



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1880347 B

(45) 授权公告日 2013.03.20

(21) 申请号 200610084022.6

(56) 对比文件

(22) 申请日 2006.04.20

CN 1642995 A, 2005.07.20, 说明书第2页第2行至说明书6页第9行.

(30) 优先权数据

MI2005A000705 2005.04.20 IT

审查员 贺峥

(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 A·米里利亚尼 E·德雷吉布斯

V·卡佩利欧奇科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭广迅 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08F 14/26(2006.01)

C08F 2/30(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

制备含氟聚合物分散体的方法

(57) 摘要

制备含氟聚合物分散体的方法,制备基本上没有阴离子氟化表面活性剂的含氟聚合物分散体的方法,包括:步骤 a1)向含氟聚合物分散体加入:相对于分散体的含氟聚合物,1.5wt%至50wt%的浊点(CP)为40℃至80℃的非离子表面活性剂;步骤 a2)加热分散体直至包含在CP±10℃范围中的温度T_c;步骤 a2'')在温度T_c下在反应器中进行倾析,直至得到:浓缩含氟聚合物分散体形成的下部水相,基本上不包括含氟聚合物的上部水相;步骤 a3)用水和非离子表面活性剂的溶液洗涤 a2'')中得到的倾析的分散体,其中溶液中表面活性剂的重量浓度是0.5wt%至50wt%,相对于分散体的含氟聚合物;步骤 a4)从反应器的上部连续除去上部水相;步骤 a5)排出并回收含氟聚合物分散体。

1. 一种制备含氟聚合物分散体的方法,该分散体基本上没有阴离子氟化表面活性剂,所述方法包括下列步骤:

步骤 a1)

向通过乳液或微乳液聚合方法得到的含氟聚合物分散体中加入:

- 相对于分散体的含氟聚合物,1.5wt%至50wt%的浊点 CP 在 40°C 至 80°C 之间的非离子表面活性剂;

步骤 a2)

- 加热步骤 a1) 中得到的分散体直至包含在 CP \pm 10°C 范围中的温度 T_c,CP 是所用非离子表面活性剂的浊点;

步骤 a2'')

- 在温度 T_c 下在反应器中进行倾析,直至在以下相中获得分散体的分离:

- 浓缩含氟聚合物分散体形成的下部水相,其中含氟聚合物的浓度是 40% -75% w/w,

- 基本上没有含氟聚合物的上部水相;

步骤 a3)

用水和非离子表面活性剂的溶液洗涤 a2'') 中得到的倾析的分散体,CP 是所用非离子表面活性剂的浊点;其中相对于分散体溶液中表面活性剂的重量浓度为 0.5wt% 至 50wt%;

将包含水和表面活性剂的洗涤液从下部连续输入反应器,洗涤液在反应器中从底部向上的速率低于含氟聚合物颗粒的倾析速率;

在交换区中,洗涤液相对于含氟聚合物颗粒的倾析移动是逆流的,引入反应器的洗涤液量相对于反应器中存在的含氟聚合物量高于 0.5l 洗涤液 /kg 含氟聚合物;

进行该过程的温度 T_c 和洗涤液的进料速率必须在全部后续加工步骤期间达到这样的程度以保持步骤 a2'') 中通过倾析得到的两相分离基本无变化;

步骤 a4)

从反应器的上部连续除去上部水相;

步骤 a5)

排出并回收包括含氟聚合物分散体的下部相,当从反应器上部流出至少步骤 a3) 中进料的洗涤液量时,进行排出;任选当排出开始时,可以加入另外的分散体,重复步骤 a1) 和 a2)。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 a3) 中交换区的高度 H1 是反应器直径的 1/10 至 50 倍。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中交换区中,在交换区中的所有物质需. 要混合。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中混合通过缓慢机械搅拌、循环交换区中存在的分散体、通过填充物或通过塔板而得到。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 a1) 中加入下列组分:

电解质,使分散体在 25°C 测量的比电导率为 130 至 8,000 μ S/cm;

氢化阴离子表面活性剂,浓度低于 5wt%,基于分散体;

阴离子氢化聚电解质;

缓冲剂,以具有 2 至 12 的 pH。

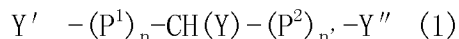
6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 a1) 后进行步骤 a2'),其中:
用水稀释 a1) 中得到的分散体,直至得到浓度为 5-10wt% 的含氟聚合物;
任选在搅拌下加热所述分散体直至 $CP \pm 10^\circ\text{C}$ 范围中的温度 T_c ;
任选在搅拌下保持 10 分钟至 2 小时。
7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 a4) 中,从反应器除去的水相被送至阴离子交换树脂柱或进入包含所述树脂的反应器,并且将从氟化阴离子表面活性剂提纯的水溶液用于步骤 a1) 中,所述水溶液任选是浓缩的且任选加入具有步骤 a1) 中指出的浓度的非离子表面活性剂。
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,以半间歇方式进行,包括上述步骤,其中,在步骤 a1) 中,向加入到反应器中的用乳液或微乳液聚合方法可得到的含氟聚合物分散体中加入步骤 a1) 中指出的非离子型表面活性剂,然后进行其它步骤 a2) 至 a5) 。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中按照以下步骤进行步骤 a5) :
当从反应器上部流出的洗涤液量等于在步骤 a3) 中引入的量时,停止将洗涤液加入反应器下面和将水相从反应器上部输出;
沉降分散体直至得到期待的含氟聚合物浓度值,其基本上没有全氟链烷酸的盐 PFOA ;
排出浓缩的含氟聚合物分散体;
将另外的待处理聚合分散体等分样品送入反应器,并重复该过程的步骤。
10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,在稳定条件下以连续方式进行,其中:
在预反应器或流水线中进行步骤 a1) 和 a2),其通过将得到的分散体加入反应器,接近上部上清液水相和下部包括含氟聚合物水相之间的间隔区而进行;
以连续方式在反应器中进行步骤 a2') ;
在步骤 a5) 中以连续方式进行排出。
11. 根据权利要求 10 的方法,其中分散体进料在高度 H 进行,其中高度 H 从反应器顶部开始测量,其是反应器直径的 1/10 至 1 倍。
12. 根据权利要求 10 的方法,其中洗涤水溶液在高度 H2 进料,其中高度 H2 从反应器底部测量,其为反应器直径的 1/10 至 1 倍。
13. 根据权利要求 10 的方法,其中通过使用根据权利要求 8-9 的方法进行该方法的开始步骤。
14. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中洗涤液流是可变的。
15. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使用具有步骤 a1) 中指出范围内 CP 值的非离子型表面活性剂混合物,或一种或更多种具有所述范围 CP 值的表面活性剂。
16. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中使用的非离子型表面活性剂是聚乙氧基化醇和聚乙氧基化烷基苯酚,任选包含一个或多个环氧丙烷单元。
17. 根据权利要求 16 的方法,其中使用下列非离子表面活性剂:
叔 $-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-10}\text{OH}$;
仲 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10-11}\text{OH}$;
异 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$;
异 $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$;
异 $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ 。

18. 根据权利要求 5 的方法,其中使用的电解质选自铵和 / 或碱金属盐或氢氧化物。

19. 根据权利要求 5 的方法,其中缓冲剂是有机或无机缓冲体系,由弱酸在其一种强碱盐的存在下形成,或由弱碱在其一种强酸盐的存在下形成。

20. 根据权利要求 5 的方法,其中氢化阴离子表面活性剂选自下列种类的化合物:

- 具有下列通式的阴离子表面活性剂:



其中:

Y、Y' 和 Y'' 是阴离子或非离子基团,条件是 Y、Y' 或 Y'' 中至少一个是阴离子基团,并且至少一个剩下的 Y、Y' 或 Y'' 是非离子基团;

P¹ 和 P², 相同或不同地是具有 1 至 10 个碳原子的线性或支化烯烷基,任选包含一个或多个不饱和度;

n 和 n' 相同或不同地是零或 1;

- 具有下列通式的阴离子表面活性剂:



其中:

T = C₄₋₁₈ 烷基,或其中一个或多个氢原子被 C₄₋₁₈ 脂肪链取代的芳基;

n₃, n₆ 彼此相同或不同地为等于 0 或 1 的整数;

n₄ 为 0 至 100 的整数;

n₅ 为 0 至 10 的整数;

X 为选自 COO⁻、SO₃⁻ 的阴离子基团;

条件是当 n₅ = 0 时, X = SO₃⁻。

21. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中用乳液或微乳液聚合可得到的分散体的含氟聚合物是 TFE 共聚物或 PTFE 均聚物。

制备含氟聚合物分散体的方法

[0001] 以下列名义的工业发明说明书 :SOLVAY SOLEXIS S. p. A. , 意大利籍, 总部在 Milano, via Turati 12。

[0002]

技术领域

[0003] 本发明涉及制备基本上没有氟化表面活性剂, 特别是没有氟化离子型表面活性剂的含氟聚合物水分散体的方法。

[0004] 更特别地, 本发明涉及一种制备含水含氟聚合物分散体的方法, 该分散体基本上没有酸或其盐形式的全氟辛酸盐。

[0005] 基本上没有氟化表面活性剂的含氟聚合物水分散体是指其中相对于含氟聚合物重量氟化表面活性剂的含量低于 100ppm, 特别是低于 50ppm, 更特别是低于 5ppm。

背景技术

[0006] 现有技术中已知的氟化聚合物的生产有两种不同的聚合方法 : 悬浮聚合和乳液聚合。

[0007] 在悬浮聚合中, 得到毫米尺寸的聚合物颗粒。

[0008] 在乳液聚合中, 得到胶体水分散体, 其具有从几纳米, 通常 10 纳米, 至几百纳米, 从 100 纳米至 400 纳米等级的粒径。通过利用温和搅拌并在不起链转移剂作用的表面活性剂存在下进行含氟聚合物乳液聚合过程。全部这些为了避免获得低分子量含氟聚合物, 并因此避免差的机械性能。所述表面活性剂称为非调聚表面活性剂, 参见例如 USP 2, 559, 752。工业上经常使用全氟链烷酸的盐, 特别是全氟辛酸的铵盐和 / 或碱金属盐, 在下文中用 PFOA 表示。也使用其它 (全) 氟化阴离子表面活性剂, 参见例如 USP 3, 271, 341、USP 4, 380, 618、USP4, 864, 006、USP 5, 789, 508。

[0009] PFOA 是工业上广泛用于乳液聚合的表面活性剂, 因为不调聚, 因此可以得到高分子量的氟化聚合物分散体, 并可以得到高储藏寿命的分散体。

[0010] 还已知在含氟聚合物分散体作为涂层或在玻璃纤维浸渍的应用中, 所述氟化表面活性剂可以这样进入环境, 例如通过洗涤流出物, 或在干燥和 / 或烧结步骤期间分散在大气中。然而某些所述表面活性剂已经被分类为对环境危险并且具有人体低生物排除速率的特性。例如, PFOA 看来属于对环境特别有害的并且在人体中具有长停留时间的表面活性剂。因此含氟聚合物分散体的使用者要求这些基本上没有氟化阴离子表面活性剂的, 特别是没有 PFOA 的。

[0011] 含氟聚合物分散体通常用乳液聚合方法得到, 相对于 100 重量份分散体, 其具有 20 至 35wt% 的氟化聚合物浓度。

[0012] 由聚合方法得到的含氟聚合物分散体可以进行后处理, 以获得直至 75% w/w 的浓缩含氟聚合物分散体。例如可以用倾析方法进行浓缩过程, 该方法描述于例如 USP 3, 037, 953、USP 3, 704, 272 和 USP 3, 301, 807。这些专利中没有提到在得到的含氟聚合物

分散体中 PFOA 减少。

[0013] 含氟聚合物分散体的另一浓缩法是所谓的超滤法,例如描述于 USP6,136,893 和 USP 4,369,266。USP 4,369,266 也描述了一种变化的超滤方法,其可以得到基本上没有氟化阴离子表面活性剂,例如没有 PFOA 的含水含氟聚合物分散体。

[0014] 该方法基于含氟聚合物分散体的渗析,并且使用阴离子交换树脂从 PFOA 中提纯渗透物。该方法可以在工业上实施。该方法的缺陷是由于渗析过程缓慢,特别是为了获得具有极低 PFOA 含量的含氟聚合物分散体,其中含量相对于聚合物重量低于 10ppm。

[0015] 还已知的方法是通过使用非离子乳化剂稳定的分散体与阴离子交换树脂直接接触得到基本上没有 PFOA 的聚合分散体。参见例如 USP 3,536,643、EP1,155,055、WO 03/051988。该方法可以良好的产率得到基本上没有 PFOA 的分散体,然而当在工业上实施该方法时,它具有一部分含氟聚合物颗粒可能残留在阴离子交换树脂中的缺陷。当稳定化的含氟聚合物分散体由于任何原因而没有足够稳定时,可能出现该缺陷,并因此形成凝结物。或因为发生了物理的含氟聚合物俘获。这意味着损失含氟聚合物,尤其是由于处理废树脂的缺陷而阻碍了树脂再生过程。

[0016] 专利申请 DE 100 18 853 描述了一种通过蒸馏 pH 在 1 至 3 之间的分散体而获得基本上没有 PFOA 的分散体的方法。所述方法具有的缺陷意味着分散体的强烈扰动和高的形成凝结物的可能性。此外,存在形成显著量泡沫的缺陷,导致生产过程有问题。

[0017] 人们感到需要一种获得基本上没有氟化表面活性剂,特别是没有氟化阴离子表面活性剂的含氟聚合物分散体的可用方法,该方法能够克服上述现有技术方法的缺陷,具有高产率,并且不形成大量凝结物或泡沫。

[0018] 本申请人已经发现一种方法可以解决上述技术问题。

发明内容

[0019] 本发明的一个目的是制备含氟聚合物分散体的方法,该分散体优选基于四氟乙烯 (TFE) 均聚物或 TFE 共聚物,其基本上没有阴离子氟化表面活性剂,所述方法包括下列步骤:

[0020] 步骤 a1)

[0021] 向通过乳液或微乳液聚合方法得到的含氟聚合物分散体中加入:

[0022] - 相对于分散体的含氟聚合物,1.5wt%至 50wt%,优选 2.5wt%至 30wt%的浊点 (CP) 在 40°C 至 80°C 之间的非离子表面活性剂;

[0023] 步骤 a2)

[0024] - 加热步骤 a1) 中得到的分散体直至包含在 $CP \pm 10^\circ C$, 优选 $CP \pm 5^\circ C$ 范围中的温度 T_c , CP 是所用非离子表面活性剂的浊点;

[0025] 步骤 a2'')

[0026] - 在温度 T_c 下在反应器中进行倾析,直至在下部相中获得分散体的分离:

[0027] - 浓缩含氟聚合物分散体形成的下部水相,其中含氟聚合物的浓度是 40% - 75% w/w, 优选 60% - 75% w/w,

[0028] - 基本上没有含氟聚合物的上部水相 (上清液 (surnatant));

[0029] 步骤 a3)

[0030] 用水和非离子表面活性剂的溶液洗涤 a2") 中得到的倾析的分散体, 其优选在温度 $T_c = CP \pm 10^\circ\text{C}$ 预热, 优选包含在 $CP \pm 5^\circ\text{C}$ 范围中, CP 是所用非离子表面活性剂的浊点; 其中相对于分散体溶液中表面活性剂的重量浓度为 0.5wt% 至 50wt%, 优选为 1wt% 至 30wt%; 将包含水和表面活性剂的洗涤液从下部连续输入反应器, 洗涤液在反应器中从底部向上的速率低于含氟聚合物颗粒的倾析速率;

[0031] 在交换区中, 洗涤液相对于含氟聚合物颗粒的倾析移动是逆流的, 引入反应器的洗涤液量相对于反应器中存在的含氟聚合物量高于 0.5l 洗涤液/kg 含氟聚合物, 优选高于 1l/kg 含氟聚合物, 更加优选高于 3l/kg 含氟聚合物;

[0032] 进行该过程的温度 T_c 和洗涤液的进料速率必须在全部后续加工步骤期间达到这样的程度以保持步骤 a2") 中通过倾析得到的两相分离基本无变化;

[0033] 步骤 a4)

[0034] 从反应器的上部连续除去上部水相, 优选除去水相的体积等于步骤 a3) 中引入的洗涤液体积;

[0035] 步骤 a5)

[0036] 排出并回收包括含氟聚合物分散体的下部相, 优选是浓缩的, 当从反应器上部流出至少步骤 a3) 中进料的洗涤液量时, 进行排出; 任选当排出开始时, 可以加入另外的分散体, 重复步骤 a1) 和 a2)。

附图说明

[0037] 在代表本发明的优选实施方案的附图中描述了:

[0038] 图 1: 半间歇法;

[0039] 图 2: 连续法;

[0040] 图 3: 图 1 的反应器 2 的细节显示。

[0041] 图 4: 图 2 的反应器 2 的细节显示。

[0042] 具体实施方案

[0043] 在步骤 a3) 中, 交换区的高度 H1 (参见图 3 和 4, 其代表该方法的优选实施方案) 通常是反应器直径的 1/10 至 50 倍, 优选 1/4 至 10 倍, 更加优选 1/2 至 5 倍。

[0044] 如上所述, 含氟聚合物水分散体基本上没有氟化表面活性剂是指氟化表面活性剂相对于含氟聚合物重量的含量低于 100ppm, 特别是低于 50ppm, 更特别低于 5ppm。

[0045] 步骤 a3) 的具有 H1 高度的交换区是其中洗涤液 (包含非离子表面活性剂的水) 与倾析含氟聚合物分散体发生接触的反应器部分。在下部它由加入的洗涤液划界, 如步骤 a3) 中规定, 在上部由上清液划界, 如步骤 a2") 倾析后得到的。任选在分散体和洗涤液之间的交换区中, 可以提供混合或混合系统, 以帮助在逆流中加入的两相接触。所述混合可以通过在反应器中使用静态填料或使用塔板或通过使用搅拌器进行。可用塔板是如萃取塔的那些。还可以通过用例如桨式搅拌器缓慢搅拌, 或通过交换区中存在的分散体循环实现混合。可以在加工条件下通过例如使用惰性材料环得到静态填料; 例如可以是陶瓷、塑料、不锈钢、金属合金或结构填料环。

[0046] 在步骤 a1) 中, 可以任选加入下列组分:

[0047] 一定量的电解质, 以使在 25°C 测量的分散体的比电导率为 130 至 8,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 优

选 250 至 3,000 μ S/cm ;

[0048] 氢化阴离子表面活性剂,以改善分散体的剪切稳定性,基于分散体,其浓度低于 5wt%,优选低于 1wt%,更优选低于 0.1wt% ;

[0049] 阴离子氢化聚电解质,基于分散体,优选低于 1wt%,更优选低于 0.1wt% ;

[0050] 缓冲剂,以具有 2 至 12 的 pH,优选 3 至 10。

[0051] 步骤 a1) 后,可以进行任意的步骤 a2'),其中 :

[0052] 用水稀释 a1) 中得到的分散体,直至得到浓度为 5-10wt% 的含氟聚合物,任选在搅拌下加热所述分散体,直至 $CP \pm 10^{\circ}C$ 范围中,优选 $CP \pm 5^{\circ}C$ 范围中的温度 T_c ;

[0053] 任选在搅拌下保持约 10 分钟至约 2 小时。

[0054] 通过在本发明方法步骤 a4) 中描述的条件下操作,通常上部水相不包括含氟聚合物,或如果存在,为极低量,例如低于 1wt% 。

[0055] 在步骤 a4) 中,从反应器除去的水相可以送到阴离子交换树脂柱或进入包含所述树脂的反应器,以回收氟化阴离子表面活性剂,并且在该处理后,该溶液可以再用于该过程,任选加入非离子型表面活性剂直至步骤 a1) 中指出的浓度。在通过离子交换树脂后,在再用于本发明方法之前,优选例如通过反渗透浓缩包含非离子型表面活性剂的水溶液。这样没有出现明显的非离子型表面活性剂损失。可以使用其它吸附剂代替阴离子交换树脂,例如氧化铝和 / 或活性炭。

[0056] 特别地本发明方法可以半间歇或连续方式进行。

[0057] 半间歇方法包括上述步骤,其中,步骤 a1) (步骤 a1sb) 中,向加入反应器的用乳液或微乳液聚合方法可得到的含氟聚合物分散体中加入步骤 a1) 中指出的非离子型表面活性剂;然后接着进行其它步骤 a2) 至 a5) 。

[0058] 优选如下所述进行半间歇法 (步骤 a5sb) 中的步骤 a5) :

[0059] 当从反应器上部流出的洗涤液量等于步骤 a3) 中引入的量时,停止将洗涤液加入反应器的下面和将水相从反应器的上部引出 ;

[0060] 沉降分散体直至得到期待的含氟聚合物浓度值,其基本上没有 PFOA ;

[0061] 排出浓缩的含氟聚合物分散体 ;

[0062] 将另外的待处理聚合分散体等分样品送入反应器,并重复本发明半间歇法的步骤。

[0063] 根据半间歇法 (步骤 a5sb) 中步骤 a5) 的该实施方案,反应器中也进行浓缩步骤。从工业观点来看,这代表优点。

[0064] 在图 1 中举例说明了这种方法的设备流程图。之后详细描述图 1。图 1 中举例说明的方法代表本发明方法的优选实施方案。

[0065] 在稳定条件下连续方法包括下列步骤 :

[0066] 在预反应器或流水线中进行步骤 a1) 和 a2),将如此得到的分散体送入反应器,接近上部上清液水相和下部包括含氟聚合物水相之间的分离区 ;以连续方式在反应器中进行步骤 a2'')。重复步骤 a3) 和 a4),同时在步骤 a5) 中以连续方式进行排出。

[0067] 参见图 4,从反应器顶部开始测量,通常分散体进料高度 H 为反应器直径的 1/10 至 1 倍。

[0068] 连续方法中有 :

[0069] 两种进料,分别为含氟聚合物分散体和洗涤液,

[0070] 两种出料,分别为已通过分散体的洗涤液和含氟聚合物分散体的排出物,其基本上没有 PFOA。在稳定条件下,进入反应器的水相总量(洗涤液+待提纯的含氟聚合物分散体)等于留在反应器中的水相总量(基本上没有含氟聚合物的水相+基本上没有 PFOA 的含氟聚合物分散体排出物)。如果希望在排出物中得到浓缩含氟聚合物分散体,则以反应器上的高度 H2(参见图 4)加入洗涤液,从反应器底部起计算其等于反应器直径的 1/10 至 1 倍。

[0071] 如上所述,在半间歇方法和连续方法中,过程的温度 T_c 、洗涤液的进料速率、含氟聚合物分散体的进料速率和任选的在交换区中的混合条件必须在全部工艺步骤期间使得在倾析(步骤 a2'')后得到的两相分离基本上保持不变。这样与其它现有技术方法相比具有显著的优点,因为来自反应器上部的输出水中的含氟聚合物损失可以忽略。本申请人已经吃惊和出乎意料地发现保持通过倾析得到的分离水平基本上不变的有利方法,即测量所述分离线(区)的高度,如果它在本发明方法期间移动,则改变洗涤液流动,以使所述分离线再次回到初始区。实际上,如果该水平升高,则降低洗涤液流动,反之亦然。

[0072] 在图 2 中展示了这种方法的设备流程图,其在下文中将详细描述。图 2 中的过程代表本发明方法的优选实施方案。

[0073] 本发明连续方法的开始步骤可以使用半间歇方法进行,例如上文所描述的。

[0074] 如上所述,在半间歇方法和连续方法中,步骤 a3) 中的洗涤液流可以随时间改变,例如它可以增加或减少。

[0075] 本发明方法具有可以缩短时间得到没有 PFOA 的含氟聚合物分散体的优点,因此具有更高的产率。此外,如图 2 中所示的实例,本发明设备的操作相当简化。

[0076] 用现有技术已知的分析方法测量阴离子氟化表面活性剂和非离子表面活性剂的 CP 值和浓度。参见实施例中提到的方法。

[0077] 可用于本发明步骤 a1) 中的可通过乳液或微乳液聚合方法得到的含氟聚合物分散体通常具有下列特征:

[0078] - 粒径为 10 纳米至 400 纳米,优选 20 纳米至 300 纳米,

[0079] - 含氟聚合物浓度为 10wt% 至 45wt%, 优选 20wt% 至 35wt%,

[0080] - 氟化阴离子表面活性剂的量在 800ppm 和 10,000ppm 之间,优选在 1,200ppm 和 6,000ppm 之间,相对于聚合物重量。

[0081] 根据工业观点,用乳液聚合方法可得到的聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体通常具有约 2,500ppm 和约 5,000ppm 之间的氟化阴离子表面活性剂量,优选在 3,000ppm 和 4,000ppm 之间,相对于聚合物重量。

[0082] 本发明方法中,也可以使用非离子型表面活性剂的混合物,条件是得到的混合物的 CP 要在步骤 a1) 中指出范围中。也可以使用具有步骤 a1) 中指出范围内 CP 值的一种或多种表面活性剂。通常当使用更多表面活性剂时,测量或可以通过加权平均使用的表面活性剂确定得到的混合物的 CP。

[0083] 用于本发明方法的具有 40°C -80°C 浊点 (CP) 的非离子型表面活性剂是现有技术已知的。例如,可以提到书籍“Nonionic surfactants(非离子表面活性剂)”M. J. Schick 编, Marcel Dekker 1967, 第 76-85 和 103-141 页。优选用于本发明方法的非离子型表面活

性剂具有 45°C 至 70°C 的 CP。非离子型表面活性剂中特别优选聚乙氧基化醇和聚乙氧基化烷基酚,其任选包含一个或多个环氧丙烷单元;最优选聚乙氧基化醇。

[0084] 更加优选下列表面活性剂:

[0085] Triton[®] X100 (Dow), 具有通式:

[0086] 叔 $-C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{9-10}OH$;

[0087] Tergitol[®] TMN100x (Dow), 具有通式:

[0088] 仲 $-C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_{10.1}OH$;

[0089] Antarox[®] 863 (Rhodia), 具有通式:

[0090] 异 $-C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2CH_2)-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$;

[0091] Rhodasurf[®] 870 (Rhodia), 具有通式:

[0092] 异 $-C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$

[0093] Genapol[®] X080 (Clariant), 具有通式:

[0094] 异 $-C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_8-OH$ 。

[0095] 优选用于本发明的电解质是铵和 / 或碱金属盐或氢氧化物。更加优选下列化合物:硫酸铵、硫酸氢铵、碳酸铵、氢氧化铵。

[0096] 本发明方法可以用于从氟化阴离子表面活性剂提纯,也可以用于包含相对于聚合物重量超过 10,000ppm 所述表面活性剂的含氟聚合物分散体。

[0097] 在可用于本发明方法中的阴离子交换树脂中,可以提到的是描述于“Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology”第 14 卷,第 737-783 页, J. Wiley & Sons, 1995 的那些。在优选的阴离子交换树脂中,可以提到的是包含叔或季铵基的树脂。在优选的商业树脂中,可以提到的是 Amberjet[®] 4400OH (Rohm & Haas) 和 Dowex[®] MSA 1-C (Dow)。

[0098] 如上所述,作为固体吸附剂可以提到的是活性炭、氧化铝、二氧化硅、在水中具有低溶解度的无机氢氧化物,例如氢氧化镁和氢氧化钙。

[0099] 在可用于本发明方法的缓冲剂中,可以提到的是现有技术中已知的有机或无机缓冲体系,例如由弱酸在其一种强碱盐存在下形成的那些,如 CH_3COOH/CH_3COONa , $NaHCO_3/Na_2CO_3$, 或在由弱碱在其一种强酸盐存在下形成的那些,例如 NH_4OH/NH_4Cl 。

[0100] 可用于本发明方法的任选氢化阴离子表面活性剂优选选自下列化合物种类:

[0101] - 具有下列通式的阴离子表面活性剂:

[0102] $Y'-(P^1)_n-CH(Y)-(P^2)_{n'}-Y''$ (1)

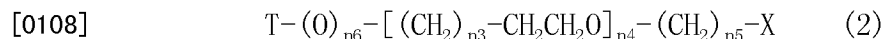
[0103] 其中:

[0104] Y 、 Y' 和 Y'' 是阴离子或非离子基团,条件是 Y 、 Y' 或 Y'' 中至少一个是阴离子基团,并且至少一个剩下的 Y 、 Y' 或 Y'' 是非离子基团;

[0105] P^1 和 P^2 , 相同或不同地是具有 1 至 10 个, 优选 1 至 6 个碳原子的线性或支化烯烃基, 任选包含一个或多个不饱和度;

[0106] n 和 n' 相同或不同地是零或 1;

[0107] - 具有下列通式的阴离子表面活性剂：



[0109] 其中：

[0110] T = C₄₋₁₈ 烷基, 或其中一个或多个氢原子被 C₄₋₁₈, 优选 C₆₋₁₂ 脂肪链取代的芳基；

[0111] n₃, n₆ 彼此相同或不同为等于 0 或 1 的整数；

[0112] n₄ 为 0 至 100 的整数, 优选 1 至 50, 更加优选 2 至 30；

[0113] n₅ 为 0 至 10 的整数, 优选 0 至 1；

[0114] X 为选自 COO⁻、SO₃⁻ 的阴离子基团；

[0115] 条件是当 n₅ = 0 时, X = SO₃⁻。

[0116] 优选通式 (1) 的表面活性剂中的阴离子基团选自 SO₃⁻、HPO₃⁻ 和 COO⁻。通常相应的阳离子选自 H⁺ 或碱金属、铵离子或取代铵的阳离子；最优选阴离子基团为 SO₃⁻, 与碱金属、铵离子或取代铵的阳离子成盐。

[0117] 优选通式 (1) 的表面活性剂的非离子基团选自下列基团：COOR、CONHR、CONH₂、CONRR'，其中：

[0118] -R 和 R' 相同或不同地具有下列含义：

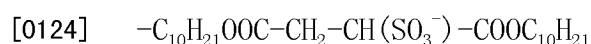
[0119] -C₂-C₂₀, 优选 C₅-C₁₅, 更优选 C₇-C₁₅, 线性或支化的氢化烷基, 饱和的或包含至少一个不饱和度, 优选乙烯型；当烷基具有至少 6 个碳原子时, 它可以包含一个或多个芳香环；烷基中一个或多个氢原子可以被氟或氯原子取代, 优选氢化的（烃）烷基；

[0120] - 烷基硅氧烷基, 其中烷基包含 1 至 7 个碳原子, 优选烷基为甲基。

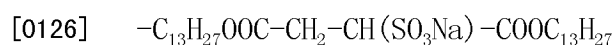
[0121] 在通式 (1) 的表面活性剂中, COOR 是非离子基团中优选的, 其中 R 如上所述；当在通式 (1) 的化合物中存在两个非离子 COOR 基团时, 每个 COOR 基团中的烷基可以彼此相同或不同。

[0122] 优选在通式 (1) 中 Y 为阴离子基团, Y'、Y'' 为非离子基团, 彼此相同或不同；n 和 n' 中一个为 1, 另一个为 0；当 n 或 n' 不为零时, P¹ 或 P² 为亚甲基。

[0123] 通式 (1) 的表面活性剂中, 优选具有下列结构的：



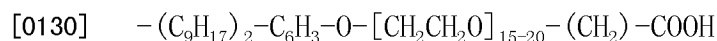
[0125] 二异癸基磺基琥珀酸钠盐, 已知商标为 EMULSOGEN[®] Sb10 (Clariant)；



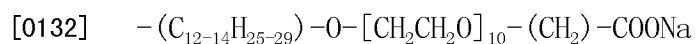
[0127] 二异十三烷基磺基琥珀酸钠盐, 已知商标为 POLIROL[®] TR/LNA；(CESALPINIA Chemicals)。

[0128] 通式 (2) 的表面活性剂的平衡离子通常为上述通式 (1) 的阴离子表面活性剂所指出的。

[0129] 通式 (2) 的表面活性剂中, 优选具有下列结构的：



[0131] 二壬基酚聚乙二醇醚甲酸, 已知商标为 Marlowet[®] 4530 (Sasol)；



[0133] C₁₂-C₁₄-醇聚乙二醇醚 (10E0) 羧甲基化钠盐, 已知商标为 Marlinat[®]

105/80 (Sasol) ;

[0134] $-(C_{12-14}H_{25-29})-O-[CH_2CH_2O]_3-SO_3Na$

[0135] $C_{12}-C_{14}$ -醇聚乙二醇醚 (3EO) 硫酸钠盐, 已知商标为 Cosmacol[®] AES-27-3-24NE (Sasol)。

[0136] 还可以使用上述种类的一种或多种表面活性剂。

[0137] 获得用于本发明方法步骤 a1) 中分散体的聚合方法为乳液或微乳液聚合方法。

[0138] 乳液聚合方法描述于下列专利中: US 2, 559, 752、US 4, 380, 618、US 5, 789, 508、US 6, 479, 591、US 6, 576, 703 和专利申请 US 2003/0153674。微乳液聚合方法描述于申请人的下列专利中: US 4, 864, 006 和 US 6, 297, 334。可用于微乳液聚合方法的微乳液描述于 USP 4, 864, 006 和 USP 4, 990, 283。

[0139] 用于本发明方法的分散体的含氟聚合物为例如:

[0140] -四氟乙烯 (TFE) 均聚物和 TFE 与具有至少一个乙烯型不饱和度单体的共聚物;

[0141] -基于 TFE 的可热加工含氟聚合物 (来自熔体), 如 PFA、MFA、FEP 和 ETFE;

[0142] -VDF 基均聚物和共聚物;

[0143] -CTFE 基均聚物和共聚物, 例如 PCTFE 和 E/CTFE 共聚物;

[0144] -VDF 基含氟弹性体;

[0145] -VDF/HFP, 任选包含 TFE 和 / 或乙烯基醚, 选自全氟烷基乙烯基醚和 / 或全氟烷氧基乙烯基醚; 任选包含氢化烯烃如乙烯和丙烯;

[0146] -TFE 基 (全) 氟弹性体;

[0147] -TFE 和乙烯基醚的共聚物, 其中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; 特别是 TFE/PMVE, TFE/PEVE, TFE/PPVE;

[0148] -TFE 与氢化烯烃优选乙烯和 / 或丙烯的共聚物;

[0149] -无定形和 / 或结晶 TFE 和 / 或 VDF 含氟聚合物, 包含具有 5-7 个原子的间二氧杂环戊烯环, 特别是通过与 (全) 氟间二氧杂环戊烯或与通过环化产生间二氧杂环戊烯环的二烯单体共聚合得到的。

[0150] 四氟乙烯 (TFE) 和具有至少一个乙烯类型不饱和度单体的共聚物包含氢化和氟化类型的共聚单体。共聚单体量优选低于 3wt%, 优选低于 1wt%, 以具有不可热加工共聚物 (所谓的改性 PTFE)。

[0151] 在氢化共聚单体中, 可以提到的是乙烯、丙烯、丙烯酸系单体, 例如甲基丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸、羟基乙烯基丙烯酸酯 (hydroxyethylenacrylate)、苯乙烯单体, 如苯乙烯。

[0152] 氟化共聚单体中, 可以提到的是:

[0153] $-C_3-C_8$ 全氟烯烃, 如六氟丙烯 (HFP);

[0154] $-C_2-C_8$ 氢化氟烯烃, 如氟乙烯 (VF)、偏氟乙烯 (VDF)、三氟乙烯、 $CH_2 = CH-R_{f0}$ 全氟烷基乙烯, 其中 R_{f0} 是 C_1-C_6 全氟烷基;

[0155] $-C_2-C_6$ 氯和 / 或溴和 / 或碘代氟烯烃, 如三氟氯乙烯 (CTFE);

[0156] $-CF_2 = CFOR_{f0}$ (全) 氟烷基乙烯基醚 (PAVE), 其中 R_{f0} 是 C_1-C_6 (全) 氟烷基, 例如 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;

[0157] $-CF_2 = CFOX_0$ (全) 氟氧基烷基乙烯基醚, 其中 X_0 是 C_1-C_{12} 烷基、或 C_1-C_{12} 氧化烷

基,或具有一个或更多醚基的 C_1-C_{12} (全) 氟氧基烷基,例如全氟-2-丙氧基丙基;

[0158] - 氟间二氧杂环戊烯,优选全氟间二氧杂环戊烯。

[0159] 可用于本发明方法的用乳液或微乳液聚合可得到的分散体的优选含氟聚合物是 TFE 共聚物或 PTFE 均聚物。

[0160] 起始含氟聚合物分散体可以是单峰或双峰或多峰。双峰和多峰分散体参见例如申请人的 USP 6, 576, 703, USP 6, 518, 352。

[0161] 如上所述,本发明方法的特征为高产率,并且基本上没有含氟聚合物损失。

[0162] 用本发明方法得到的基本上没有氟化阴离子表面活性剂的含氟聚合物分散体特征为剪切稳定性良好,并且可以用于通常这种含氟聚合物分散体的应用中。用本发明方法得到的分散体本身或配制的还可以用于涂覆有机和 / 或无机聚合物的表面、金属或陶瓷表面,用于浸渍玻璃纤维、流延薄膜生产,用于聚合物或无机材料的添加剂等。

[0163] 在图 1 中,1 是聚合得到的含氟聚合物分散体的储罐;2 是反应器,其中进行聚合分散体的提纯;3 是基本上没有含氟聚合物的水相收集罐,该水相从反应器 2 的上部流出;4 是液体泵;5 是任选的过滤器,用于分离可能的凝结物;6 是任选的换热器,用于在树脂或固体吸附剂上处理之前冷却水相;7 代表包含树脂或固体吸附剂的柱子;8 是换热器,用于使将被循环进入反应器 2 的水相达到步骤 a3) 中指出的温度,任选并优选在 8 之前浓缩;9 是基本上没有 PFOA 并且任选浓缩的胶乳(含氟聚合物分散体)的收集罐。

[0164] 在图 2 中,11 表示用于步骤 a1) 和 a2) 的预反应器;12 表示其中进行从阴离子氟化表面活性剂提纯聚合物分散体的反应器;13 是基本上没有含氟聚合物的水相的收集罐,该水相从反应器 12 上部流出;14 是液体泵;15 是任选的过滤器,用于分离可能的凝结物;16 是任选的换热器,用于在树脂或固体吸附剂上处理之前冷却水相;17 代表包含树脂或固体吸附剂的柱子;18 是换热器,用于使在反应器 12 中循环的水相达到步骤 a3) 中指出的温度,任选在 18 之前浓缩;19 是基本上没有 PFOA 并任选浓缩的胶乳(含氟聚合物分散体)的收集罐。

[0165] 在图 3 中,21 代表要提纯分散体的进料;22 代表包含非离子表面活性剂的洗涤液的进料;23 是上清液输出;24 是纯化的分散体输出;H1 代表交换区的高度,H 代表上清液的高度。

[0166] 在图 4 中,31 代表要提纯的分散体的进料;32 代表包含非离子表面活性剂的洗涤液的进料;33 是上清液输出;34 是纯化的分散体输出;H1 代表任选的交换区的高度,H 代表上清液的高度,H2 代表任选的浓缩区的高度。

[0167] 用本发明方法可得到的提纯分散体通常包含低于 0.1wt% 的凝结物,优选低于 0.01wt%,更加优选低于 0.005wt%,相对于含氟聚合物重量。

[0168] 下列实施例用来举例说明但不限定本发明。

[0169] 实施例

[0170] 实施例中报告的百分比是重量百分比。

[0171] 测定胶乳中的平均粒径

[0172] 用基于激光散射的设备测量平均粒径,特别是基于 Photon Correlation Spectroscopy 的设备,其装有 Brookhaven correlator 2030AT 型和具有 Spectra-Physics 波长 514.5 纳米的氩气激光光源。用水稀释要进行测量的胶乳样品,所用

水在 0.2 μm 微孔过滤器上过滤。在室温 (20°C) 下以 90° 角进行散射测量。用累积量方法获得胶乳粒径。

[0173] 测定聚合胶乳中的干产物含量 (聚合物)

[0174] 在玻璃烧杯中称量 20 克胶乳, 并放置在 150°C 烘箱中干燥 1 小时。用以下公式得到胶乳干含量:

[0175] $\text{干产物}\% = (\text{干燥后重量} / \text{胶乳初始重量}) * 100$

[0176] 测定浓缩分散体中聚合物和非离子表面活性剂含量

[0177] 在铝梭中称量约 1 克浓缩分散体, 并在 105°C 烘箱中干燥 1 小时。称重该梭并放入 400°C 烘炉 10 分钟 (烧结)。在梭末端再次称重。

[0178] 用以下公式得到浓缩分散体的聚合物含量:

[0179] $\text{聚合物}\% = (\text{烧结后称重} / \text{初始分散体重量}) * 100$

[0180] 用以下公式得到浓缩分散体的非离子型表面活性剂含量:

[0181] $\text{表面活性剂}\% = [(\text{干燥后重量} - \text{烧结后重量}) / \text{初始分散体重量}] * 100$

[0182] PFOA 测定

[0183] 用描述于“Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis (工业化学分析百科全书)”第 1 卷, 第 339-340 页, Interscience Publishers, New York, NY, 1971 和 EP-A 194, 690 中的方法进行分散体中 PFOA 含量的定量测定。

[0184] 将 PFOA 转变成甲酯, 并用气相色谱分析酯含量。该方法灵敏度极限是 5ppm。

[0185] 测定非离子型表面活性剂的浊点 (CP)

[0186] 根据标准 EN 1890 方法 A, 以非离子型表面活性剂在水中浓度为 1% w/w 测定 CP。

[0187] 测定比电导率

[0188] 在 25°C 用 Crison 525 电导计测定比电导率。

[0189] 测定非离子表面活性剂在上清液水相中的浓度

[0190] 如上所述测定浓缩分散体中聚合物和非离子表面活性剂的含量。在这种情况下, 因为没有聚合物, 在 105°C 烘箱中干燥 1 小时后得到的干残留物给出了所考虑的水分散体体积中表面活性剂量的百分率。可选择地, 并取决于要测定的非离子表面活性剂的种类和结构, 可以使用现有技术的已知具体方法, 如光谱法、电位分析等。

[0191] 测定分散体中存在的凝结物量, 相对于聚合物计算

[0192] 通过具有已知重量并具有相当于 50 μm 网孔的尼龙网过滤 500g 分散体。过滤结束后, 令 500ml 水通过滤网, 以除去过量分散体。在烘箱中以 105°C 干燥滤网和可能的残留物 1 小时, 然后称重。通过相对于初始滤网重量的差异确定凝结物量。通过用 500g 分散体中包含的聚合物量除以该差值并乘以 100, 得到聚合物中凝结物百分率。

[0193] 该方法的灵敏度极限是聚合物重量的 0.005%。

[0194] 实施例 1

[0195] 聚合

[0196] 将 11 克浓度 100 克 / 升的全氟辛酸铵水溶液和 31 升精确脱气的软化水引入 50 升高压釜, 该高压釜装有机机械搅拌器并预先处于真空下。此外在该反应器中预先引入 140 克软化点在 52°C 和 54°C 之间的石蜡烃。高压釜保持在机械搅拌下, 并在 68°C 下用 TFE 加压至 20 巴。此时, 将 500ml (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 和二琥珀酸过氧化物 (DSAP) 的溶液加入高压釜,

它们对当于 400mg APS 和 2,000mg DSAP。

[0197] 当反应器中压力降低 0.5 巴时,开始用压缩机进料 TFE,以保持 20 巴的恒定压力。同时反应器内部温度以 0.5°C / 分钟的速度增加至 78°C。反应期间,将 50.6 克 100 克 / 升全氟辛酸铵的水溶液加入高压釜。90 分钟后,中断 TFE 进料,当反应了 15,800 克 TFE 时,抽空反应器并冷却。排出的乳液具有 30% w/w 的固体含量。

[0198] 用激光散射 (LLS) 测量的聚合物的初级粒径为 248 纳米。

[0199] PFOA 含量相对于聚合物是 3,900ppm。

[0200] 实施例 2

[0201] 半间歇净化法

[0202] 将 46.8kg 实施例 1 中得到的分散体转移到储罐 1 中 (图 1),并向其中加入 11kg25wt% 的 Triton[®] X-100 溶液和 23kg 硫酸铵。均化 13.8 升如此得到的混合物,然后加入到具有 13.8 升体积的反应器 2 中,在其中搅拌加热至 69°C。当到达热平衡时,停止搅拌并在短时间内观察到两相分离,在反应器底部的浓缩胶乳相和上部的澄清水相。此时将最初包含在储罐 3 中的 7wt% Triton[®] X-100 水溶液,由泵 4 以 3.6 升 / 小时的速度,首先通过因为交换器 6 而处于低于 25°C 的温度的离子交换柱 7,然后在输入反应器 2 之前由交换器 8 以 68°C 的温度加热而引入反应器 2。然后从反应器 2 中存在的上部澄清相连续恢复储罐 3 的内容物。该过程期间,在非常缓慢的搅拌下保持反应器 2 中存在的下部乳液相。12 小时后,当 43.2 升 Triton[®] X-100 水溶液通过时,停止泵 4 和储罐中的搅拌。可以倾析分散体 15 分钟,然后排出。

[0203] 按照重量百分数计,排出的分散体包含:PTFE 68.7%、Triton[®] X-100 2.2%、PFOA < 5ppm。分散体是稳定的,并且没有凝结物。配制排出的分散体以使得到的分散体按照重量百分数计包含:PTFE 60%、Triton[®] X-100 3.75%、pH = 9.6。将如此得到的分散体用于浸渍玻璃布。应用测试产生非常好的结果。

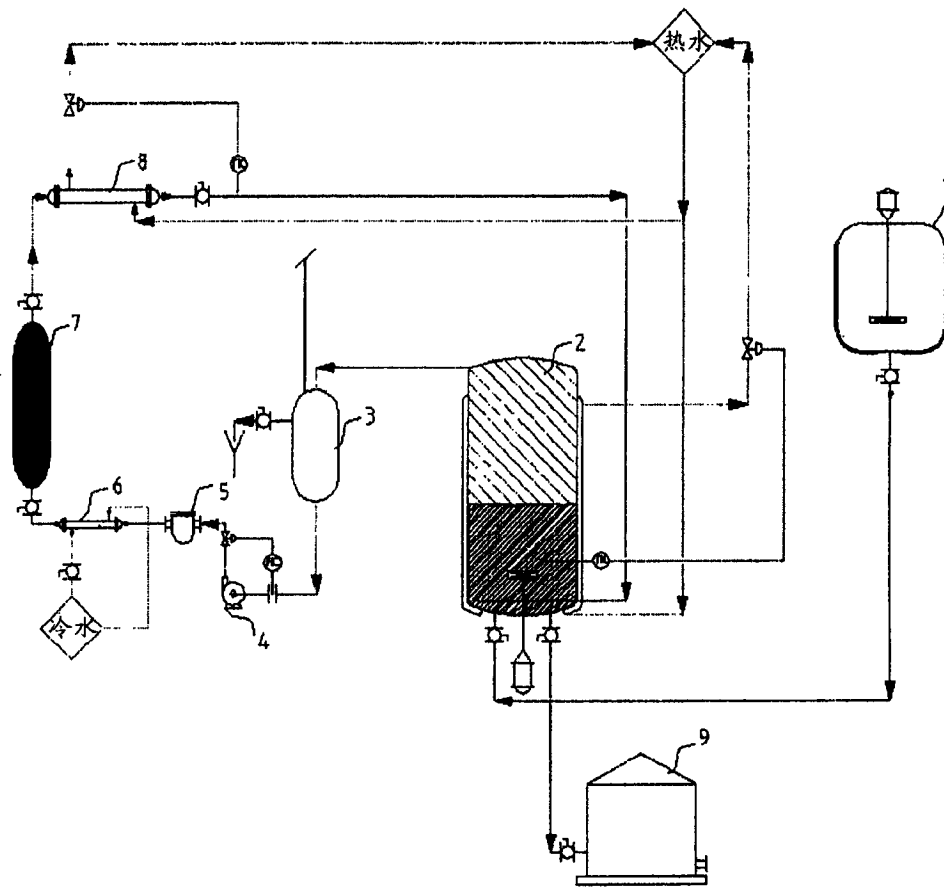


图 1

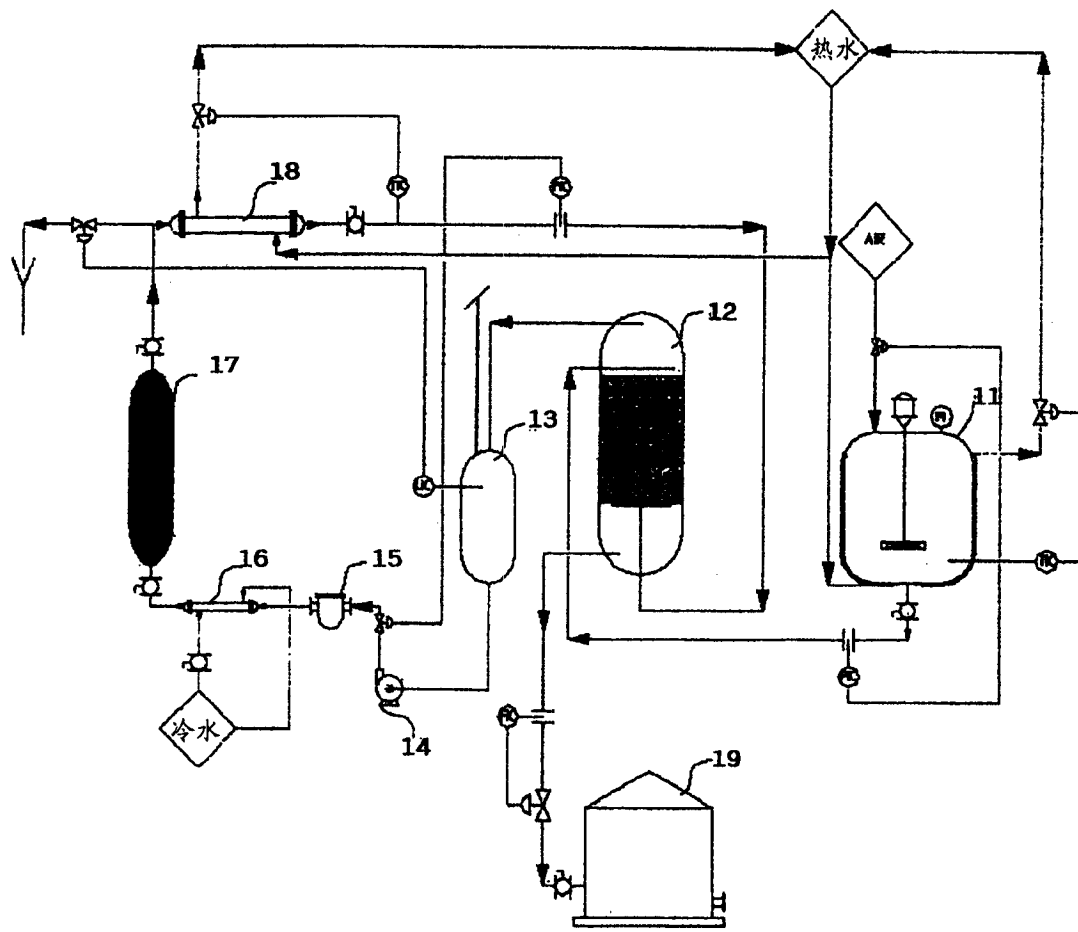


图 2

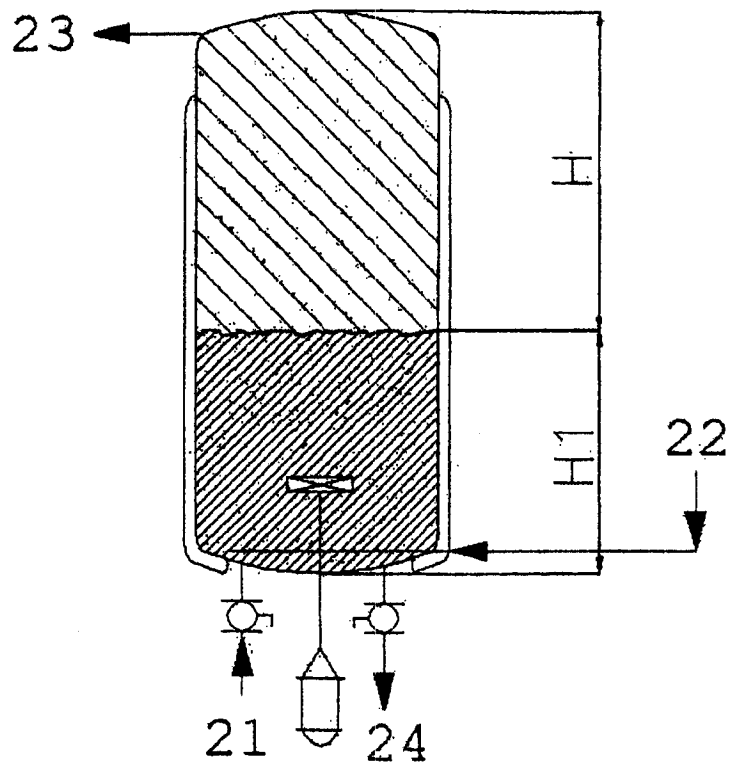


图 3

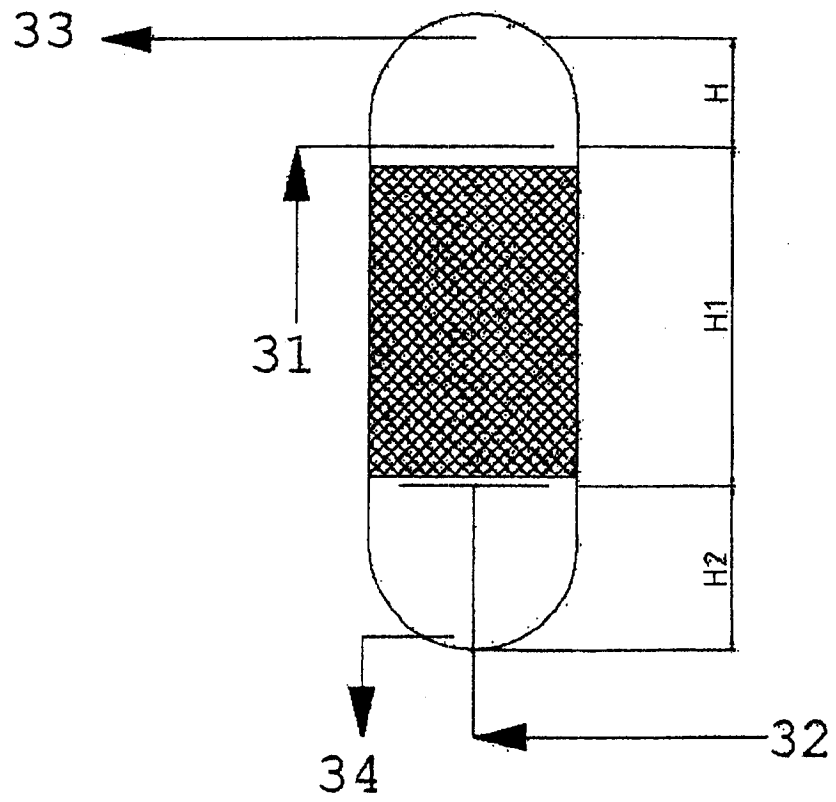


图 4