固体
	ppm	类型	加入的 TFE, g		min	nm	%
C-1	898	SDS	300	2200	166	235	26
C-2	1327	SOS	300	1760	464	196	2
C-3	1327	SDS	22	968	464	146	18
C-4	1327	SOS	22	1348	464	174	23

[0273] 示于该表中的结果为,22g(0.37重量%)延迟对于SDS和SOS而言过短,由464min的长聚合时间示出。加入表面活性剂前开始消耗22g TFE的延迟类似于制备VF₂/HFP共聚物的美国专利7,521,513实例1中采用的0.36重量%延迟(计算:[90÷(25000+100+90)×100])。

达到464min批处理时间后,停止聚合,停止曾达到2200g PTFE目标的TFE单体进料。实验C-1提供最佳结果,能够在比实验C-2至C-4短得多的批处理时间内达到2200g目标。

[0274] 重复上述聚合,存在以下改变:引发剂泵送速率更快(4.0mL/min),并且稳定剂表面活性剂进料的延迟直至引发后100g TFE补充进料加入到反应器内。该延迟对应于含水介质中1.66重量%的PTFE浓度。实施重复聚合时的这些变化,以认识到如下所述的钝化增稳表面活性剂的有益效果(调聚性降低)。持续泵送至反应结束。结果示于表D中。

[0275] 根据下列方法,在加入到含水聚合介质中之前,将SDS和SOS增稳表面活性剂钝化:

[0276] 在1L玻璃瓶中,将10.5g十二烷基硫酸钠加入到681.74g脱气水中,并且使用搅拌棒进一步搅拌,直至所有固体均溶解并且溶液澄清。室温下将0.315g七水合硫酸铁(⁺²)加入到该溶液中。然后用12-14滴浓H₂SO₄将pH调节至2.0-2.5。将该瓶中的内容物转移到3颈1L玻璃反应器内,所述反应器具有配备温度计的加热/冷却夹套和顶置式搅拌器。然后将37.34g H₂O₂(30%溶液)缓慢地加入到该搅拌的溶液中。然后在H₂O₂加入完成后,将溶液在室温下再搅拌60分钟。然后将包含所得钝化SDS反应的溶液排放到1L玻璃瓶中,这是用于将增稳表面活性剂泵送至聚合的溶液。对SOS采用相同的钝化方法,不同的是将它以商品名为Witconate[®] NAS-8表面活性剂的水溶液形式加入到1L玻璃瓶中,以提供同样10.5g SOS。

[0277] 表D

[0278]

实例	稳定剂		开始 稳定剂	TFE 补充	批处理时 间	Dv(50)	%固体
	ppm	类型	加入的 TFE, g	g	min	nm	%
D-1	922	SDS	100	3100	110	188	34
D-2	1127	SOS	100	3100	134	194	16

[0279] SDS和SOS增稳表面活性剂的钝化致使批处理时间显著缩短,制得更大量的PTFE。

[0280] 实例6

[0281] 该实例比较不同温度下钝化的增稳表面活性剂的聚合结果。钝化方法如下:向1升带夹套圆底烧瓶中加入681.74g去离子脱气水、10.5g十二烷基硫酸钠(ACS Reagent, >99.0%)和0.315g七水合硫酸铁(⁺²)。搅拌内容物直至所有固体均溶解。用12-18滴浓硫酸将溶液pH调节至2.0-2.5。通过将热调节的水循环通过烧瓶夹套,使混合物保持在如表F中实验F-1、F-2和F-3所示的期望钝化温度下,将37.34g30重量%过氧化氢加入到混合物中。将混合物搅拌1小时,然后排放,并且按需要使用冰浴快速冷却至室温。

[0282] 聚合方法如下:向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5200g去离子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.085gPluronic[®] 31R1、0.02gTriton[®] X-100和0.4g亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后达到真空,如此3次。将搅拌器速度设至65RPM,并且将反应器加热至90℃。接着将0.04g APS引发剂加入到热的含水介质(80mL0.5g/L引发剂的去离子脱气水溶液)中,以提供预载物中6.9ppm的APS浓度。含水介质

中表面活性剂浓度分别为14.7ppm和3.5ppm,并且盐浓度为70ppm。将TFE加入到反应器内以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。在时间零点,以80mL/min速率将150mL引发剂溶液加入到反应器内,所述引发剂溶液包含11.67g(70%活性)过氧化二琥珀酸、0.17g过硫酸铵(APS)和488.3g去离子脱气水。自开始注入引发剂起约7分钟,观察到引发剂溶液注入期间,反应器压力自最大压力下降10psig(69kPa)。用补充的TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且通过连续加入补充的TFE,使聚合持续期间保持在该压力下。自引发起已加入100g TFE后,将表面活性剂溶液以4mL/min的速率泵送至反应器内,直至反应结束。开始将增稳表面活性剂加入到含水介质时的该延迟对应于含水介质中1.66重量%的PTFE浓度,并且将表面活性剂计量加入到含水介质中的速率为0.29g/L-hr。批处理时间(自引发至补充TFE加料结束的时间)示于下表中。已向反应器内加入3100g补充TFE后,停止搅拌器,并且将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。冷却后,将液体蜡从分散体中分离出来,并且将分散体过滤以移除未分散的固体。打开反应器,并且从反应器内取出所有附着的聚合物。将反应器清出物与滤出的固体组合,并且在真空炉中干燥。为对凝结物(所有未分散的固体)进行测定,通过将聚合物离心和吸取,进一步取出附着该聚合物的液体蜡。这些实例中如此获得的凝结物为35-38克。制得的含水分散体为9.7kg,具有34%固体和按体积计的平均粒度Dv(50),如下表F中所示。通过将分散体稀释至约10重量%固体并且加入含水碳酸铵溶液,接着剧烈搅拌直至聚合物颗粒完全与水分离,使聚合物凝聚。将聚合物在110℃真空炉中干燥12小时。PTFE表现出实例2中所述PTFE的分子量和熔融蠕变粘度特性。

[0283] 表E

[0284]

实验	PT温度	批处理时间	Dv(50)
	℃	min	nm
E-1	22	110.1	188
E-2	30	109.2	176
E-3	40	152.4	197

[0285] 自40℃下增稳表面活性剂钝化至更低温度下钝化,批处理时间急剧缩短。

[0286] 实例7

[0287] 该实例比较使用钝化与未钝化增稳表面活性剂的聚合性能。

[0288] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5200g去离子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.075g Pluronic® 31R1和0.2g亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后达到真空,如此三次。将反应器搅拌器设至65RPM。将反应器加热至90℃,并且将100mL包含0.5g APS每升去离子脱气水的引发剂加入到反应器内,提供预载组合物中8.6ppm的APS浓度。含水介质中表面活性剂的浓度为12.9ppm,并且盐的浓度为34.5ppm。

[0289] 将690g TFE加入到反应器内以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。在时间零点,以80mL/min速率向反应器内注入150mL引发剂溶液,所述溶液包含0.05g APS每升去离子脱气水,然后在聚合持续期间将泵送速率降至1.0mL/min。引发测定为给料引发剂溶液注入期间观察到的自最大压力下降10psi(69kPa)所需的时间(自时间零点起)。引发在2分钟

内发生,并且用补充TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且在聚合持续期间,通过持续加入补充TFE,保持在该压力下。300g补充TFE已经加入到反应器内后,以2.0mL/min速率将包含8.0g十二烷基硫酸钠每升水的泵送溶液加入到反应器内,直至已加入共300g溶液。介于引发与SDS加入开始之间的延时为9.3min,延时结束时含水介质中的PTFE浓度为4.79重量%,并且表面活性剂计量加入速率为0.08g/L-hr。自时间零点起197分钟后,已向反应器内加入2200g补充TFE,停止搅拌器,并且将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。批处理时间为195min(计算:197min-2min)。由此制得的PTFE分散体具有28%固体和213nm的原生分散体粒度。聚合物样品通过将一定量分散体稀释至约10重量%固体,加入碳酸铵水溶液并且剧烈搅拌以使聚合物与水相分离而获得。用去离子水洗涤聚合物,并且在110℃真空炉中干燥约12小时,之后进一步分析。PTFE表现出实例2中所述PTFE的分子量和熔融蠕变粘度特性。

[0290] 重复上述实验,不同的是在将300g补充TFE加入到反应器内后,将包含14.4g钝化十二烷基硫酸钠每升水的泵送溶液以1.67mL/min的速率加入到反应器内,直至反应结束,此时已向反应器内加入2200g补充TFE。向含水介质中开始加入钝化SDS的延迟为9.7min,延迟结束时PTFE的浓度为4.79重量%,并且将表面活性剂计量加入到含水介质中的速率为0.12g/L-hr。加入的钝化十二烷基硫酸钠溶液总量为115mL。79分钟的批处理时间显著短于上段中的未钝化实验。测定分散体具有26.5%的固体,并且具有175nm的原生分散体粒度。PTFE表现出实例2中所述PTFE的分子量和熔融蠕变粘度特性。

[0291] 由下列方法实施SDS的钝化:向1升带夹套圆底烧瓶中加入681.74g去离子脱气水、10.5g十二烷基硫酸钠(ACS Reagent, >99.0%)和0.315g七水合硫酸铁(+2)。搅拌内容物直至所有固体均溶解。用12-18滴浓硫酸将溶液pH调节至2.0-2.5。通过将热调节的水循环通过烧瓶夹套,使混合物保持在22℃下,将37.34g30重量%过氧化氢加入到混合物中。将混合物搅拌1小时,之后排放出来以用作聚合中钝化的增稳表面活性剂的溶液。

[0292] 实例8

[0293] 该实例公开了使用乙氧基化阴离子表面活性剂作为增稳表面活性剂制备PTFE的聚合。

[0294] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5200g去离子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.085g Pluronic® 31R1、0.02g Triton® X-100、和0.4g Na₂SO₃。将反应器密封并且放置于真空中。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后达到真空,如此三次。将反应器搅拌器设至65RPM,并且将反应器加热至90℃。将80mL包含0.5g过硫酸铵(APS)每升去离子脱气水的引发剂溶液加入到反应器内,提供含水预载物中6.9ppm的APS浓度。含水介质中表面活性剂的浓度分别为14.7ppm和3.5ppm,并且盐浓度为69.2ppm。将TFE加入到反应器内以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。在时间零点,以80mL/min速率将150mL引发剂的去离子脱气水溶液加入到反应器内,所述溶液包含每升水0.33g APS和23.33g70重量%活性过氧化二琥珀酸(DSP)。引发时间测定为时间零点注入引发剂溶液期间观察到的自最大压力下降10psi(69kPa)所需的时间(自时间零点起)。引发在6.8分钟发生。用补充的TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且通过调节补充的TFE流,使聚合持续期间保持在该压力下。已加入100g补充TFE后,以4mL/min速率泵送包含Avanel® S70的钝化增稳溶液,直至反应

结束。开始将增稳表面活性剂加入到含水介质时的延时为7.9min,延迟重量%对应于含水介质中1.66重量%的PTFE浓度,并且将表面活性剂计量加入到含水介质中的速率为0.288g/L-hr。自时间零点起已向反应器内加入2200g TFE后,停止搅拌器,并且将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。所得含水分散体具有24.7%的固体,所述固体具有按体积计178nm的平均粒度 $D_v(50)$ 。通过将分散体稀释至约10重量%固体并且加入含水碳酸铵溶液,接着剧烈搅拌直至聚合物完全与水分离,使聚合物凝聚。将PTFE在110℃真空炉中干燥12小时,测得其表现出实例2PTFE的分子量和熔融蠕变粘度特性。

[0295] 钝化Avanel[®]表面活性剂的方法如下:

[0296] 向1升玻璃瓶中加入30gAvanel[®] S70溶液(10.5g活性表面活性剂)、662.24g去离子脱气水和0.315g七水合硫酸铁(+2)。搅拌混合物直至所有固体均溶解。用12至16滴浓硫酸将混合物的pH调节至2.0-2.5。搅拌并且保持在22-23℃下的同时,在1至2分钟期间内将37.34g30重量%过氧化氢缓慢加入到混合物中。加入过氧化氢后,持续搅拌1小时,之后将所得钝化表面活性剂溶液用于上述聚合中。

[0297] 实例9

[0298] 该实例公开了使用多种阴离子烃增稳表面活性剂制备PTFE的聚合。

[0299] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入5200g去离子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.085g(14.7ppm)Pluronic[®] 31R1、和0.4g(69ppm)亚硫酸钠。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后达到真空,如此3次。将搅拌器速度设至65RPM,并且将反应器加热至90℃。将80mL包含0.5g过硫酸铵(APS)每升水的溶液加入到反应器内,在目前为止加入到反应器内的水中提供6.9ppm的APS浓度。这是其中在聚合引发前形成亲油性成核位点的反应阶段。加入到上述含水介质中的成分ppm以直至此时存在于反应器内的总水量计。

[0300] 然后将TFE加入到反应器内以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。以80mL/min速率将150mL引发剂溶液加入到反应器内,所述引发剂溶液包含11.67g(70%活性)过氧化二琥珀酸、0.17g过硫酸铵、和488.3g去离子水。在引发剂溶液注入期间观察到自最大压力下降10psig(69kPa)后,认为聚合的引发已经发生。用补充的TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且通过连续加入补充的TFE,使聚合持续期间保持在该压力下。自引发起已加入100g TFE后(对应于含水介质中2.49重量%的PTFE浓度),以4mL/min速率将表F中标示的表面活性剂和金属离子的水溶液泵送至反应器内(表面活性剂计量加入速率=0.288g/L-hr),直至反应结束,即直至停止向反应器内加入补充的TFE。已向反应器内加入预定量的补充TFE后,停止TFE进料和搅拌器,这确定了聚合的结束。放空反应器(移除未反应的TFE)后,排放出聚合物分散体。冷却后,将液体蜡从分散体中分离出来,并且将分散体过滤以移除未分散的固体。打开反应器,并且从反应器内取出所有附着的聚合物。将反应器清出物与滤出的固体组合,并且在真空炉中干燥。

[0301] 通过将聚合物离心和吸取以移除蜡,进一步从干滤固体和附着的聚合物中移除液体蜡,获得凝结物(所有未分散的固体)。通过将分散体水溶液稀释至约10重量%固体并且加入含水碳酸铵溶液,接着剧烈搅拌直至聚合物完全与水分离,使聚合物分散体凝聚。将所得聚合物在110℃的真空炉中干燥12小时。由示差扫描热量计(DSC)测定该聚合物的熔点和

熔解热。所述聚合物是分子量(Mn)为至少1,000,000的PTFE。

[0302] 这些实验的结果报导于下表F中。

[0303] 表F

[0304]

实验	盐浓度	泵送的表面活性剂溶液				
#	g/L	表面活性剂	基于水的表面活性剂 ppm	盐	基于水的阳离子 ppm*	基于表面活性剂的阳离子重量%
F-1	0.432	SDS	627	FeSO4-7H2O	3.8	0.6032
F-2	0.388	SDS	659	CuSO4-5H2O	4.5	0.6751
F-3	0.432	K8300	1098	FeSO4-7H2O	6.6	0.6031
F-4	0.388	S-74	1366	CuSO4-5H2O	9.4	0.6863
F-5	0.388	S-70	994	CuSO4-5H2O	6.8	0.6863

[0305] • 阳离子为金属离子

[0306] 表F(续)

实验	批处理时间	分散体		凝结物	STY
#	min	%固体	Dv(50) nm	%	g/ (L-hr)
F-1	72.9	27.48	183	1.66	162.8
F-2	76.4	26.99	161	0.17	150.4
F-3	125.9	26.67	199	2.52	92.9
F-4	162.8	26.27	154	0.23	72.9
F-5	118.3	26.33	153	3.26	94.8

[0309] “基于水的表面活性剂ppm”是向加入到聚合反应器内直至聚合结束的总重量水中加入的增稳表面活性剂总重量。“基于水的阳离子ppm”是向加入到反应器内直至聚合结束的总重量水中加入的金属离子的重量ppm。“批处理时间”测定为自聚合引发至聚合结束的时间。“分散体固体%”是与分散聚合物颗粒总重量+聚合结束时存在的水总重量相比的分

散于含水介质中的聚合物颗粒的重量%。STY(聚合的空-时收率是聚合产率的量度)。在STY中,空间是反应器体积,时间是自聚合引发至其完成的时间,而收率是形成的分散聚合物的重量。STY在本文表示为g(分散聚合物)/l-hr。

[0310] 表F中报导的所有聚合均制得小颗粒,所得固体%高,并且凝结物%低且STY良好。所制得PTFE的熔融温度均超过335℃,并且第一次加热至第二次加热熔融的熔解热降均超过29J/g。

[0311] 前述实例中获得的PTFE均表现出MFR为0(ASTM D1238,372℃和5kg砝码下),为这些PTFE因它们的极高分子量而致的不可熔融流动性的另一个指示。

[0312] 实例10

[0313] 该实例公开了涉及高固含量PTFE颗粒含水分散体制备的本发明实施例的方面A、B和C,即经由聚合,固含量为45重量%以及大于45重量%,优选50重量%以及大于50重量%,并且更优选55重量%以及大于55重量%,并且至多60重量%或65重量%,其中增稳表面活性剂为烃表面活性剂。下文该实例中的公开内容适用于这些高固含量中的每一个。“固含量”中的“固体”为分散的PTFE颗粒。

[0314] 该实施例方面A的实施涉及使用更大量的含烃表面活性剂(优选烃表面活性剂),在聚合期间计量加入到含水介质中以稳定PTFE分散体。例如,下表G中的对照实验使用以分散PTFE颗粒总重量计724ppm的总增稳表面活性剂浓度,以获得含水介质中33.9%(34重量%)的分散体固含量。方面A使用该量的1.5倍以上,优选该量的至少2倍,更优选该量的至少3倍,并且最优选该量的至少4倍,然而授予Duddington的美国专利3,000,892中警告,“这些分散剂[烃分散剂]通常抑制四氟乙烯的聚合”(第1栏第65-66行)。⁸⁹²实例II中使用以分散颗粒形式存在的PTFE总重量计2645ppm的月桂基硫酸钠(SDS),以将TFE聚合成PTFE分散体,其中固含量仅达到8.4重量%。

[0315] 令人惊奇的是,方面A中使用大量的含烃增稳表面活性剂不显著损失反应器产量,这可由聚合的空-时收率(STY)来确定。优选地,获得至少45重量%固含量的STY是相同聚合方法的STY的至少90%,不同的是含烃表面活性剂总量更小以提供34重量%的固含量。使用更少量的此类表面活性剂获得34重量%(33-35重量%),起因于使总表面活性剂量最小化以降低聚合调聚功效的期望。更优选地,聚合的该STY不下降。更优选并且令人惊奇的是,与获得34重量%固含量的上述聚合相比,STY提高,并且该提高优选为至少5%,更优选至少10%。

[0316] ⁸⁹²实例II中对8.4重量%固含量的限制是该低固含量下获得的0.23微米的PTFE粒度。就由仅8.4重量%的固含量表示的颗粒生长阶段而言,这是过早出现的大粒度。如果聚合趋向更高的固含量,可由本申请中的信息看到粒度自0.23微米增加。具体地讲,本申请实例1中的实验A-1报导,如果聚合持续至34重量%固含量,11.75重量%固含量下198nm的粒度生长至311nm粒度。这种大粒度是不可取的,因为它减弱了颗粒分散体的稳定性,促发了凝结物的形成。相比之下,表G中报导的高固含量分散体的PTFE粒度显示出45重量%和更高的极高固含量下非常小的PTFE粒度。

[0317] 已发现,在聚合期间将含烃表面活性剂计量加入到含水聚合介质中至非常高的表面活性剂总量,能够使待实施的聚合产生稳定的分散体,所述分散体具有非常高的固含量,而没有任何显著的产量损失,由聚合的STY示出。伴随该发现的是其它意外发现,即用于本

发明该实施例中的含烃增稳表面活性剂的量增加虽然预计将抑制TFE聚合生成PTFE,但是并不抑制此类聚合。在含水聚合介质中形成分散颗粒的所得PTFE具有高分子量,即具有至少1,000,000的分子量,由不可熔融流动性和至少332℃的DSC熔融温度(第一次加热)示出。

[0318] 因此,该实例的实施例方面A可被描述为在聚合反应器内的含水介质中使含氟单体聚合以形成氟塑料颗粒的分散体的方法,所述方法包括上述步骤(a)、(b)、(c)和(d),此外其中所述氟塑料为聚四氟乙烯,并且实施聚合,至其中聚四氟乙烯颗粒分散体占含水介质的至少45重量%。计量加入到含水介质中的含烃表面活性剂总量优选有效地提供至少占含水介质45重量%的该分散体。

[0319] 由于根据本发明由聚合制得的氟塑料颗粒分散体的固含量较低,含水介质在含氟单体聚合引发前基本上不含含烃表面活性剂,然而含烃成核表面活性剂可能已经在聚合引发前加入到含水介质中以待氧化降解成亲油性成核位点。在聚合引发前,含水介质还优选基本上不含含卤素的表面活性剂,并且优选在聚合引发期间或之后无此类表面活性剂加入到聚合介质中。聚合结束时(即原生态聚合的)包含PTFE颗粒分散体的含水介质还优选基本上不含含卤素的表面活性剂,如含氟表面活性剂。更优选地,含水介质不含含卤素的表面活性剂,这是指无此类表面活性剂被加入到含水介质中。含烃表面活性剂基本上仅为稳定原生态聚合的高固含量PTFE颗粒含水分散体的表面活性剂。

[0320] 本专利申请前面发明内容和具体实施方式下的公开内容适用于该实例的实施例,其包括所有这些方面。因此,本专利申请前面“含氟单体/氟塑料”部分中的PTFE描述适用于该实施例中的PTFE。本文前面聚合方法部分中的公开内容也适用于该实施例,包括例如聚合引发之后,开始加入烃增稳表面活性剂之前的延迟,该加入的计量速率,含烃表面活性剂本体、所用的聚合引发剂、凝结物量,不同之处在于下列这些:PTFE固含量的重量%高于聚合方法下提出的那些,并且聚合完成后将表面活性剂加入到含水分散体中以使分散体能够浓缩至更高固含量的浓度步骤是不必要的。由聚合直接获得高固含量,而无需如美国专利3,037,953(Marks和Whipple)中公开的浓度步骤。PTFE颗粒在含水介质中的分散体还优选不含阴离子聚电解质,如US2007/0282044A中公开作为根据‘953在聚合后加入到含水分散体中以使分散体能够浓缩的阴离子表面活性剂的供选择的替代方案。在由45重量%及大于45重量%的固含量表示的高固含量下,优选任何凝结物的形成均非常少,例如2重量%或小于2重量%,并且更优选1重量%或小于1重量%。这是令人惊奇的成果,因为含水分散体的固含量越高,凝结物重量%同样增加的趋势越大。可获得该实例的实施例中的高固含量PTFE分散体,其具有非常小的凝结物重量%,如表G中所示。

[0321] 聚合方法下这些部分的每一个中公开的优选要求也适用于该实例的实施例。还适用于该实施例的是含烃表面活性剂钝化下公开的含烃表面活性剂的钝化,包括其下公开的优选要求。

[0322] 还适用于该实例的实施例的是如聚合位点下公开的聚合引发前含水介质中聚合位点的形成,包括其下公开的优选要求。为亲油性成核位点的聚合位点形成的优选要求包括向含水介质中加入少量的含烃表面活性剂(成核表面活性剂),优选不大于50ppm的成核表面活性剂,以经历氧化降解,使得含水介质在聚合引发时基本上不含成核表面活性剂。

[0323] 在方面A的实施,以分散颗粒形式存在的PTFE的总重量计,优选加入到含水介质中的含烃增稳表面活性剂总量为3000ppm及大于3000ppm,更优选3500ppm及大于3500ppm,

并且最优选4000ppm及大于4000ppm,而不管固含量为至少45重量%、至少50重量%、还是至少55重量%。随着固含量增至45重量%以上,优选的烃表面活性剂总量也增至45重量%以上。与获得34重量%PTFE固含量所需的相比,为优选获得提供34重量%固含量的PTFE颗粒分散体,更大量的增稳表面活性剂涉及两种计量差异:计量量增加和计量持续时间增加,优选不降低STY。相反,STY获得增加,例如增加至少10%(计算:[$100 - (34\text{重量}\% \text{固含量的STY} / 60\text{重量}\% \text{的STY})$]) $\times 100$)。与本专利申请中制备PTFE的前述实例中公开的过小的计量速率相比,增稳表面活性剂计量加入到含水介质中的优选速率为0.7g/L-hr至1.4g/L-hr。由期望的高固含量以及期望的STY和最小化的凝结物重量%,确定含烃增稳表面活性剂的最大总量。最大总量不应降低如上所述的STY,并且应获得2重量%或小于2重量%,更优选1重量%或小于1重量%的凝结物重量%。一般来讲,以分散PTFE颗粒的重量计,加入到含水介质中的含烃表面活性剂总量不大于5500ppm。

[0324] 该实例的实施例方面B可描述如下:在聚合反应器内,PTFE颗粒在含水介质中的分散体具有含水介质中45重量%或大于45重量%的颗粒固含量,其中由含烃表面活性剂将分散体稳定保持于含水介质中。“稳定保持”是指在不存在含烃增稳表面活性剂的情况下,分散体是不稳定的,即聚合期间PTFE颗粒凝结于反应器内。聚合期间的凝结是成指数增长的,从这种意义上说,形成少量凝结物例如2至4重量%时,此后凝结物的形成趋于以更快的速率增加至更高的凝结物重量%。正是凝结物重量%的这种指数性增长一般具有有限的聚合,就PTFE含水分散体而言小于40重量%固含量。如果含水分散体中存在任何其它表面活性剂,此类其它表面活性剂不稳定PTFE颗粒的分散体。在伴随聚合的搅拌期间并且在反应结束停止搅拌后,所述分散体是稳定的,获得该实例中前述的低凝结物重量%,以及将分散体从反应器内取出并且将其储存而不破坏分散体的能力。

[0325] 该实例的实施例方面C可描述如下:PTFE颗粒在含水介质中的分散体具有含水介质中至少45重量%的颗粒固含量,其中由含烃表面活性剂将分散体如上所述稳定保持于含水介质中。

[0326] 在方面A、B和C中,优选的含烃增稳表面活性剂为阴离子烃表面活性剂,例如上文公开那些中的任何一种。在方面A、B和C中,以分散颗粒形式存在的PTFE的总重量计,加入到或存在于含水介质中的优选表面活性剂(优选离子表面活性剂)的量为3000ppm或大于3000ppm,更优选3500ppm或大于3500ppm,并且最优选4000ppm或大于4000ppm,而不管固含量为至少45重量%、至少50重量%、还是至少55重量%。这些量还适用于优选的所述阴离子表面活性剂R-L-M,尤其是 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{L}-\text{M}$,其中n、L和M描述于上文中,并且最尤其适用于十二烷基硫酸钠(SDS)。在方面B和C中,含水介质基本上不含不是稳定高固含量PTFE颗粒分散体的含烃表面活性剂的含烃表面活性剂。在方面A和B的实施,含氟单体聚合引发前加入到含水介质中的任何含烃表面活性剂在聚合引发前被氧化降解成亲油性成核位点。在方面B中,聚合完成后的含水介质也优选基本上不含含卤素的表面活性剂,最优选不含含卤素的表面活性剂,如每种情况下的含氟表面活性剂。这也适用于方面C的PTFE颗粒含水分散体。方面C的含水分散体还优选是原生态聚合的。在方面A和B中,含烃表面活性剂基本上仅为保持高固含量PTFE颗粒分散体在含水介质中稳定性的表面活性剂,优选原生态聚合的。

[0327] 该实例的实施例示例为下列实验。

[0328] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入3100g去离

子脱气水和250g液体蜡。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.120g Pluronic[®] 31R1和0.07gTergitol[®] TMN-6。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力增至30psig(310kPa),然后排空至大气压力。用氮气加压反应器,然后排空,再如此2次。将搅拌器速度设至65RPM,并且将反应器加热至90℃。将160mL包含每升水2.0g过硫酸铵(APS)的引发剂溶液加入到反应器内。将948g TFE加入到反应器内以使反应器压力达到400psig(2.86MPa)。在时间零点,以80mL/min速率将150mL引发剂溶液预加入到反应器内,所述引发剂溶液包含14.58g过氧化二琥珀酸、0.18g过硫酸铵、和485.2g去离子水。自开始注入引发剂起2.6分钟后,观察到引发剂溶液注入期间,反应器压力自最大压力下降10psig(69kPa)。用TFE使反应器压力回至400psig(2.86MPa),并且在聚合持续时间内保持在该压力下。自引发起已加入100g TFE后(对应于含水介质中1.66重量%的PTFE浓度),以3mL/min(1.05g/l-hr SDS)速率将每100g水包含7.0g作为烃增稳表面活性剂的SDS和0.043g七水合硫酸铁的表面活性剂溶液泵送至反应器内,直至反应结束。自引发开始153分钟后,已向反应器内加入6500g TFE和444mL表面活性剂溶液。停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排放出分散体。冷却后,将液体蜡从分散体中分离出来,并且将分散体过滤以移除未分散的固体。打开反应器,并且从反应器内取出所有附着的聚合物。将反应器清出物与滤出的固体组合,并且在真空炉中干燥。为对凝结物(所有未分散的固体)进行测定,通过将聚合物离心,进一步取出附着该聚合物的液体蜡。因此,总凝结物确定为29.1g。6461g分散PTFE颗粒提供含水介质中59.1%的固含量,和按体积计233nm的平均粒度Dv(50)。以分散体中PTFE颗粒的重量计,加入到含水介质中的SDS总量为4810ppm。STY为208.8g/L-hr。通过将分散体稀释至约10重量%固体并且加入含水碳酸铵溶液,接着剧烈搅拌直至聚合物完全与水分离,使PTFE颗粒分散体凝聚。将PTFE在110℃的真空炉中干燥12小时。经由DSC对第一次加热测得,PTFE的熔点为337.8℃。该实验为下表G中的G-16。

[0329] 基本上依照上述聚合方法实施许多聚合,但是改变加入到含水介质中的烃表面活性剂总量,所得结果报导于下表G中。

[0330] 表G

[0331]

实验	总 表面活性剂 ppm	%固体	Dv(50)	总 分散的 PTFE g	凝结物 重量%	STY g/l-hr
对照	724	33.9	224	3267	2.3	148
G-1	1321	47.6	245	4543	5.8	189
G-2	1777	49.0	248	5022	5.6	201
G-3	1905	50.4	225	5512	6.3	148
G-4	2406	53.0	232	5610	4.4	156
G-5	2669	53.1	237	5621	3.6	161
G-6	2943	52.1	230	5607	3.3	166
G-7	3012	53.7	233	6025	2.0	176
G-8	3081	53.3	234	5842	1.8	136
G-9	3126	52.4	231	5806	1.1	156
G-10	3881	54.3	223	6262	0.7	174
G-11	4038	54.6	247	6129	0.8	128
G-12	4149	59.3	240	6869	1.1	182
G-13	4273	57.7	238	6670	0.7	175
G-14	4475	55.1	236	6369	0.6	189
G-15	4479	56.9	232	6357	0.7	208
G-16	4810	59.1	233	6461	0.4	209
G-17	4653	60.4	242	6770	0.6	208

[0332] 在表G中,表面活性剂为SDS,对照为使用724ppm的SDS获得33.9重量%固含量的聚合。表面活性剂的ppm基于制得的总分散PTFE。

[0333] 下表G中的结果表明,当SDS总量(总表面活性剂ppm)增至724ppm以上时,凝结物重量%急剧上升至约2000ppm SDS,之后在2000-3000ppm SDS范围内下降,其中凝结物重量%高于高固体分散体%所期望的。例如,G-5的凝结物重量%对应于211g凝结物,与对照实验的77g凝结物形成比较。在3000-4000ppm SDS范围内,凝结物重量%经历过渡,凝结物重量%基本上从2.0重量%至小于1.0重量%。在加入到含水介质中的3012ppm总SDS下(G-7),凝结物%为2.0重量%,而在加入到含水介质中的3881ppm总SDS下,凝结物重量%仅为0.7重量%。在以总分散PTFE计至少4000ppm的总SDS量下,凝结物重量%一直较低,7分之6小于1.0凝结物重量%。实验G-16示出,59%固含量分散体可具有显著小于1的凝结物重量%。实验G-17的60.4重量%固体也是如此。在指定高固含量下产生不可取凝结物重量%的实验G-1至G-6可通过例如重复聚合如G-10,但是在较低固含量如45重量%或50重量%下停止(终止)聚合,在此方面得到改善。当聚合在达到此较低固含量后停止时,G-10的0.7的凝结物重量%将不再增加。

[0334] 这些实验中制得的所有PTFE聚合物均是高分子量的不可熔融流动的聚合物,具有至少336℃的DSC第一次加热熔融温度。

[0335] 实例11

[0336] 该实例提供TFE/VF₂氟塑料的制备。

[0337] 向具备两桨叶搅拌器的12升水平放置的带夹套不锈钢反应器内,加入6000g去离子脱气水。向反应器内加入额外的500g去离子脱气水,其包含0.2gPluronic® 31R1。将反应器密封并且放置于真空下。用氮气将反应器压力升至30psig(310kPa),然后排空,如此三次。开始搅拌,并且将搅拌器速率设至65RPM。将0.5g乙烷加入到反应器内,并且将反应器加热至80℃。预载单体前,将30mL每升水包含6.2g过硫酸铵的引发剂溶液加入到反应器内。向反应器内加入61重量% TFE和39重量% VF₂的单体混合物,以使反应器达到350psig(2.51MPa)操作压力。当在操作压力下时,将75mL引发剂溶液以25mL/min的速率加入到反应器内,然后将聚合持续期间的泵送速率重新设至0.5mL/min。自开始注入引发剂起7分钟后,当观察到引发剂溶液注入期间,反应器压力自最大压力下降10psig(69kPa)时,引发发生。通过加入包含55重量% TFE和45重量% VF₂的单体混合物,将反应器压力控制在350psig(2.51MPa)下。自引起起已加入500g单体后(对应于含水介质中7.02重量% TFE/VF₂共聚物),将表面活性剂溶液以0.2mL/min的速率泵送至反应器内,直至反应结束。表面活性剂溶液包含14.39g十二烷基硫酸钠每升溶液,其已经通过加入硫酸将pH调节至2.27。SDS的计量加入速率为0.0144g/L-hr。自引发开始99分钟后,已向反应器内加入1500g单体混合物和13mL表面活性剂溶液。停止搅拌器,将反应器排空至大气压力,并且排放出含氟聚合物分散体。制得7.43kg分散体,其具有16.1重量%的固含量和212nm的原生分散体粒度。将由清洁反应器获得的凝结物在真空炉中干燥并且测定为46.6g。通过冷冻分散体样品,然后融化、过滤、洗涤和干燥,分离出聚合物。由示差扫描热量计测得所述聚合物具有175.4℃的熔点和34J/g的熔解热,均示出所述聚合物为氟塑料,而不是含氟弹性体。由将共聚物压塑成薄膜的难度示出所述共聚物具有非常高的分子量,即所述共聚物具有全氟塑料的高熔融粘度特性。压模膜是尺寸上稳定的(不像含氟弹性体那样易变形)并且是柔韧的。