



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437891 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200780016013. 6 *CO8L 27/16* (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 03. 28 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 US 6187885 B1, 2001. 02. 13, 全文 .
60/796, 408 2006. 05. 01 US US 6803416 B1, 2004. 10. 12, 全文 .

(85) PCT申请进入国家阶段日 审查员 肖刚
2008. 11. 03

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2007/065325 2007. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据
W02007/130757 EN 2007. 11. 15

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 M·杜拉利 R·阿明-萨纳伊
S·哲拉法迪

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 顾敏

(51) Int. Cl.
CO8L 27/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称
白度改善的含氟聚合物

(57) 摘要

本发明涉及在制造时显示改善的白度的含氟聚合物的制备。所述含氟聚合物是多相共聚物或者含氟聚合物的共混物。本发明的含氟聚合物可以用于以下产品的熔融加工以及溶剂浇铸操作, 例如: 管材、软管、片材、棒材、溶剂浇铸和熔融加工的膜。

1. 一种多相聚偏二氟乙烯组合物,其包含由以下相组成的两相:

a) 70-99.0 重量%的聚偏二氟乙烯聚合物连续相;

b) 1.0-30 重量%的非连续的含氟聚合物相;

所述非连续相的折射率 RI 比连续相的 RI 低 0.007-0.07,所述非连续相的平均微区尺寸为 10-1000 纳米。

2. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,其特征在于,所述连续相是聚偏二氟乙烯均聚物。

3. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,其特征在于,所述连续相是以下单元的共聚物:70-99 重量%的偏二氟乙烯单元,以及 1-30 重量%的四氟乙烯、六氟丙烯、或者三氟乙烯单体单元,或者它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,其特征在于,所述非连续相的平均微区尺寸为 20-900 纳米。

5. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,其特征在于,所述折射率之差为 0.009-0.07。

6. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,所述组合物包含 70-98 重量%的聚偏二氟乙烯聚合物连续相和 2-30 重量%的所述非连续相。

7. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,所述组合物还包含选自以下的一种或多种添加剂:颜料、染料、填料、表面活性剂、抗氧化剂、热稳定剂、以及能够与聚偏二氟乙烯相容的其它聚合物。

8. 如权利要求 1 所述的聚偏二氟乙烯组合物,其特征在于,所述非连续相的平均微区尺寸为 30-800 纳米。

9. 一种用来形成两相聚偏二氟乙烯组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 将第一偏二氟乙烯单体进料加入反应器中,

b) 在已经加入了至少 90 重量%的所述连续相单体进料之后,将第二单体进料加入所述反应器中,形成第二不同聚合物相,其中所述第二单体进料是能够均聚或者与所述第一组分单体共聚的单一单体或单体混合物,所述第二不同聚合物相是一种形成分散在第一相聚合物基质内的独立的相的聚合物,

所述两相聚偏二氟乙烯组合物包含 70-99.0 重量%的连续相;以及 1.0-30 重量%的非连续相,所述非连续相的折射率 RI 比连续相的 RI 低 0.007-0.07,所述非连续相的平均微区尺寸为 10-1000 纳米。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述第二单体进料是在已经将至少 92 重量%的连续相单体进料加入之后加入所述反应器的。

11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述第二单体相包含 2-30 重量%的六氟丙烯,以及 70-98 重量%的偏二氟乙烯。

12. 一种用来形成两相聚偏二氟乙烯组合物的方法,所述方法包括以下步骤:将两种聚合物共混形成两相聚偏二氟乙烯组合物,所述两种聚合物的共混是熔体混合、溶液混合或胶乳混合,所述两相聚偏二氟乙烯组合物包含 70-99.0 重量%的连续相;以及 1.0-30 重量%的非连续相,所述非连续相的折射率 RI 比连续相的 RI 低 0.007-0.07,所述非连续相的平均微区尺寸为 10-1000 纳米。

白度改善的含氟聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在制造时显示改善的白度的含氟聚合物的制备。所述含氟聚合物是多相共聚物或者含氟聚合物的共混物。本发明的含氟聚合物组合物可以用于以下产品的熔融加工以及溶剂浇铸操作,例如:管材、软管、片材、棒材、溶剂浇铸和熔融加工的膜。

[0002] 发明背景

[0003] 含氟聚合物是可熔融加工的树脂,可以通过许多不同工艺成形为聚合物结构,这些工艺是例如挤出、注塑、纺丝、挤出吹塑和吹塑薄膜。因为含氟聚合物具有低表面能和相行为,它们也被用作聚合物加工助剂。

[0004] 含氟聚合物,特别是聚偏二氟乙烯聚合物和共聚物通常为白色的。在制造含氟聚合物制品的时候,常采用热成形法,这经常导致在最终的产品中含氟聚合物发生不希望出现的变色。

[0005] 人们已经提出了一些方法,在制造制品的过程中减少含氟聚合物的变色。美国专利第 3781265 号描述了通过在悬浮液中,使用过二碳酸二异丙酯作为引发剂、使用 1,1,2-三氯三氟乙烷作为聚合促进剂,使 VDF 聚合,来合成具有良好热稳定性的聚(偏二氟乙烯)树脂。日本专利第 58065711 号报道了使用过硫酸铵作为引发剂,使用乙酸甲酯/乙酸乙酯作为链转移剂,通过乳液法合成耐热性 PVDF。

[0006] 已报道了在 PVDF 合成中使用特殊的链转移剂来改善白度,例如在美国专利第 4,569,978 号中报道了在乳液聚合反应中使用三氯氟甲烷;在日本专利第 01129005 号中报道了在悬浮聚合中使用二烷基醚;在美国专利第 6,649,720 号中报道了在乳液聚合中使用乙烷;在欧洲专利第 655468 号中报道了在乳液聚合反应中使用 HCFC-123。

[0007] 美国专利第 6187885 号描述了通过使偏二氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)共聚来改善颜色。根据该发明,在已经将 50-90%的 VDF 加入聚合反应器中之后,加入 1-20%的 HFP。

[0008] 欧洲专利第 816397 号描述了通过减少杂质、使用全氟聚醚作为表面活性剂,改善了抗热引发的色变性。

[0009] 日本专利第 02029402 号报道了使用有机过氧化物引发剂进行 VDF 的悬浮聚合。该申请声称,通过用 NaOH 对反应混合物进行 pH 处理,得到了抗高温变色性的乳白色产物。

[0010] 美国专利第 2004225096 号描述了用乙酸钠对含氟聚合物进行后处理,以改善其抗变色性。

[0011] 已经令人惊奇地发现,通过制备一种包含聚偏二氟乙烯连续相和平均微区尺寸 20-900 纳米的非连续相的多相组合物,而且所述相之间的折射率差异为 0.007-0.07,则可以制得即使熔融加工之后也具有优良白度的含氟聚合物组合物。

发明内容

[0012] 本发明涉及一种多相聚偏二氟乙烯组合物,其包含以下相组成的两相:

[0013] a) 70-99.0 重量%的聚偏二氟乙烯聚合物连续相;

[0014] b) 1.0-30 重量%的非连续的含氟聚合物相；

[0015] 所述非连续相的折射率 (RI) 比连续相的 RI 低 0.007-0.07, 所述非连续相的平均微区尺寸 (domain size) 为 10-1000 纳米。

[0016] 本发明还涉及一种用来形成两相聚偏二氟乙烯组合物的方法, 该方法包括以下步骤:

[0017] a) 将第一偏二氟乙烯单体进料加入反应器中,

[0018] b) 在已经加入了至少 90 重量%的所述连续相单体进料之后, 将第二单体进料加入所述反应器中, 形成第二不同聚合物相,

[0019] 所述两相聚偏二氟乙烯组合物包含 70-99.0 重量%的连续相; 以及 1.0-30 重量%的非连续相, 所述非连续相的折射率 (RI) 比连续相的 RI 低 0.007-0.07, 所述非连续相的平均微区尺寸为 10-1000 纳米。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明涉及一种在热加工之后显示高度的白度的多相含氟聚合物组合物, 以及用来制备所述含氟聚合物的方法。

[0022] 本发明的含氟聚合物组合物是一种包含两个不同相的多相组合物, 即包含连续的聚偏二氟乙烯聚合物基质, 以及不连续相。

[0023] 所述连续相基质聚合物是偏二氟乙烯聚合物。在本文中, 术语“偏二氟乙烯聚合物”包括其含义内的通常为固态的高分子量均聚物和共聚物。这些共聚物包含与选自以下的至少一种共聚单体共聚的至少 50 摩尔%的偏二氟乙烯: 四氟乙烯, 三氟乙烯, 三氟氯乙烯, 六氟丙烯, 氟乙烯, 五氟丙烯, 全氟甲基乙烯基醚, 全氟丙基乙烯基醚和任意能够与偏二氟乙烯容易共聚的其它单体。特别优选的是以下单体组成的共聚物: 至少约 70 摩尔%至最高 99 摩尔%的偏二氟乙烯, 以及相应的 1-30 摩尔%的四氟乙烯, 如英国专利第 827, 308 号所述; 约 70-99%的偏二氟乙烯和 1-30%的六氟丙烯 (例如参见美国专利第 3, 178, 399 号); 以及约 70-99 摩尔%的偏二氟乙烯和 1-30 摩尔%的三氟乙烯。美国专利第 2, 968, 649 号中描述的偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯之类的三元共聚物和偏二氟乙烯、三氟氯乙烯和四氟乙烯的三元共聚物也代表了这类可以用作连续相聚合物基质的偏二氟乙烯共聚物。

[0024] 所述聚合物组合物的非连续相的平均微区尺寸为 10-1000 纳米, 优选为 20-900 纳米, 更优选为 30-800 纳米。所述非连续相的折射率 (RI) 与基质聚偏二氟乙烯聚合物的折射率相差 0.007-0.07, 优选 0.009-0.07。一般来说, 所述非连续相的折射率低于聚偏二氟乙烯基质的折射率。

[0025] 所述非连续相占所述多相共聚物的 1.0-30 重量%, 优选 2-30 重量%, 而所述连续相占所述多相聚合物的 70-99 重量%, 优选占 70-98 重量%。

[0026] 本发明的多相聚合物可通过两种主要的方法形成: 顺序聚合和共混。无论采取何种制备方法 (共混或合成), 两相之间的差异将产生更白的树脂。

[0027] 对于顺序共聚, 所述聚合物通过按照本领域技术人员已知的用来形成聚偏二氟乙烯聚合物的常规方式合成而制得。这可通过乳液聚合、溶液聚合或悬浮聚合来制得。在聚合反应中已加入了至少 90%、优选至少 92%、更优选至少 95%的连续相一种单体 / 多种单体之后, 将第二单体进料加入反应器中。所述第二单体进料可以是能够均聚或者与所述第一组分单体共聚的单一单体或单体混合物。在一个实施方式中, 所述第二单体相可以包含

2-30 重量%的六氟丙烯,以及 70-98 重量%的偏二氟乙烯。所述第二单体进料形成一种形成分散在第一相聚合物基质内的独立的相的聚合物。

[0028] 所述非连续相可以由能够与第一组分单体共聚的任意一种或多种单体形成。这些单体包括与其它含氟聚合物混合的偏二氟乙烯,例如前面关于偏二氟乙烯聚合物的定义描述的那些,甚至还可包含少量的已知能够与含氟单体聚合或相容的其它单体。

[0029] 在一个实施方式中,所述多相聚合物通过乳液法形成,在该方法中在反应器中加入去离子水、能够在聚合过程中使所述反应物乳化的水溶性表面活性剂、以及石蜡防污剂。对所述混合物进行搅拌和脱氧。然后将预定量的链转移剂加入所述反应器中,将反应器的温度升高到所需的温度,将偏二氟乙烯(VDF)或VDF与其它含氟单体混合起来加入所述反应器中。一旦加入一种单体/多种单体的初始投料,且反应器的压力达到所需的水平,就加入引发剂乳液/溶液,以开始聚合反应。所述反应的温度可以根据所用引发剂的特性进行变化,本领域技术人员有能力做到这一点。通常温度约为 60-120°C,优选约为 70-110°C。

[0030] 类似地,聚合压力可以变化,但是通常在 40-50 大气压范围内。反应引发之后,连续地将一种单体/多种单体与另外的引发剂一起加入,以保持所需的压力。一旦反应器中达到主要组分聚合物的所需量(大于加入的连续相一种单体/多种单体的 90%),就将次要组分的一种单体/多种单体(形成非连续相的单体)加入反应器中。这些单体通常以冷料(slug)的形式以最大进料速率加入反应器中。次要相单体进料完成之后,在一段设定的时间内增大引发剂的进料速率,以促进这些单体的聚合。然后停止所有的进料。排出残余气体(包含未反应的单体),从反应器回收胶乳。然后通过标准的方法,例如酸凝固、冻熔或高剪切,从胶乳分离聚合物。

[0031] 在一个优选的实施方式中,形成了作为连续相的聚偏二氟乙烯均聚物,在加入了全部单体的至少 90%之后,加入偏二氟乙烯和六氟丙烷(HFP)的单体混合物。所述第二单体混合物中 HFP 的含量最高为第二单体进料的 30 重量%,优选最高为 25 重量%,更优选最高为 20 重量%。如果刚好在已经 将 90%的全部单体加入反应器之后,加入 30 重量%的 HFP 单体混合物,所得的共聚物中总共包含 10 重量%的 HFP 单体单元,该单体单元会集聚在第二非连续相中。

[0032] 除了通过共聚法形成以外,本发明的多相组合物还可通过将聚偏二氟乙烯聚合物与另一含氟聚合物共混而形成,所述另一含氟聚合物可以是均聚物、共聚物或三元共聚物。所述两种聚合物的共混可以是熔体混合、溶液混合或胶乳混合。熔体混合可以用粉末或粒料进行,它们必须进行挤出,以形成均一的共混物,优选是粉末。

[0033] 尽管不希望受任何特定的理论限制,但是认为基质连续相是晶态的,第二相结晶度小得多,结果形成不同的独立的非连续相。

[0034] 本发明的多相含氟聚合物在热加工之后显示出极佳的白度。在热老化时或熔融加工之后,本发明的树脂通过分光光度计测得相对于初始树脂(聚合物)的白度提高 ΔYI 大于 4 个单位。

[0035] 本发明的聚合物组合物还可包含通常加入含氟聚合物组合物的一种或多种添加剂。这些添加剂包括但不限于颜料、染料、填料、表面活性剂、抗氧化剂、热稳定剂和能够与 PVDF 相容的其它聚合物。

[0036] 本发明的多相聚合物特别可用来在需要高白度的热加工方法中用来形成制品。一

些可有益地用本发明的组合物制得的制品包括,但不限于:管材、配件和阀门;泵组件;片材和坯料形状;膜;软管;罐和容器;喷嘴;薄膜和过滤器外壳;粉末涂料;以及泡沫材料。

[0037] 实施例

[0038] 比较例 1

[0039] 以下比较例根据美国专利第 6, 187, 885B1 号的描述。向 80- 加仑的不锈钢反应器中加入 345 磅的去离子水, 225 克的全氟癸酸铵和 6 克的石蜡。抽真空后, 开始以 23rpm 的转速进行搅拌, 并将反应器加热至 82°C。在反应器的温度达到所需的设定值之后, 将 0. 44 磅丙烷加入反应器中。然后通过将约 40 磅 VDF 加入反应器中, 使得反应器的压力升高到 650psi。在反应器的压力稳定之后, 将 5. 25 磅的 NPP(过二碳酸二正丙酯) 乳液加入所述反应器中, 以引发聚合反应。引发剂乳液是包含 0. 2 重量%全氟癸酸铵的 3. 0 重量% NPP 的去离子水乳液。然后对 NPP 乳液的加入速率进行调节, 得到和保持约 70 磅 / 小时的 VDF 聚合速率。VDF 均聚反应持续进行, 直至将反应物中加入约 150 磅的 VDF。然后, 以约 70 磅 / 小时的速率将 10 磅 HFP 泵送入反应器中, 同时继续加入 VDF 进料。通过快速地加入反应速率相当慢的 HFP 单体, 暂时减慢反应速率。对引发剂加入速率进行调节, 使得聚合反应速率返回到 70 磅 / 小时。反应继续进行, 直至将总共 210 磅的 VDF 加入反应物中。停止加入 CDF 进料, 使得批料在反应温度反应, 通过加入引发剂在降低的压力下消耗残余的单体。20 分钟之后, 停止搅拌, 对反应器排气, 回收胶乳。通过使胶乳凝聚、用去离子水洗涤胶乳, 然后干燥, 分离出聚合物树脂。所述树脂在 232°C 和 100 秒⁻¹(ASTM D3835) 测得的熔体粘度为 21. 7 千泊, DSC 熔点为 140-145°C, 10 分钟板 ΔYI 为 5. 3。

[0040] 实施例 1

[0041] 按照比较例 1 的方式, 向 80- 加仑的不锈钢反应器中加入 345 磅的去离子水, 225 克的全氟癸酸铵和 6 克的石蜡。抽真空后, 开始以 23rpm 的转速进行搅拌, 并将反应器加热至 82°C。在反应器的温度达到所需的设定值之后, 将 0. 44 磅丙烷加入反应器中。然后通过将约 40 磅 VDF 加入反应器中, 使得反应器的压力升高到 650psi。在反应器的压力稳定之后, 将 5. 25 磅的 NPP(过二碳酸二正丙酯) 乳液加入所述反应器中, 以引发聚合反应。引发剂乳液是包含 0. 2 重量%全氟癸酸铵的 3. 0 重量% NPP 的去离子水乳液。然后对 NPP 乳液的加入速率进行调节, 得到和保持约 70 磅 / 小时的 VDF 聚合速率。VDF 均聚反应持续进行, 直至将所有的(大约 202 磅的) VDF 单体加入反应物中。然后, 以约 70 磅 / 小时的速率将 17. 6 磅的 HFP 泵送入反应器中。通过快速地加入反应速率相当慢的 HFP 单体, 暂时减慢反应速率。增加引发剂加入速率达 15 分钟, 然后重新回到正常速率, 使得所述批料在反应温度和减小的压力下反应完全。20 分钟之后, 停止搅拌, 对反应器排气, 回收胶乳。通过使胶乳凝聚、用去离子水洗涤胶乳, 然后干燥, 分离出聚合物树脂。所述树脂在 232°C 测得的熔体粘度为 25. 3 千泊, DSC 熔点为 163-168°C, 10 分钟板 ΔYI 为 14. 6。

[0042] 实施例 2

[0043] 重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于, 以约 70 磅 / 小时的速率将 26. 4 磅的 HFP 泵送入反应器中。所得的树脂在 232°C 下测得的熔体粘度为 21. 7 千泊, 10 分钟板 ΔYI 为 16. 8。

[0044] 实施例 3

[0045] 重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于, 以约 70 磅 / 小时的速率将 4. 4 磅的 HFP 泵送

入反应器中。所得的树脂在 232°C 下测得的熔体粘度为 25.2 千泊, 10 分钟板 ΔYI 为 7.3。

[0046] 实施例 4

[0047] 重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于, 以约 70 磅 / 小时的速率将 13.2 磅的 HFP 泵送入反应器中, 增大速率的情况下, 引发剂进料持续 30 分钟。所得的树脂显示在 232°C 下测得的熔体粘度为 28.8 千泊。

[0048] 实施例 5

[0049] 重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于, 以约 70 磅 / 小时的速率将 8.8 磅的 HFP 泵送入反应器中, 增大速率的情况下, 引发剂进料持续 45 分钟。通过溶液状态 ^{19}F NMR 测得, 制得的树脂包含 1.7 重量%的 HFP, 在 232°C 下测得的熔体粘度为 28.8 千泊, 10 分钟板 ΔYI 为 5.4。

[0050] 实施例 6

[0051] 重复实施例 5 的步骤, 不同之处在于, 在反应器压力降至 550psi 之后, 以约 70 磅 / 小时的速率将 HFP 加入反应器中。所得的树脂在 232°C 下测得的熔体粘度为 13.32 千泊。

[0052] 实施例 7

[0053] 重复实施例 5 的步骤, 不同之处在于, 在反应器压力降至 450psi 之后, 以约 70 磅 / 小时的速率将 HFP 加入反应器中。通过 ^{19}F NMR 测得, 制得的树脂包含 1.4 重量%的 HFP, 在 232°C 下测得的熔体粘度为 22.7 千泊, 10 分钟板 ΔYI 为 6.5。

[0054] 实施例 8

[0055] 重复实施例 7 的步骤, 不同之处在于, 以约 70 磅 / 小时的速率将 2.2 磅的 HFP 泵送入反应器中。

[0056] 实施例 9

[0057] 重复实施例 7 的步骤, 不同之处在于, 用 1.3 磅乙酸乙酯代替丙烷, 将引发剂进料速率加大的时间缩短至 23 分钟。所得的树脂显示在 232°C 下测得的熔体粘度为 16.69 千泊。

[0058] 实施例 10

[0059] 重复实施例 9 的步骤, 不同之处在于, 在反应器压力降至 300psi 之后, 以约 70 磅 / 小时的速率将 HFP 加入反应器中。所得的树脂显示在 232°C 下测得的熔体粘度为 17.26 千泊。