



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884520 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201380067638.0

(22)申请日 2013.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884520 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

61/740,080 2012.12.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/076981 2013.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/100614 EN 2014.06.26

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 斯蒂芬·E·阿莫斯

卡洛斯·A·巴里奥斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C08K 7/28(2006.01)

C03C 11/00(2006.01)

C03C 17/32(2006.01)

C08J 9/32(2006.01)

F16L 58/10(2006.01)

(56)对比文件

US 5194459 A, 1993.03.16,

CN 102311530 A, 2012.01.11,

CN 102421839 A, 2012.04.18,

审查员 王丽娜

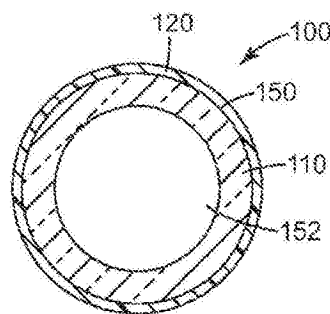
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

包含含氟聚合物的复合颗粒、其制备方法及其制品

(57)摘要

本发明公开了一种复合颗粒,所述复合颗粒包括离散的中空陶瓷球状体和设置在中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层。所述含氟聚合物是如下物质的无定形均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;独立地由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的至少一种氟烯烃;其中 R_f 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且R为氢、氟、或氯;或它们的组合。还公开了制备所述复合颗粒、复合材料、以及包含所述复合颗粒和复合材料的制品的方法。



1. 一种复合颗粒,其包含:

离散的中空陶瓷球状体,其中所述陶瓷是指玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷及其组合,和

设置在所述离散的中空陶瓷球状体上的无定形含氟聚合物层,其中所述无定形含氟聚合物是如下物质的无定形均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;独立地由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的至少一种氟代烯烃,其中 R_f 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且 R 为氢、氟、或氯;或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物;偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、和全氟甲基乙烯基醚的共聚物;偏二氟乙烯、丙烯、和四氟乙烯的共聚物;或偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚、和乙烯的共聚物。

3. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物或者偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物。

4. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物是非交联的。

5. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的至少75重量%的陶瓷。

6. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的至多25重量%的所述无定形含氟聚合物。

7. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的少于3重量%的所述无定形含氟聚合物。

8. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述离散的中空陶瓷球状体包含玻璃。

9. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物层具有至多300纳米的厚度。

10. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述离散的中空陶瓷球状体具有至多一毫米的最大尺寸。

11. 一种复合材料,其包含分散在基质材料中的多个根据权利要求1至10中任一项所述的复合颗粒。

12. 根据权利要求11所述的复合材料,其中所述基质材料不包含氟化聚合物。

13. 根据权利要求11所述的复合材料,其中所述基质材料包含聚乙烯或聚丙烯中的至少一者。

14. 一种导管,其具有设置在其外表面上的根据权利要求11所述的复合材料的层。

15. 一种制备多个根据权利要求1至10中任一项所述的复合颗粒的方法,所述方法包括:

提供包含连续水相和分散相的分散体,所述分散相包含无定形含氟聚合物;

将所述分散体与多个中空陶瓷球状体组合,使得无定形含氟聚合物层设置在每个中空陶瓷球状体的至少一部分上以形成所述复合颗粒,其中所述复合颗粒中的每一个包含离散的中空陶瓷球状体;以及

使所述复合颗粒与所述连续水相分离。

包含含氟聚合物的复合颗粒、其制备方法及包含其的制品

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2012年12月20日提交的美国临时专利申请61/740,080的优先权,其公开内容以引用方式全文并入本文中。

背景技术

[0003] 陶瓷泡诸如玻璃泡,也常被称为“玻璃微泡”、“中空玻璃微球”、“中空玻璃珠”或“玻璃球囊”,被广泛用于工业中,例如作为聚合物组合物的添加剂。在许多工业中,玻璃泡可用于例如降低聚合组合物的重量以及改善聚合物组合物的加工、尺寸稳定性和流动性。一般而言,期望玻璃泡足够强以避免在特定聚合物化合物的加工过程中被压碎或破坏。

[0004] 此类泡的一种应用是复合泡沫塑料。包含陶瓷泡(例如,玻璃泡)的复合泡沫塑料可用于多种应用中的隔热,部分是由于它们的低热导率。例如,复合泡沫塑料用于离岸石油管线或流线的湿隔离应用(即,暴露于海水的隔离体)。

发明内容

[0005] 本公开提供一种复合颗粒,该复合颗粒包括在外表面上具有含氟聚合物层的离散的中空陶瓷球状体。在许多实施例中,含氟聚合物层赋予复合颗粒及包含复合颗粒的复合材料更大的对破裂的抗性(例如,当将复合颗粒与基质材料混合时),赋予疏水性,以及赋予对海水降解的抗性。这些特性使复合颗粒特别可用于复合泡沫塑料,例如用于湿隔离应用。

[0006] 在一个方面,本公开提供一种复合颗粒,该复合颗粒包括离散的中空陶瓷球状体以及在离散的中空陶瓷球状体上的无定形含氟聚合物层。无定形含氟聚合物是如下物质的无定形均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基烷基乙烯基醚;独立地由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的至少一种氟代烯烃,其中 R_f 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且R为氢、氟、或氯;或它们的组合。

[0007] 在另一方面,本公开提供多个此类复合颗粒。

[0008] 在另一方面,本公开提供一种复合材料,该复合材料包括分散于基质材料中的多个本文所公开的复合颗粒。

[0009] 在另一方面,本公开提供一种导管,该导管具有设置在其外表面上的本文所公开的复合材料的层。

[0010] 在另一方面,本公开提供一种制备复合颗粒的方法。该方法包括提供包含连续水相和分散相的分散体,该分散相包含无定形含氟聚合物;将分散体与多个中空陶瓷球状体组合,使得无定形含氟聚合物层设置在每个中空陶瓷球状体的至少一部分上以形成复合颗粒,其中该复合颗粒中的每一个包含离散的中空陶瓷球状体;以及使复合颗粒与连续水相分离。

[0011] 在本专利申请中,诸如“一个”、“一种”和“所述”之类的术语并非仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可以与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“...中的至少一种(一个)”和“包括(包含)...中的

至少一种(一个)”是指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。除非另外指明,否则所有数值范围均包括它们的端值在内以及在端值之间的非整数值。

[0012] 在本文中使用以下定义。

[0013] 术语“含水”指包含至少5重量%的水。

[0014] 术语“陶瓷”是指玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷、以及它们的组合。

[0015] 术语“微泡”是指具有小于一毫米的最大尺寸的中空球状或球形颗粒。

[0016] 术语“微球”是指具有小于一毫米的最大尺寸的球形或椭球形颗粒。

[0017] 术语“单体”是指由单体分子构成的物质。

[0018] 术语“单体分子”是指可发生聚合从而为大分子的基本结构贡献结构单元的分子。

[0019] 关于化合物的术语“非聚合的”是指该化合物不是聚合物。

[0020] 术语“聚合物”是指具有至少10个连续的单体单元的大分子(或由此类大分子构成的物质)。

[0021] 术语“球状体”是指大致球形形状的物体。

[0022] 术语“球状”是指大致球形的形状。

[0023] 术语“表面活性剂”是指降低液体的表面张力、降低两种液体之间或液体与固体之间的界面张力的有机表面活性化合物。表面活性剂通常具有亲水性(极性)部分和亲脂性(非极性)部分。在术语表面活性剂中包括肥皂和乳化剂。

[0024] 术语“固化”和“可固化”是指通过共价化学键通常经由交联分子或基团使聚合物链接合在一起以形成网络聚合物。因此,在本公开中,术语“固化的”和“交联的”可互换使用。固化或交联的聚合物的特征通常在于其不溶性,但在适当溶剂存在下可以是溶胀性的。

[0025] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本发明所公开的每个实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了示例性实施例。因此,应当理解,附图和以下描述仅用于举例说明的目的,而不应被理解为是对本公开范围的不当限制。

附图说明

[0026] 结合附图,参考以下对本公开的多个实施例的详细说明,可更全面地理解本公开,其中:

[0027] 图1是根据本公开的复合颗粒的实施例的剖视图;

[0028] 图2是以100x放大倍率拍摄的实例4的离散的复合颗粒的照片;

[0029] 图3是根据本公开的复合材料的实施例的剖视图;并且

[0030] 图4为具有根据本公开的一个实施例的隔离层的管的示意透视图。

[0031] 尽管上述附图示出了本公开的若干实施例,但是例如如讨论中所指出,还可以想到其它的实施例。在所有情况下,本公开都以示例性而非限制性方式展示。应当理解,本领域的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施例,这些修改形式和实施例也在本公开的原理的范围和实质内。附图可未按比例绘制。

具体实施方式

[0032] 现在参见图1,复合颗粒100包括离散的陶瓷球状体110以及设置在离散的陶瓷球状体110上的无定形含氟聚合物层120。离散的陶瓷球状体110具有包封中空内部空间152的

外壁150。

[0033] 本文所公开的复合颗粒中的球状体通常为球形或轻度椭球形的形状,但(例如)如由其制造工艺所产生的轻微不规则的形状是可接受的。球状体可具有多种可用尺寸之一,但通常具有小于10毫米(mm),更通常小于1mm的最大尺寸或平均直径。在一些实施例中,球状体的最大尺寸在0.1微米至1mm、1微米至500微米、1微米至300微米、或甚至1微米至100微米的范围内。中空陶瓷球状体的平均粒度可例如在5至250微米(在一些实施例中,10至110微米、10至70微米、或甚至20至40微米)的范围内。如本文所用,术语“尺寸”视为等价于中空陶瓷球状体的直径和高度。就本公开的目的而言,体积中值粒度通过将中空陶瓷球状体分散在经脱气的去离子水中经由激光衍射测定。激光衍射粒度分析仪可例如以商品名“SATURN DIGISIZER”购自麦克仪器公司(Micromeritics)。可用于实施本公开的中空陶瓷球状体的尺寸分布可为高斯分布、正态分布或非正态分布。非正态分布可以是单峰或多峰的(例如双峰的)。

[0034] 在一些实施例中,本文所公开的复合颗粒中的离散的中空陶瓷球状体是玻璃泡(例如,玻璃微泡,其具有至多1mm的最大尺寸)。多种玻璃可为可用的(例如,钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃)。可用于本文所公开的复合颗粒的玻璃泡可通过本领域已知的技术制得(参见例如美国专利2,978,340 (Veatch等人);3,030,215 (Veatch等人);3,129,086 (Veatch等人);和3,230,064 (Veatch等人);3,365,315 (Beck等人)、4,391,646 (Howell);和4,767,726 (Marshall);美国专利申请公布2006/0122049 (Marshall等人)以及国际专利申请公布WO 2012/033810 (Amos等人)。用于制备玻璃泡的技术通常包括加热已研磨的玻璃料(常常称为“进料”),其含有发泡剂(例如,氧和硫的化合物或硫)。

[0035] 虽然玻璃料和/或进料可具有能够形成玻璃的任何组成,但通常基于总重量计,该玻璃料包含50至90%的 SiO_2 、2至20%的碱金属氧化物、1至30%的 B_2O_3 、0.005至0.5%的硫(例如以元素硫、硫酸盐或亚硫酸盐)、0至25%的二价金属氧化物(例如, CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、或 PbO)、0至10%的除 SiO_2 外的四价金属氧化物(例如, TiO_2 、 MnO_2 、或 ZrO_2)、0至20%的三价金属氧化物(例如, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、或 Sb_2O_3)、0至10%的五价原子氧化物(例如, P_2O_5 或 V_2O_5)、和0至5%的氟(以氟化物),该氟可充当助熔剂以促进玻璃组合物的熔化。附加成分可用于玻璃料组合物中并可被引入玻璃料中以例如向所得玻璃泡贡献特定的性质或特性(例如,硬度或颜色)。

[0036] 在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的玻璃泡具有玻璃组合物,该玻璃组合物包含比碱金属氧化物更多的碱土金属氧化物。在这些实施例中的一些当中,碱土金属氧化物与碱金属氧化物的重量比在1.2:1至3:1范围内。在一些实施例中,玻璃泡的玻璃组合物包含占玻璃泡的总重量的2%至6%范围内的 B_2O_3 。在一些实施例中,玻璃泡的玻璃组合物包含占玻璃泡的总重量的至多5重量%的 Al_2O_3 。在一些实施例中,玻璃组合物基本上不含 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”可指至多5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.75重量%、0.5重量%、0.25重量%、或0.1重量%的 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”的玻璃组合物还包括不具有 Al_2O_3 的玻璃组合物。在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的玻璃泡可具有这样的化学组成,其中至少90%、94%、或甚至至少97%的玻璃包含至少67%的 SiO_2 (例如,70%至80%范围的 SiO_2)、8%至15%范围的碱土金属氧化物(例如, CaO)、3%至8%范围的碱金属氧化物(例如, Na_2O)、2%至6%范围的 B_2O_3 、以及0.125%至1.5%范围的

SO₃。在一些实施例中,玻璃包含占总的玻璃组合物的30%至40%范围的Si、3%至8%范围的Na、5%至11%范围的Ca、0.5%至2%范围的B,以及40%至55%范围的O。

[0037] 适于用作中空陶瓷球状体的可商购获得的材料的示例包括由明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, Saint Paul, Minnesota)以K1、K15、K20、K25、K37、K46、S15、S22、S32、S35、S38、S38HS、S38XHS、S42HS、S42XHS、S60、S60HS、iM30K、iM16K、XLD3000、XLD6000和G-65级的“3M玻璃泡”(3M GLASS BUBBLES)以及任何HGS系列的“3M玻璃泡”(3M GLASS BUBBLES)销售的玻璃泡;由新泽西州卡尔士达特的葆达实业公司(Potters Industries, Carlstadt, N.J.)以商品名“Q-CEL中空球体”(Q-CEL HOLLOW SPHERES)(例如,30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023、和5028级)销售的玻璃泡;以及由伊利诺伊州霍金斯的希尔布里克公司(Silbrico Corp., Hodgkins, IL)以商品名“SIL-CELL”(例如SIL 35/34、SIL-32、SIL-42、和SIL-43级)销售的中空玻璃颗粒。

[0038] 离散的中空陶瓷球状体也可由陶瓷诸如 α -氧化铝、氧化锆和硅酸铝制成。在一些实施例中,离散的中空陶瓷微球为从收集自燃煤电站的粉煤灰中提取的硅铝酸盐微球(如,煤胞)。可用的煤胞包括由田纳西州查塔努加的一号球体公司(Sphere One, Inc., Chattanooga, TN)以商品名“EXTENDOSPHERES HOLLOW SPHERES”(例如,SG、MG、CG、TG、HA、SLG、SL-150、300/600、350和FM-1级)销售的那些。其它可用的中空陶瓷球状体包括由路易斯安那州洛克波特的瓦伦丁化学公司(Valentine Chemicals, Lockport, Louisiana)以N-200、N-200PC、N-400、N-600、N-800、N1000、和N1200级的ZEEOSPHERES CERAMIC MICROSPHERES销售的具有厚壁的二氧化硅-氧化铝陶瓷中空球体。

[0039] 可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物可包含衍生自一种或多种主要单体的一个或多个互聚单元。通常,含氟聚合物衍生自至少两种主要单体。主要单体的合适候选物的示例包括独立地由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的氟代烯烃,其中 R_f 为氟或具有1至8、在一些实施例中1至3个碳原子的全氟烷基,并且每个R独立地为氢、氟、或氯。在一些实施例中,含氟聚合物为仅由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的氟代烯烃单体的共聚物。由该式表示的氟代烯烃的一些示例包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)和部分氟化的烯烃(例如,偏二氟乙烯(VDF)、五氟丙烯、和三氟乙烯)。适于制备含氟聚合物的单体的另外示例包括全氟乙烯醚(例如,全氟烷基乙烯基醚(PAVE))和全氟烷氧基烷基乙烯基醚(PAOVE)。全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基烷基乙烯基醚、以及独立地由式 $CR_2=CF-R_f$ 表示的至少一种氟代烯烃的任何组合可用于本文所公开的复合颗粒中的含氟聚合物。

[0040] 无定形含氟聚合物包括例如在本领域中被称为“含氟弹性体胶料”和“全氟弹性体胶料”的那些。无定形含氟聚合物也包括例如在本领域中被称为FKM和FFKM的那些。无定形含氟聚合物是非晶态的,而氟塑料通常是至少部分晶态的。特定含氟聚合物是否将为无定形的可取决于例如单体的选择、单体的相对量以及含氟聚合物的分子量。本领域技术人员能够选择适当量的具体互聚单元以形成无定形含氟聚合物。

[0041] 在一些实施例中,衍生自PAVE或PAOVE单体中的至少一者的聚合单元以至多50摩尔%的含氟聚合物,在一些实施例中至多30摩尔%或至多10摩尔%存在于无定形含氟聚合物中。合适的全氟化醚包括由下式表示的那些: $CF_2=CF-O-(CF_2)_m-(O(CF_2)_p)_n-OR_f^1$,其中 R_f^1 为全氟化(C₁-C₄)烷基基团,m为1至4,n为0至6,并且p为1至2,或者 $CF_2=CF(CF_2)_m-O-R_f^2$,其中m为1至4,并且 R_f^2 为任选地包含O原子的全氟化脂族基团。这些全氟烷氧基烷基乙烯基醚

的示例包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
 CF_2OCF_3 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 和
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。还可采用全氟烷基乙烯基醚(PAVE)与全氟烷氧基烷基
乙烯基醚(PAOVE)的混合物。可包含于无定形含氟聚合物中的全氟烷氧基烷基烯丙基醚的
示例包括 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 。这些全
氟化醚通常是液体，并且可在其与其它共聚单体(例如添加气态氟代烯烃)共聚之前用乳化
剂预乳化。

[0042] 在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物是含氢的非氟化单体诸如烯烃(例如,乙烯和丙烯)的共聚物。在一些实施例中,衍生自非氟化烯烃单体的聚合单元以至多25摩尔%的无定形含氟聚合物,在一些实施例中至多10摩尔%或至多3摩尔%存在于无定形含氟聚合物中。

[0043] 可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物的示例包括TFE/丙烯共聚物、TFE/丙烯/VDF共聚物、VDF/HFP共聚物、TFE/VDF/HFP共聚物、TFE/全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ 共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3/\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ 共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{F}_5)_2$ 共聚物、TFE/乙基乙烯基醚 (EVE) 共聚物、TFE/丁基乙烯基醚 (BVE) 共聚物、TFE/EVE/BVE共聚物、VDF/ $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ 共聚物、乙烯/HFP共聚物、TFE/HFP共聚物、CTFE/VDF共聚物、TFE/VDF共聚物、TFE/VDF/PMVE/乙烯共聚物, 以及TFE/VDF/ $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$ 共聚物。在一些实施例中, 无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物; 偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物; 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、和全氟甲基乙烯基醚的共聚物; 偏二氟乙烯、丙烯、和四氟乙烯的共聚物; 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚、和乙烯的共聚物。在一些实施例中, 无定形含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物。在一些实施例中, 无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。在一些实施例中, 无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物。

[0044] 可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物通过任何上述单体的聚合来制备。在一些实施例中,可在稳态条件下连续进行水性乳液聚合反应。例如,在该实施例中,在最佳压力和温度条件下,向搅拌反应器连续进料单体(例如,包括任何上述的单体)、水、乳化剂、缓冲液和催化剂的水性乳液,同时连续去除产生的乳液或悬浮液。在一些实施例中,通过将前述成分进料进搅拌反应器中并使它们在设定温度下反应指定时间长度,或者通过将这些成分加入反应器中并将单体进料进反应器中来保持恒定的压力直至形成所需量的聚合物,来进行间歇式或半间歇式聚合反应。在聚合后,通过在减压下蒸发而从反应器流出物胶乳除去未反应的单体。含氟聚合物可通过凝结而从胶乳中回收,或留在悬浮液中以用于涂覆中空陶瓷球状体。

[0045] 聚合反应通常在自由基引发剂体系(诸如过硫酸铵)存在下进行。聚合反应还可包括其它组分,诸如链转移剂和络合剂。聚合一般在10℃至100℃的范围内或30℃至80℃的范围内温度下进行。聚合压力通常在0.3MPa至30MPa的范围内,并且在一些实施例中在2MPa

至20MPa的范围内。

[0046] 当进行乳液聚合时,全氟化或部分氟化的乳化剂可为可用的。一般而言,这些氟化的乳化剂以相对于聚合物在约0.02重量%至约3重量%的范围内存在。如动态光散射技术所测定,用氟化的乳化剂制备的聚合物颗粒通常具有在约10纳米(nm)至约300nm范围内的平均直径,在一些实施例中,具有在约50nm至约200nm范围内的平均直径。

[0047] 合适乳化剂的示例包括全氟化和部分氟化的乳化剂,该乳化剂具有式 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$,其中L表示部分或完全氟化的直链亚烷基基团或脂族烃基, R_f 表示部分或完全氟化的直链脂族基团或者掺杂有一个或多个氧原子的部分或完全氟化的直链脂族基团, X^{i+} 表示具有化合价i的阳离子,并且i为1、2或3。(参见例如授予Hinzter等人的美国专利申请公布2007/0015864、2007/0015865和2007/0142541,以及美国专利申请公布2006/0199898和2007/0117915(Funaki等人)。另外合适的乳化剂包括氟化聚醚乳化剂(如授予Morgan等人的美国专利6,429,258中所述)以及全氟化或部分氟化的烷氧基酸及其盐,其中全氟烷氧基的全氟烷基组分具有4至12个碳原子、或7至12个碳原子。(参见例如授予Morgan的美国专利4,621,116)。另外合适的乳化剂包括含有全氟化或部分氟化的醚的乳化剂,如在下列美国专利公布中所述:授予Tsuda;Nobuhiko等人的美国专利公布2006/0223924、授予Tsuda;Nobuhiko等人的美国专利公布2007/0060699、授予Tsuda;Nobuhiko等人的美国专利公布2007/0142513,以及授予Morita;Shigeru等人的美国专利公布2006/0281946。例如具有6-20个碳原子的氟代烷基、全氟烷基、羧酸及其盐,诸如全氟辛酸铵(APFO)和全氟壬酸铵(参见例如授予Berry的美国专利2,559,752)也可作为可用的。如果需要,可从含氟聚合物胶乳中除去或回收乳化剂,如授予Obermeier等人的美国专利5,442,097、授予Felix等人的美国专利6,613,941、授予Hintzer等人的美国专利6,794,550、授予Burkard等人的美国专利6,706,193、以及授予Hintzer等人的美国专利7,018,541中所述。

[0048] 在一些实施例中,可在不使用乳化剂(例如,不使用氟化乳化剂)的情况下进行聚合过程。如通过动态光散射技术测定,不使用乳化剂制备的聚合物颗粒通常具有在约40nm至约500nm范围内,通常在约100nm至约400nm范围内的平均直径,并且悬浮聚合反应将通常产生粒度至多数毫米的颗粒。

[0049] 在一些实施例中,可使用水溶性引发剂来开始聚合过程。过硫酸盐(诸如过硫酸铵)通常可单独使用或有时在还原剂如亚硫酸氢盐或亚磺酸盐(在授予Grootaert的美国专利5,285,002和授予Grootaert的美国专利5,378,782中公开的)或羟基甲烷亚磺酸的钠盐(以商品名RONGALIT由新泽西州的巴斯夫化工公司(BASF Chemical Company, New Jersey)销售)存在下使用。这些引发剂和乳化剂中的大多数都具有可表现出最大效率的最佳pH范围。因此,缓冲液有时是有用的。缓冲液包含磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐缓冲液或任何其它酸或碱,如氨或碱金属氢氧化物。引发剂和缓冲液的浓度范围可在占含水聚合反应介质的0.01重量%至5重量%的范围内变化。

[0050] 在一些实施例中,可在不分离无定形含氟聚合物的情况下使用无定形含氟聚合物胶乳来制备本文所公开的复合颗粒,如下文更详细地描述。然而,在一些情况下可能有用的是凝结、洗涤和干燥含氟聚合物胶乳。为了使获得的含氟聚合物胶乳凝结,可使用通常用于含氟聚合物胶乳凝结的任何凝结剂,其可以例如是水溶性盐(例如,氯化钙、氯化镁、氯化铝、或硝酸铝)、酸(例如,硝酸、盐酸或硫酸),或水溶性有机液体(例如,醇或丙酮)。以每100

份的氟化弹性体胶乳的质量计,待添加的凝结剂的量可以在0.001至20质量份的范围内,例如在0.01至10质量份的范围内。另选地或除此之外,可将氟化弹性体胶乳冷冻以便凝结。可通过过滤来收集凝结的含氟聚合物,并且用水洗涤。洗涤水可为例如离子交换水、纯水或超纯水。洗涤水的量按质量计可为含氟聚合物的1至5倍,由此在洗涤一次后,可充分地减少附着在含氟聚合物上的乳化剂的量。

[0051] 根据本公开的复合颗粒上的无定形含氟聚合物可以是交联的或非交联的。在一些实施例中,含氟聚合物为非交联的。此类含氟聚合物包括含氟弹性体胶料,其通常是未固化的无定形含氟聚合物。在一些实施例中,无定形含氟聚合物具有允许其最终被交联的固化位点。

[0052] 可用作本文所公开的复合颗粒中的含氟聚合物层的可固化无定形含氟聚合物通常包含氯代、溴代、或碘代固化位点。在一些实施例中,无定形含氟聚合物包含溴代或碘代固化位点。在这些实施例中的一些中,无定形含氟聚合物包含碘代固化位点。固化位点可为化学键合在含氟聚合物链的末端的碘代、溴代或氯代基团。可固化含氟聚合物中的元素碘、溴或氯的重量百分比可在约0.2重量%至约2重量%,并且在一些实施例中在约0.3重量%至约1重量%的范围内。为了将固化位点端基掺入到无定形含氟聚合物中,可在聚合过程中使用碘代链转移剂、溴代链转移剂或氯代链转移剂中的任何一者。例如,合适的碘代链转移剂包含具有3至12个碳原子以及一个或两个碘代基团的全氟烷基或氯代全氟烷基基团。碘代全氟化合物的示例包括1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,10-二碘全氟癸烷、1,12-二碘全氟十二烷、2-碘-1,2-二氯-1,1,2-三氟乙烷、4-碘-1,2,4-三氯全氟丁烷、以及它们的混合物。合适的溴代链转移剂包含具有3至12个碳原子以及一个或两个碘代基团的全氟烷基或氯代全氟烷基基团。

[0053] 也可通过在聚合反应中包含固化位点单体而将氯代、溴代和碘代固化位点单体掺入到可固化无定形含氟聚合物中。固化位点单体的示例包括由式 $CX_2=CX(Z)$ 表示的那些,其中每个X独立地为H或F,并且Z为I、Br、或 R_f-Z ,其中Z为I或Br并且 R_f 为任选地包含0原子的全氟化或部分全氟化的亚烷基基团。此外,可使用非氟化的溴代或碘代烯烃,例如乙烯基碘和烯丙基碘。在一些实施例中,固化位点单体为 $CH_2=CHI$ 、 $CF_2=CHI$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CH_2=CHCH_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2I$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFCF_2OCH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_3OCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CHBr$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CFCH_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFCF_2Cl$,或它们的混合物。

[0054] 可通过分批加料或连续进料将具有固化位点的链转移剂和/或固化位点单体进料到反应器中。由于链转移剂和/或固化位点单体的进料量与单体进料量相比相对少,因此将少量链转移剂和/或固化位点单体连续进料到反应器中是难以控制的。连续进料可通过碘代链转移剂在一种或多种单体中的共混物来实现。可用于此种混合物的单体的示例包括六氟丙烯(HFP)和全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0055] 在其中可用于本文所公开的复合颗粒的含氟聚合物是可固化含氟聚合物的一些实施例中,可固化含氟聚合物是全卤化的,在一些实施例中是全氟化的,并且通常至少50摩尔%(mol%)的其互聚单元衍生自TFE和/或CTFE,任选地包括HFP。可固化含氟聚合物的互聚单元的余量(10至50摩尔%)可由一种或多种全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷氧基乙烯基

醚和合适的固化位点单体组成。当可固化含氟聚合物不是全氟化的时,其在一些实施例中可含有约5摩尔%至约95摩尔%的其衍生自TFE、CTFE、和/或HFP的互聚单元、约5摩尔%至约90摩尔%的其衍生自VDF、乙烯和/或丙烯的互聚单元、至多约40摩尔%的其衍生自乙烯基醚的互聚单元,以及约0.1摩尔%至约5摩尔%,在一些实施例中约0.3摩尔%至约2摩尔%的合适的固化位点单体。

[0056] 使用本领域已知的技术对(例如)引发剂的浓度和活性、每种反应性单体的浓度、温度、任何链转移剂的浓度以及溶剂的调节可用来控制可用于本文所公开的复合颗粒中的无定形含氟聚合物的分子量。在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物的重均分子量在10,000克/摩尔至200,000克/摩尔的范围内。在一些实施例中,重均分子量为至少15,000、20,000、25,000、30,000、40,000、或50,000克/摩尔至多达100,000、150,000、160,000、170,000、180,000、或至多190,000克/摩尔。在这些实施例的一些中,含氟聚合物是可固化的含氟弹性体胶料。相比之下,通常为至少部分晶态的氟塑料通常具有在200,000克/摩尔至1,000,000克/摩尔的范围内重均分子量。在一些实施例中,根据ASTM D1646-06类型A,可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物在100℃下的门尼粘度可在0.1至100 (ML 1+10) 的范围内。在一些实施例中,根据ASTM D1646-06类型A,可用于本文所公开的复合颗粒的含氟聚合物在100℃下的门尼粘度在0.1至20、0.1至10、或0.1至5 (ML 1+10) 的范围内。

[0057] 无定形含氟聚合物通常具有分子量和组成的分布。重均分子量可(例如)使用本领域技术人员已知的技术,通过凝胶渗透色谱法(即尺寸排阻色谱法)测量。

[0058] 根据本公开的复合颗粒可例如通过包括如下步骤的方法制备:将无定形含氟聚合物分散体与多个中空陶瓷球状体组合,使得含氟聚合物层设置在球状体的至少一部分上。无定形含氟聚合物分散体通常包含连续水相和分散相。连续水相包含水和任选地一种或多种水溶性有机溶剂(例如,甘醇二甲醚、乙二醇、丙二醇、甲醇、乙醇、N-甲基吡咯烷酮、和/或丙醇)以及任选地一种或多种表面活性剂。分散相包含无定形含氟聚合物,例如,如无定形含氟聚合物的以上实施例中的任一项中所述。分散体可为例如上述的无定形含氟聚合物胶乳,可向无定形含氟聚合物胶乳中添加中空陶瓷球状体以及任选地有机溶剂、表面活性剂和另外的水。

[0059] 在一些实施例中,有机溶剂可能溶解或溶胀存在于分散相中的无定形含氟聚合物,从而有利于在将中空陶瓷球状体与分散体组合时形成无定形含氟聚合物层。用于溶胀某些无定形含氟聚合物的可用溶剂的示例包括乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、和2-丁酮。待添加的有机溶剂的量将随具体含氟聚合物和浓度而变化,但可以占分散体的重量的至多5%的量添加。在一些实施例中,有机溶剂以占分散体的总重量的0.25至5%、0.25至2.5%、或0.5至2%范围内的量存在。

[0060] 在一些实施例中,分散体包含表面活性剂。表面活性剂通常为非离子表面活性剂并且可为氟化表面活性剂或烃表面活性剂。可用的氟化表面活性剂包括可(例如)以商品名“FC-4430”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司以及以商品名“ZONYL”(例如,“ZONYL FSO”)购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.)的那些。待添加的表面活性剂的量将随具体无定形含氟聚合物和浓度而变化,但可以占分散体的重量的至多5%的量添加。在一些实施例中,表面活性剂以占分散体的总重量的0.25至

5%、0.25至2.5%、或0.5至2%范围内的量存在。

[0061] 各种量的水可用于分散体中以便制备根据本公开的复合颗粒。如果上述无定形含氟聚合物胶乳用于在不首先分离无定形含氟聚合物的情况下处理中空陶瓷球状体,则可将另外的水添加到分散体中,但并不要求如此。在一些实施例中,分散体包含占分散体的总重量的15至85%的水。在一些实施例中,分散体包含占分散体的总重量的50至85%或65至80%范围内的水。在一些实施例中,可能可用的是使分散体中的水量最小化。这可用于促进复合颗粒的干燥和/或防止干燥期间的凝聚。在一些实施例中,分散体包含占分散体的总重量的15至40%、15至35%、或20至30%范围内的水。

[0062] 一旦组合(通常在混合的情况下),无定形含氟聚合物层就在数秒至数分钟或数小时的时间标度上形成于中空陶瓷球状体上,但更长时间也可有用。化学组分的量将根据例如中空陶瓷球状体的总表面积、浓度以及无定形含氟聚合物层的所需厚度而变化。一旦形成复合颗粒,则可通过常规分离技术诸如例如过滤、任选的洗涤和干燥将它们分离。

[0063] 无定形含氟聚合物可以使得无定形含氟聚合物层设置在中空陶瓷球状体上而不引起中空陶瓷球状体聚集的任何量使用。在一些实施例中,复合颗粒包含占复合颗粒的总重量的至少75重量%的陶瓷(包括任何以上实施例中所述的任何陶瓷)。在这些实施例中的一些中,复合颗粒包含占复合颗粒的总重量的至少85、90、95、97、或98重量%的陶瓷。在一些实施例中,复合颗粒包含占复合颗粒的总重量的至多30重量%的无定形含氟聚合物,而不使复合颗粒聚集。然而,在一些实施例中,复合颗粒包含占复合颗粒的总重量的至多25、20、15、10、5、少于5、少于3、2.99、2.5、或2.25重量%的无定形含氟聚合物。令人惊讶的是,包含占复合颗粒的总重量的少于3重量%(例如,至多2.99、2.5、或2.25重量%)无定形含氟聚合物的复合颗粒对海水引起的降解的抗性类似于具有高得多的量的无定形含氟聚合物(例如,10或25重量%)的复合颗粒,如以下实例2、3和4所示。

[0064] 根据本公开和/或根据所述方法制备的多个复合颗粒的实例的照片在图2中示出。从照片可明显看出,复合颗粒是离散颗粒。即,它们是未一起结合在聚合物基体中的离散的带涂层颗粒。

[0065] 在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的无定形含氟聚合物是交联的。在这些实施例中,无定形含氟聚合物通常被涂覆为可固化热塑性塑料(其可为如上所述的含氟弹性体胶料)并在涂覆中空陶瓷球状体之后固化(例如,通过在有效地使组合物固化的温度下加热)。可固化无定形含氟聚合物(包括任何以上实施例中所述的那些)可包含于组合物中,该组合物包含过氧化物、多元醇、或聚胺交联体系。在一些实施例中,可固化无定形含氟聚合物组合物包含过氧化物。通常可用于实施本公开的过氧化物是酰基过氧化物。酰基过氧化物往往在比烷基过氧化物更低的温度下分解并允许较低的温度固化。在这些实施例中的一些中,过氧化物是二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯、二(2-苯氧基乙基)过氧二碳酸酯、二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物、二月桂酰基过氧化物、癸酰基过氧化物、1,1,3,3-四甲基乙基丁基过氧基-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷、二琥珀酸过氧化物、叔己基过氧基-2-乙基己酸酯、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧基-2-乙基己基碳酸酯,或叔丁基过氧基异丙基碳酸酯。在一些实施例中,过氧化物是二酰基过氧化物。在这些实施例中的一些中,过氧化物是过氧化苯甲酰或取代的过氧化苯甲酰(例如,二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物

或二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物)。过氧化物以能有效地使组合物固化的量存在于可固化组合物中。在一些实施例中,相对于可固化组合物的重量,过氧化物以在0.5重量%至10重量%的范围内的量存在于组合物中。在一些实施例中,相对于可固化组合物的重量,过氧化物以在1重量%至5重量%的范围内的量存在于组合物中。

[0066] 在过氧化物固化的无定形含氟聚合物组合物中,通常希望包含交联剂。交联剂可用于例如在最终的固化组合物中提供增强的机械强度。因此,在一些实施例中,根据本公开的可固化组合物还包含交联剂。本领域的技术人员能够基于所需的物理特性选择常规的交联剂。可用交联剂的示例包括异氰尿酸三(甲基)烯丙酯(TMAIC)、异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、氰尿酸三(甲基)烯丙酯、聚异氰尿酸三烯丙酯(聚-TAIC)、苯二甲基-双(异氰尿酸二烯丙基酯)(XBD)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙基酯、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯以及 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{\text{F1}}-\text{CH}=\text{CH}_2$,其中 R_{F1} 为具有1至8个碳原子的全氟亚烷基。相对于可固化组合物的重量,交联剂通常以1重量%至10重量%的量存在。在一些实施例中,相对于可固化组合物的重量,交联剂以在2重量%至5重量%的范围内的量存在。

[0067] 在一些实施例中,可固化无定形含氟聚合物组合物包含与铵盐、磷盐或亚胺鎓盐相结合的多元醇,以及二价金属(诸如镁、钙或锌)的氢氧化物或氧化物。可用的多元醇的示例包括双酚AF、双酚A、双酚S、二羟基二苯甲酮、对苯二酚、2,4,6-三巯基均三嗪、4,4'-硫代二苯酚以及这些物质中任一者的金属盐。在一些实施例中,可固化无定形含氟聚合物组合物包含与二价金属(诸如镁、钙或锌)的氧化物相结合的聚胺。可用的聚胺的示例包括己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷和N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺。这些物质的氨基甲酸酯前体也是可有用的。

[0068] 无定形含氟聚合物层可包含任选的添加剂,诸如例如增塑剂、芳香剂、着色剂、荧光增白剂、抗氧化剂和紫外线稳定剂。有利地,根据本公开的复合颗粒不趋于凝聚,并且处理时多个复合颗粒通常自由流动,虽然并不要求如此。如以下实例证实,由如下物质的均聚物或共聚物制成的无定形含氟聚合物层对暴露于海水有很强抗性:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;独立地由式 $\text{CR}_2=\text{CF}-\text{R}_{\text{F}}$ 表示的至少一种氟代烯烃,其中 R_{F} 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基并且R为氢、氟、或氯;或它们的组合,这在复合颗粒用于深水隔离用的复合泡沫塑料中时是有利的。此类对海水的抗性并非对于所有氟化聚合物(例如,具有将氟化侧基连接到聚合物主链的酯基团的那些,诸如氟化丙烯酸类聚合物)都是可能的。另外在以下实例中所示,与氟塑料(其通常为至少部分晶态的)相比,无定形含氟聚合物层具有更高疏水性或对盐水更好的抗性中的至少一者。例如,当将实例4与实例9和10进行比较时,观察到与在实例9和10中分别以2.2重量%和2.9重量%的水平使用的氟塑料相比,实例4中以2.5重量%的水平使用的无定形含氟聚合物提供更高疏水性,如由接触角所测量。在12周后实例4对海水腐蚀的抗性也好于实例9。

[0069] 中空陶瓷球状体的“平均真实密度”是用球状体样品的质量除以该质量的球状体通过气体比重瓶测得的真实体积所得到的商。“真实体积”是球状体的累加总体积,而非本体体积。可用于本文所公开的复合颗粒的中空陶瓷球状体的平均真实密度一般为至少0.30克/立方厘米(g/cc)、0.35g/cc、或0.38g/cc。在一些实施例中,可用于本文所公开的复合颗粒的中空陶瓷球状体具有至多约0.6g/cc的平均真实密度。“约0.6g/cc”意指0.6g/cc±

5%。在这些实施例中的一些中,球状体的平均真实密度为至多0.55g/cc或0.50g/cc。例如,本文所公开的中空陶瓷球状体的平均真实密度可以在0.30g/cc至0.6g/cc、0.30g/cc至0.55g/cc、0.35g/cc至0.60g/cc、或0.35g/cc至0.55g/cc的范围内。就本公开的目的而言,平均真实密度用比重瓶根据ASTM D2840-69,“Average True Particle Density of Hollow Microspheres”(中空微球的平均真颗粒密度)测量。比重瓶可例如以商品名“ACCUPYC 1330 PYCNOMETER”购自美国乔治亚州诺克斯的麦克仪器公司(Micromeritics, Norcross, Georgia)或以商品名“PENTAPYCNOMETER”或“ULTRAPYCNOMETER 1000”购自美国加利福尼亚州圣地亚哥的福曼尼克斯有限公司(Formanex, Inc., San Diego, CA)。平均真实密度的测量精度通常可为0.001g/cc。因此,上面给出的每个密度值可为±百分之五。有利地,根据本公开的复合颗粒的平均真实密度在复合颗粒芯处的中空陶瓷球状体的平均真实密度的10、5或2.5%内。在任何上述实施例中,复合颗粒的平均真实密度可与中空陶瓷球状体的平均真实密度相同。或者以上针对中空陶瓷球状体给出的平均真实密度的任何值可比本文所公开的复合颗粒多至多2.5、5或10%。

[0070] 有利地,根据本公开和/或根据上述方法制备的复合颗粒可在中空陶瓷球状体不显著破裂的情况下制得。这例如通过在显微镜下检测复合颗粒而在视觉上证实。还通过复合颗粒的平均真实密度与制备复合颗粒的中空陶瓷球状体的平均真密度之间的低差值证实。

[0071] 根据本公开的复合颗粒的尺寸可能与上述中空陶瓷球状体的尺寸没有显著不同。在一些实施例中,根据本公开的复合颗粒的平均粒度在中空陶瓷球状体的平均粒度的5%、2.5%、或1%内。复合颗粒的平均粒度可为以上针对中空陶瓷球状体所述的平均粒度或可在这些值中的任一个的5%、2.5%或1%内。中空陶瓷球状体上的无定形含氟聚合物层的厚度可根据用于制备复合颗粒的分散体中的无定形含氟聚合物的量而变化。在一些实施例中,无定形含氟聚合物层具有至少5纳米(nm)、10nm、或15nm的厚度。在一些实施例中,无定形含氟聚合物层具有至多400nm、350nm、300nm、或200nm的厚度。例如,无定形含氟聚合物层的厚度可在5nm至400nm、10nm至350nm、或10nm至200nm的范围内。

[0072] 在一些实施例(包括复合颗粒的上述实施例中的任一个)中,无定形含氟聚合物层设置在中空陶瓷球状体上并且充分地覆盖球状体使得球状体限制在无定形含氟聚合物层内。这可理解为意指无定形含氟聚合物层充分地围绕球状体,使得如果含氟聚合物层和球状体能够被独立地移动,则由于机械截留,球状体不可以与无定形含氟聚合物层分离。在这些实施例中的一些中,无定形含氟聚合物层完全包封球状体。在这些实施例中的其它中,无定形含氟聚合物层不完全覆盖球状体的表面,但仍然通过在球状体的表面上形成连续多孔网络对其进行限制。在这些实施例中的另一个中,无定形含氟聚合物层可覆盖超过球状体的半球状部分,从而对其进行限制。在这些实施例中的另一个中,无定形含氟聚合物层是基本上均匀且完整的(即,无定形含氟聚合物层在球状体的表面上形成厚度基本上均匀的基本上完整的层)。无定形含氟聚合物层对少于球状体的半球内所含的面积上的覆盖不限制球状体。同样,由不连接的小部分组成的无定形含氟聚合物层对球状体的整个表面的覆盖不限制球状体。

[0073] 根据本公开的复合颗粒可与基质材料组合以形成复合材料。在图3中示出了示例性复合材料,其中复合材料200包含分散于基质材料220中的根据本公开的复合颗粒210(例

如,如图1所示的复合颗粒100)。

[0074] 复合材料可易于制备,例如通过使用适当的混合方法(例如,熔融混合、挤出、搅动或捏合)将复合颗粒和基质材料组合,通常直到复合颗粒至少基本上均匀分散在粘结剂材料中。为了减少破裂,通常将玻璃泡添加到熔融的热塑性塑料(例如,在挤出机的下游区)中而非与聚合物粒料(即,不熔融)混合并进料到挤出机的喂料口中。如果直接与聚合物粒料混合并进料到挤出机的喂料口中,则与没有含氟聚合物外涂层的对应玻璃微泡相比,其中中空陶瓷球状体为玻璃微泡的根据本公开的复合颗粒通常表现出改善的耐久性(即,较少破裂)。

[0075] 复合颗粒和基质材料可以任何比率组合,该比率通常将受到预期应用的强烈影响。根据本公开的复合颗粒和复合材料可用于其中使用未涂覆的球状颗粒(例如,玻璃微泡或中空陶瓷微球)的应用中。

[0076] 根据本公开的复合颗粒可用于(例如)油气海底钻井作业中使用的实现隔离特性的复合泡沫塑料。将高载量的玻璃泡(40体积%-60体积%)添加到各种热塑性或热固性树脂中以制备复合泡沫塑料。复合泡沫塑料使得使得开发深海地层中的油储备(目前低至10,000英尺(3048米))成为可能。泡沫必须满足多个性能参数,包括20-30年海下寿命。随时间推移,复合泡沫塑料可被海水侵入并且海水可降低玻璃泡和泡沫的预期寿命。如以下实例中所示,根据本公开的复合颗粒对海水的抗性显著好于不具有含氟聚合物涂层的对比中空陶瓷球状体。另外,用于复合泡沫塑料的合适中空陶瓷球状体需要经受住(例如,不破裂)制造工艺、苛刻的现场处理条件、以及施加在深水中的隔离区域上的压力。用于水下应用的中空陶瓷球状体通常具有至少14兆帕(MPa)(2000psi)、20MPa(3000psi)、27MPa(4000psi)、38MPa(5500psi)、或至少41MPa(6000psi)的等静压抗破坏强度、90%的残存率。根据本公开的复合颗粒可具有比未涂覆的对应中空陶瓷球状体更高的等静压抗破坏强度。

[0077] 通常,基质材料基本上为有机的,但无机基质材料在一些实施例中也是可用的。基质材料可为热塑性塑料或热固性塑料。合适的热塑性基质材料(例如,用于复合泡沫塑料应用)的示例包括聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、和聚丁烯)、聚苯乙烯和高抗冲聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二酯和聚己内酯)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、增塑聚氯乙烯、纤维素热塑性塑料(例如,醋酸纤维素)、和聚醚。合适的热固性基质材料可包含多官能可聚合单体和/或低聚物(例如,环氧树脂、氨基甲酸乙酯树脂、丙烯酸酯单体和/或低聚物、醇酸树脂、和酚醛树脂)。有机硅橡胶也可可是可用的。热固性基质材料可任选地与合适的一种或多种固化剂化合物结合使用,例如,如本领域技术人员将已知的。

[0078] 在一些实施例中,基质材料不是含氟聚合物。这可意指基质材料是在其主链上和/或在侧基中不具有氟原子的聚合物。

[0079] 基质材料可包含一种或多种附加组分,诸如填料、流变改性剂、增粘剂、固化剂(例如,引发剂、硬化剂、交联剂、催化剂)、抗氧化剂、光稳定剂、抑制剂、着色剂、芳香剂、增塑剂、和润滑剂。

[0080] 本公开提供一种导管,该导管具有设置在其外表面上的上文所述的复合材料的层。现在参见图4,在例示的实施例中,导管是管1100,该管包括具有设置在其外表面1115上的复合泡沫塑料1120的管状金属构件1110。复合泡沫塑料1120包括根据本公开的复合材料,该复合材料包括本文所公开的复合颗粒和基质材料。基质材料可包括如上所列的那些

中的任一者。在一些实施例中,将根据本公开的隔离管或导管浸没在水中至少100米、500米、1000米、1500米、2000米、2500米、或至少3000米的深度。

[0081] 可用于提供根据本公开的管的复合泡沫塑料制造工艺的一些示例性示例包括批处理、浇铸固化、计量混合、反应注模、连续固体分散混合、压塑模制、机械成形隔离块、热固性制剂的离心行星式混合,以及热塑性制剂的配混挤出和注塑。

[0082] 根据本公开的隔离制品(例如,导管或管)可例如通过如下方式制备:首先混合本文所公开的复合颗粒以及可固化热固性组合物的预混物(例如,对于聚氨酯而言,为包含液体多元醇树脂、增链剂、催化剂和干燥剂的混合物)并脱气。将该预混物与交联剂(例如,对于聚氨酯而言,为异氰酸酯交联剂)混合,并立即分配到一定长度的管上(例如,通过泵送到围绕该长度导管的模具腔中),以制备表面基本上被根据本公开的复合材料覆盖的导管。如果基质材料为热塑性塑料(例如,聚丙烯),则可例如通过如下方式制备根据本公开的隔离制品(例如,导管或管):将本文所公开的复合颗粒分配到热塑性塑料中并以侧向挤出或十字头挤出工艺将混合物涂覆在管上。

[0083] 在一些实施例中,根据本公开的导管是柔性管,其通常至少包括螺旋状加强层(例如,碳钢防弹板)和聚合物密封层。在一些实施例中,根据本公开的复合材料可被定位于柔性管中的防弹板线与聚合物外部护套之间。聚合物层可作为挤出层或条带提供于柔性管中。可至少部分地被根据本公开的复合材料覆盖的制品的其它示例包括采油树、歧管和跳线,它们可用于例如水下环境(例如,浸没在海中)。

[0084] 通常,根据本公开的复合颗粒上的无定形含氟聚合物层不改变本文所公开的复合材料的热导率。在一些实施例中,根据本公开的复合材料(包括本文所公开的复合颗粒)的热导率在对比复合材料的热导率的10%、5%、3%、2%、或1%内,其中对比复合材料与本文所公开的复合材料相同,不同的是对比复合材料中的中空陶瓷球状体未涂覆有含氟聚合物(或任何聚合物)。包含中空陶瓷球状体的复合材料的热导率可通过本领域已知的多种技术测量(例如,通过根据ASTM标准C518-98的热流测量法)。

[0085] 本公开的一些实施例

[0086] 在实施例1中,本公开提供一种复合颗粒,所述复合颗粒包含:

[0087] 离散的中空陶瓷球状体,和

[0088] 设置在所述离散的中空陶瓷球状体上的无定形含氟聚合物层,

[0089] 其中所述无定形含氟聚合物是如下物质的无定形均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;独立地由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的至少一种氟代烯烃,其中 R_f 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且R为氢、氟、或氯;或它们的组合。

[0090] 在实施例2中,本公开提供根据实施例1所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物;偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、和全氟甲基乙烯基醚的共聚物;偏二氟乙烯、丙烯、和四氟乙烯的共聚物;或偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚、和乙烯的共聚物。

[0091] 在实施例3中,本公开提供根据实施例1所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,或者偏二氟乙烯、六氟丙烯、和四氟乙烯的共聚物。

[0092] 在实施例4中,本公开提供根据实施例1、2、或3中任一项所述的复合颗粒,其中所

述无定形含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物。

[0093] 在实施例5中,本公开提供根据实施例1至4中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物不是四氟乙烯的共聚物。

[0094] 在实施例6中,本公开提供根据实施例1至5中任一项所述的复合颗粒,其中根据 ASTM D1646-06 类型A,所述无定形含氟聚合物具有在100℃下0.1至100 (ML 1+10) 范围内的门尼粘度。

[0095] 在实施例7中,本公开提供根据实施例1至6中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物具有在10,000克/摩尔至200,000克/摩尔范围内的重均分子量。

[0096] 在实施例8中,本公开提供根据实施例1至5中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物是交联的。

[0097] 在实施例9中,本公开提供根据实施例1至6或8中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物为非交联的。

[0098] 在实施例10中,本公开提供根据实施例1至9中任一项所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的至少75重量%的陶瓷。

[0099] 在实施例11中,本公开提供根据实施例1至10中任一项所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的至少97.5重量%的陶瓷。

[0100] 在实施例12中,本公开提供根据实施例1至10中任一项所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的至多25重量%的所述无定形含氟聚合物。

[0101] 在实施例13中,本公开提供根据实施例12所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒包含占所述复合颗粒的总重量的少于3重量%的所述无定形含氟聚合物。

[0102] 在实施例14中,本公开提供根据实施例1至13中任一项所述的复合颗粒,其中所述离散的中空陶瓷球状体包含玻璃。

[0103] 在实施例15中,本公开提供根据实施例1至14中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物层具有至多300纳米的厚度。

[0104] 在实施例16中,本公开提供根据实施例1至15中任一项所述的复合颗粒,其中所述无定形含氟聚合物层完全包封所述离散的中空陶瓷球状体。

[0105] 在实施例17中,本公开提供根据实施例1至16中任一项所述的复合颗粒,其中所述离散的中空陶瓷球状体具有至多一毫米的最大尺寸。

[0106] 在实施例18中,本公开提供根据实施例1至17中任一项所述的复合颗粒,其中所述复合颗粒的平均粒度或平均真实密度中的至少一者分别在所述离散的中空陶瓷球状体的平均粒度或平均真实密度的5%内。

[0107] 在实施例19中,本公开提供多个根据实施例1至17中任一项所述的复合颗粒。

[0108] 在实施例20中,本公开提供多个根据实施例19所述的复合颗粒,其中所述多个颗粒是自由流动的。

[0109] 在实施例21中,本公开提供一种复合材料,所述复合材料包含分散在基质材料中的多个根据实施例19或20所述的复合颗粒。

[0110] 在实施例22中,本公开提供根据实施例21所述的复合材料,其中所述基质材料不包含氟化聚合物。

[0111] 在实施例23中,本公开提供根据实施例21或22所述的复合材料,其中所述基质材

料包含聚乙烯、聚丙烯、有机硅橡胶、聚苯乙烯、环氧树脂、或酚醛树脂中的至少一者。

[0112] 在实施例24中,本公开提供根据实施例23所述的复合材料,其中所述基质材料包含聚乙烯或聚丙烯中的至少一者。

[0113] 在实施例25中,本公开提供一种导管,所述导管具有设置在其外表面上的根据实施例21至24中任一项所述的复合材料的层。

[0114] 在实施例26中,本公开提供一种制备多个根据实施例1至18中任一项所述的复合颗粒的方法,所述方法包括:

[0115] 提供包含连续水相和分散相的分散体,所述分散相包含无定形含氟聚合物;

[0116] 将所述分散体与多个中空陶瓷球状体组合,使得所述无定形含氟聚合物层设置在每个中空陶瓷球状体的至少一部分上以形成所述复合颗粒,其中所述复合颗粒中的每一个包含离散的中空陶瓷球状体;以及

[0117] 使所述复合颗粒与所述连续水相分离。

[0118] 在实施例27中,本公开提供根据实施例26所述的方法,其中所述分散体还包含表面活性剂。

[0119] 在实施例28中,本公开提供根据实施例27所述的方法,其中所述表面活性剂是氟化表面活性剂。

[0120] 在实施例29中,本公开提供根据实施例26至28中任一项所述的方法,其中所述分散体包含占所述分散体的总重量的15%至40%的范围内的水。

[0121] 在实施例30中,本公开提供根据实施例26至28中任一项所述的方法,其中所述分散体包含占所述分散体的总重量的55%至85%的范围内的水。

[0122] 在实施例31中,本公开提供根据实施例26至30中任一项所述的方法,所述方法还包括干燥所述多个复合颗粒。

[0123] 在实施例32中,本公开提供根据实施例31所述的方法,其中在干燥所述多个复合颗粒后,所述多个复合颗粒是自由流动的。

[0124] 在实施例33中,本公开提供根据实施例26至32中任一项所述的方法,其中所述分散体还包含有机溶剂。

[0125] 在实施例34中,本公开提供根据实施例33所述的方法,其中所述有机溶剂包含乙二醇、丙二醇、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、或2-丁酮中的至少一者。

[0126] 通过以下非限制性实例进一步说明本公开的目的和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量,以及其它条件和细节不应视为对本公开进行的不当限定。

[0127] 实例

[0128] 除非另外指明,否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。所使用的缩写包括:g=克;min=分钟;hr=小时;vol=体积;cc=立方厘米;psi=磅/平方英寸;ft=英尺;wt=重量;RPM=转/分钟。

[0129] 在以下实例、比较例和说明例中,去离子水具有18.2兆欧·厘米的电阻率。N-甲基吡咯烷酮(NMP)(ACS等级,99+%)可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, Mass)。

[0130] 测试方法

[0131] 烧尽测试:

[0132] 为了测定挤出后配混到聚丙烯树脂中的玻璃泡的量以及由于挤出过程泡破裂或海水测试引起的损坏所导致的体积损失,将配混的粒料或涂覆的泡暴露于纳博热(Nabertherm)烘箱(德国不来梅(Bremen, Germany))中的高温以使聚丙烯树脂挥发。用温度渐升曲线设定烘箱以在5小时内从200℃运行到550℃。在温度达到550℃后,使其保持恒定12小时。根据燃烧过程之前和之后聚合物化合物的已知量来计算无机物(即,玻璃泡)的量。

[0133] 玻璃泡的百分比 = (燃烧后残余无机物的质量/燃烧前配混材料的质量) × 100。

[0134] 由于泡破裂而导致的体积损失的评价:

[0135] 为了测定由于泡破裂导致的体积损失的量,使用氦气比重瓶(购自乔治亚州诺克罗斯的麦克仪器公司(Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA)的“ACCUPCY 1330”)计算烧尽后的残余材料(其为玻璃泡)的密度。使用下列公式,使用玻璃泡的初始密度和实心玻璃的密度(2.54g/cc)来计算体积损失百分比:

$$[0136] \quad \% \text{ 体积损失} = \frac{\left(\frac{1}{\text{玻璃泡的初始密度}} - \frac{1}{\text{实心玻璃的密度}} \right) - \left(\frac{1}{\text{玻璃泡的测量密度}} - \frac{1}{\text{实心玻璃的密度}} \right)}{\frac{1}{\text{玻璃泡的初始密度}} - \frac{1}{\text{实心玻璃的密度}}} \times 100$$

[0137] 水吸附/疏水性测试

[0138] 在Rame-Hart接触角侧角仪(型号290Auto)中进行水吸附/疏水性测试。通过如下方式制备样品:将一块1英寸(2.5cm)长的3M Scotch®永久性双面胶带的一面粘附到光面玻片(VWR显微载片公司(VWR Micro Slides))并用画笔用0.5g玻璃泡广泛地覆盖暴露面。通过氮气吹扫去除多余的材料。将3微升体积的去离子水小滴置于泡的膜的顶部上,并且每三秒测量水小滴的切线与表面之间的角度。表3示出了在比较例A和实例2-5的水吸附/疏水性测试期间水接触角的三个测量值的平均值。单独测量值的标准偏差为±3度。

[0139] 模拟海水损坏测试

[0140] 为了测试涂层的防止海水损坏的性质,在不断搅拌的同时,在500mL的加压不锈钢弹(可购自德克萨斯州休斯敦的OFI测试设备公司(OFI Testing Equipment Inc., Houston, TX))中在500psi(3.4兆帕)和60℃(除非表2中另有说明)及氮气下测试合成海水(CAS#8363-1, ASTM D1141, 可购自德克萨斯州阿灵顿的丽卡化学公司(Ricca Chemical Company, Arlington, TX))中40体积%的玻璃泡。以此方式测试所述玻璃泡,以模拟若干真实条件—用以模拟海深的高压、用以模拟流过管的热油的高温、和海底环境的海水。每周采集样品并通过比重瓶测试来分析比重(在“由于泡破裂导致的体积损失的评价”中所述)。如果玻璃泡被损坏,则它们趋于在表面具有裂纹和缺陷形态,最终导致泡破裂。破裂的泡不维持它们的低密度并恢复至熔融玻璃的比重-2.54g/cc。将样品在鼓风烘箱中在105℃下干燥70分钟,并测量密度以查看是否存在密度增加所指示的显著泡破裂。表1示出了配方并且表2示出了在该模拟海底老化过程期间逐周与未涂覆的对照相比的涂覆的玻璃泡的密度。未涂覆的泡的密度在12周的过程内从0.32g/cc增加至0.72g/cc。用来自胶乳的偏二氟乙烯/六氟丙烯(VF2/HFP)共聚物涂覆的相同泡示出显著改善(较小的比重变化)。

[0141] 挤出引起的玻璃泡破裂

[0142] 将泡添加到配备有7个加热区的24mm L/D 28热电(ThermoElectron)(马萨诸塞州沃尔瑟姆(Waltham,MA))共旋转双螺杆挤出机(“PRISM TSE 24MC”)中的聚丙烯均聚物中,该聚丙烯均聚物可以商品名“PRO-FAX 6523”购自荷兰鹿特丹的利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries, Rotterdam, The Netherlands)。经由树脂进料器将聚丙烯均聚物饥饿进料至区1中,并通过一组捏合块,以确保在将玻璃泡在区4中以15重量%载量向下游侧向进料之前聚丙烯均聚物完全熔融。在玻璃泡侧向进料以及其余下游处理时,使用高通道深度输送元件(OD/ID:1.75)。区1是水冷却的。将区2设定为175℃并且将其余区设定为220℃。将挤出机的RPM设定为150rpm。按照“由于泡破裂导致的体积损失的评价”所述的方法测定泡破裂。

[0143] 含氟弹性体胶料胶乳、偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物胶乳的制备

[0144] 向不锈钢高压釜中添加51升的水、103克的作为缓冲液的磷酸钾、25.7克的丙二酸二乙酯(DEM)、78.8克的过硫酸铵(APS)以及另外1000克的作为冲洗液的水。将反应温度加热到73.8℃,随后保持在该温度。搅拌速度恒定为450rpm。在一系列的三次氮气吹扫和排空后,用440克的六氟丙烯(HFP)破坏最终真空。然后以HFP/VDF=0.651的比率添加偏氟乙烯(VDF)和HFP直到达到175psig的反应压力。当单体转化为聚合物时,将共聚单体以HFP/VDF=0.651的比率进料到反应器中。以这种方式保持了恒定的压力,直到将14,872克的VDF添加到反应器中。在聚合结束时,排放剩余单体,冷却反应器,并回收胶乳。胶乳具有31重量%的固含量并且包含66%的氟。门尼粘度为67。固体弹性体的密度为1.81g/cc。

[0145] 比较例A

[0146] “玻璃泡1”是可以商品名“3M XLD6000 GLASS BUBBLES”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minn.)的中空玻璃微球,其具有0.30g/cc的真实密度、18微米的平均直径以及6,000psi(41MPa, 90体积%的残存率)的等静压压碎强度。对所提供的玻璃泡进行测试而无需任何进一步处理。

[0147] 比较例B

[0148] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球芯和表面活性剂层而无含氟聚合物层。在添加100.0g的“玻璃泡1”之前,将去离子水(300.0克(g))、5.0g的NMP、和0.05g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minn.))以该顺序混合。使用SPEEDMIXER DAC 400 FVZ混合器(可购自南卡罗来纳州兰德拉克的弗莱克特克公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina))在室温(70°F(21℃))下使用三个连续时间间隔将组合物剪切混合总共3分钟(min):1000RPM下0.5min、2500RPM下2min、以及1000RPM下0.5min。然后在过滤前将混合物缓慢滚动(小于10RPM)至少3小时。随后通过22微米过滤器将混合物真空过滤,并将颗粒在对流烘箱中于110℃下干燥至少3小时。使所得的材料滚动以使复合颗粒松散。混合物的组成在表1中示出。

[0149] 实例1

[0150] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球和设置在微球上的含氟弹性体胶料的聚合物层。在添加100.0g的“玻璃泡1”之前,将去离子水(300.0克(g))、5.0g的NMP、0.5g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minn.))以及138.3的如上制备的含氟弹性体胶料以该顺序混合。按照比较例B中那样将组合物剪切混合、缓慢滚动、过滤、干燥和滚动。含水分散体的组成、复合颗粒上的干

干燥含氟弹性体的平均重量%以及所计算的含氟聚合物厚度在表1中示出。泡上的含氟弹性体量表示为占复合颗粒的总重量计的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。该假设得到这样的观察结果的支持:在该实例中和所有其它实例中,过滤时分散体从乳白色变为透明的。同样,所计算的玻璃泡上的含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用的聚合物吸附到泡上。

[0151] 通过“挤出引起的玻璃泡破裂”测试相对于比较例A对实例1进行测试,结果是,实例1具有26%体积%的泡破裂,而比较例A具有37体积%的破裂。

[0152] 实例2

[0153] 实例2如同实例1那样进行,但使用如表1中所示不同量的原材料和具有如下不同混合时间间隔的不同混合器(可购自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克特克公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina)的SPEEDMIXER DAC 3000混合器):200RPM下0.5min, 1000RPM下2min、以及200RPM下0.5min。泡上的含氟弹性体胶料量表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。同样,所计算的玻璃泡上的含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附到泡上。

[0154] 实例3-5

[0155] 实例3-5如同实例1那样进行,但使用如表1中所示不同量的原材料和不同混合器(可购自德国瓦尔堡的罗地格公司(Lodige, Warburg, Germany)的PAPENMAIER 9升“TGHK-10”混合器)在212°F (100°C)下进行总共2小时,或直到水冷凝物在混合器盖的内表面上不明显。另外,在实例3-5中,在加载其它成分前将玻璃泡预加载到混合器中。然后将颗粒在对流烘箱中在110°C下干燥至少1小时。使所得的材料滚动以松散复合颗粒。泡上的含氟弹性体量表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。同样,所计算的玻璃泡上的含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用的聚合物吸附到泡上。使用耦合到日立(Hitachi) TM3000台式扫描电镜中的Bruker Quantax 70 EDS在官能化玻璃泡的表面处定性鉴定氟。使用直径为8微米的圆形区域对单独泡进行的点分析得出所有样品中氟元素含量为至少3%原子百分比。

[0156] 使用尼康(Nikon)Eclipse ME600显微镜以100X的放大倍率对来自实例4的离散球状复合颗粒拍照,如图2所示。

[0157] 实例6

[0158] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球和设置在中空玻璃微球上的含氟弹性体胶料的聚合物层。在添加350.0g的“玻璃泡2”之前,将去离子水(1050.0克(g))、17.5g的NMP、0.54g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自3M公司)以及385.0的如上所述制备的含氟弹性体胶料以该顺序混合。玻璃泡2是可以商品名“3M iM30K玻璃泡”(3M iM30K GLASS BUBBLES)购自3M公司的中空玻璃微球,其具有0.60g/cc的真实密度、18微米的平均直径以及28,000psi (190MPa, 90体积%的残存率)的等静压压碎强度。使用SPEEDMIXER DAC 3000混合器(可购自南卡罗来纳州兰德拉姆的弗莱克特克公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina))在室温(70°F (21°C))下使用三个连续时间间隔将组合物剪切混合总共3分钟(min):200RPM下0.5min、1000RPM下2min、以及200RPM下0.5min。然后在过滤前将混合物缓慢滚动(小于10RPM)至少3小时。随后通过22微米过滤器将混合物真空过滤,并将颗粒在对流烘箱中在110°C下干燥至少3小时。使所得的材料滚动以松散复合颗粒。混合物的组

成以及复合颗粒上的最终(即,在干燥步骤后)含氟弹性体平均浓度在下表1中示出。最终含氟弹性体浓度表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。同样,所计算的玻璃泡上的含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用的聚合物吸附到泡上。

[0159] 说明例7-8

[0160] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球和设置在中空玻璃微球上的氟塑料的聚合物层。在添加50.0g的“玻璃泡1”之前,将去离子水(150.0克(g))、2.5g的NMP、0.25g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自3M公司)以及30.0g(说明例7)或15.0g(说明例8)的氟塑料(固含量为50重量%的四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯三元共聚物胶乳,其可以商品名“THV 340Z”购自3M公司)以该顺序混合。如比较例B中那样将组合物剪切混合、缓慢滚动、过滤、干燥和滚动。含水分散体的组成、复合颗粒上的干燥氟塑料的平均重量%以及所计算的含氟聚合物厚度在表1中示出。泡上的氟塑料量表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。该假设得到这样的观察结果的支持:在该实例中和所有其它实例中,过滤时分散体从乳白色变为透明的。同样,所计算的玻璃泡上的含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用的聚合物吸附到泡上。

[0161] 表1

实例	混合物组成, 克(g)						干燥玻璃泡上 预期的含氟聚 合物重量% (** 计算的厚度 nm)	(分散体中的总水 重量%。添加的水 +来自聚合物乳液 的水)
	玻璃 泡 类型	水	NMP	表面活性 剂	含氟聚合 物	玻璃泡		
1	1	300	5.00	0.50	138.3	100	30.0 (237)	73
2	1	1050	17.5	0.53	350.0	350	23.7 (171)	73
3	1	53.2	9.13	无	184.5	500	10.3 (63)	24
4	1	154	9.01	无	41.8	500	2.5 (14)	26
5	1	150	9.35	0.43	35.2	500	2.1 (12)	25
6	2	1050	17.5	0.54	385.0	350	25.4 (339)	73
说明例 7	1	150	2.5	0.25	30.0	50	23.1 (166)	71
说明例 8	1	150	2.5	0.25	15.0	50	13.0 (83)	72
说明例 9	1	150	0.94	0.043	3.6	60	2.9 (17)	71
说明例 10	1	150	0.94	0.043	5.6	60	2.2 (13)	70
比较例 B	1	300	5.00	0.05	无	100	0 (0)	74

[0163] **用于计算:XLD6000(平均直径=20微米,真实密度=0.3),IM30K(平均直径=18微米,真实密度=0.6),含氟聚合物密度=1.81g/cc,

[0164] 表2 模拟海水腐蚀(按周以g/cc计的密度)

[0165]

周	比较例A	*实例1	实例2	实例3	实例4
0	0.32	0.31	0.29	0.32	0.32
1	0.34	**NT	0.29	0.36	0.35
2	0.38	0.33	0.34	0.38	0.39
3	0.41	0.32	0.39	0.42	0.40

4	0.39	0.33	0.37	0.41	0.40
5	0.42	0.35	0.39	0.41	0.43
6	0.39	0.35	0.40	0.42	0.44
7	0.51	0.34	0.37	0.42	0.42
8	0.57	0.35	0.36	0.40	0.45
9	0.60	NT	0.38	0.44	0.46
10	0.84	NT	0.39	0.45	0.47
11	0.69	NT	0.39	0.45	0.46
12	0.72	NT	0.39	0.42	0.49

[0166] 表3 水吸附/疏水性(以度计的水接触角)

实例	时间(秒)													
	3	6	9	21	30	42	51	60	72	81	90	120	150	180
比较例 A	50	45	43	38	33	25	24	24	20	20	20	20	20	20
比较例 B	49	46	44	37	32	26	24	23	23	21	20	20	20	20
实例 2	100	97	96	93	92	91	90	89	88	87	86	84	82	81
实例 3	94	92	90	83	81	80	79	78	77	76	75	74	72	70
实例 4	101	100	99	96	94	93	91	90	89	89	88	86	85	84
实例 5	94	91	89	84	84	82	81	80	79	78	77	76	75	74
实例 7	92	92	92	91	91	90	90	90	90	89	89	87	87	86
实例 8	103	103	103	100	99	98	98	97	97	96	96	94	93	92
实例 9	74	73	72	69	67	66	65	64	63	62	61	59	58	56
实例 10	69	69	69	68	68	67	66	66	65	65	65	63	61	60

[0168] 说明例9

[0169] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球和设置在中空玻璃微球上的氟塑料的聚合物层。在添加60.0g的“玻璃泡1”之前,将去离子水(150.0克(g))、0.94g的NMP、0.043g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自3M公司)以及3.60g的氟塑料(固体含量为50重量%的四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯三元共聚物胶乳,其可以商品名“THV 340Z”购自3M公司)以该顺序混合。按照比较例B中那样将组合物剪切混合、缓慢滚动、过滤、干燥和滚动。含水分散体的组成、复合颗粒上的干燥氟塑料的平均重量%以及计算的氟塑料厚度在表1中示出。泡上的氟塑料量表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用聚合物吸附到表面上。该假设得到这样的观察结果的支持:在该实例中和所有其它实例中,过滤时分散体从乳白色变为透明的。同样,计算的玻璃泡上的氟塑料厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附到泡上。

[0170] 说明例10

[0171] 制备复合颗粒,该复合颗粒包括中空玻璃微球和设置在中空玻璃微球上的氟塑料的聚合物层。在添加60.0g的“玻璃泡1”之前,将去离子水(150.0克(g))、0.94g的NMP、0.043g的含氟表面活性剂(可以商品名“FC-4430”购自3M公司)、以及5.60g的可以商品名

“TF5033GZ”购自3M公司的氟塑料以该顺序混合。如比较例B中那样将组合物剪切混合、缓慢滚动、过滤、干燥和滚动。含水分散体的组成、复合颗粒上的干燥氟塑料的平均重量%以及所计算的氟塑料厚度在表1中示出。泡上的氟塑料量表示为占复合颗粒的总重量的重量百分比,并且假设所有可用的聚合物吸附到表面上。该假设得到这样的观察结果的支持:在该实例中和所有其它实例中,过滤时分散体从乳白色变为透明的。同样,所计算的玻璃泡上的氟塑料厚度(表1)假设所有可用的聚合物吸附到泡上。

[0172] 使用上述测试方法评价实例9和10的水吸附/疏水性和模拟海损坏。结果分别在上表3和下表4中示出。

[0173] 表4 模拟海水腐蚀(按周以g/cc计的密度)

[0174]

周	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
说明例9	0.32	0.37	0.38	0.37	0.40	0.43	0.53	0.62	0.64	0.63	0.82	0.70	0.78
说明例10	0.32	0.37	0.37	0.38	0.40	0.43	0.40	0.42	0.42	0.41	0.47	0.42	0.44

[0175] 本文所提及的所有专利和出版物均据此全文以引用方式并入。除非另外指明,否则本文给出的所有实例均被认为是非限制性的。在不脱离本公开的范围和实质的条件下,本领域的技术人员可对本公开进行各种变型和更改,并且应当理解,本公开不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

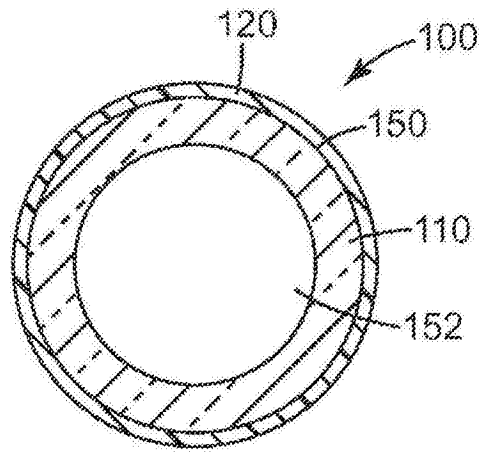


图1

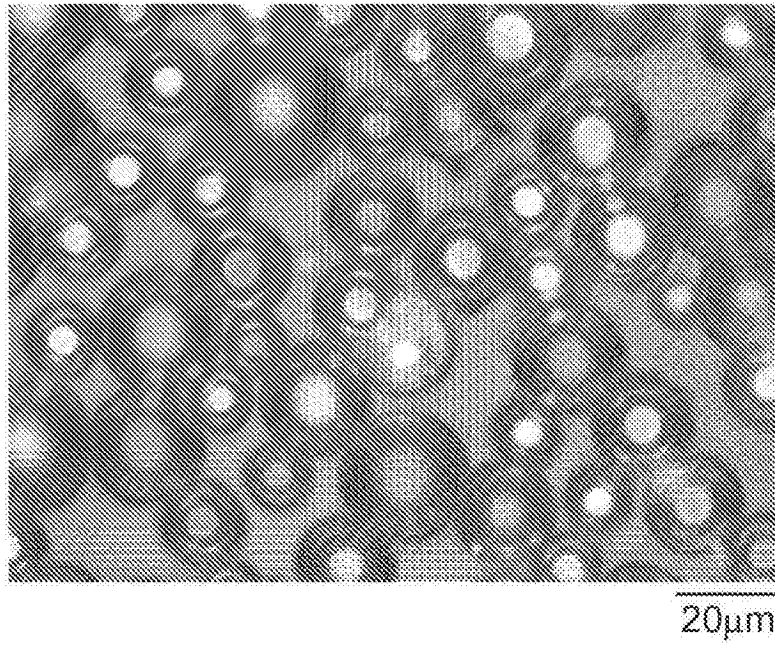


图2

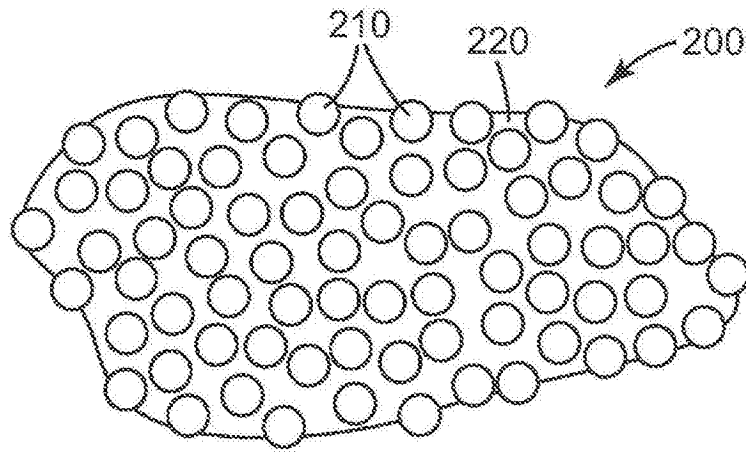


图3

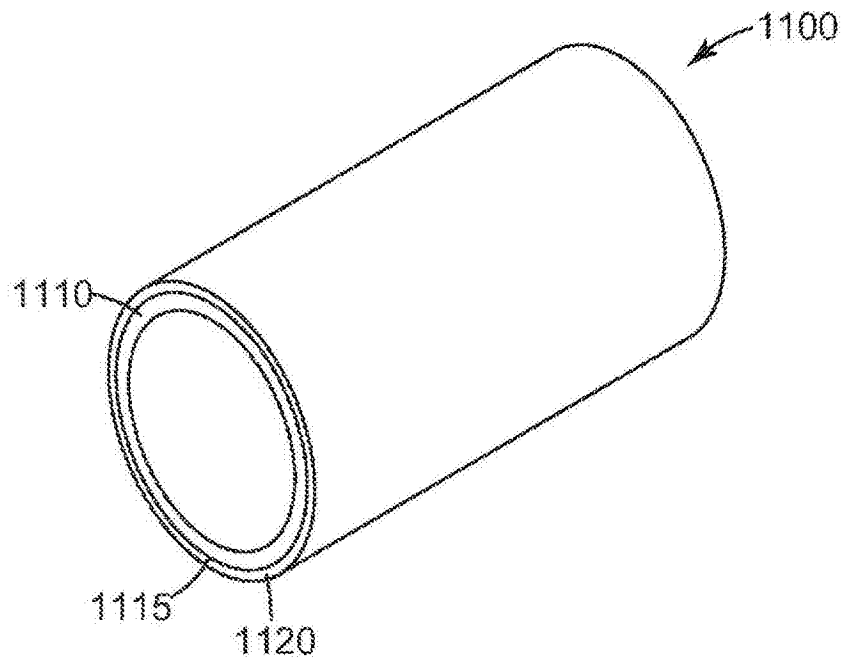


图4