

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98804118.9

C08F 214/20 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503668C

[22] 申请日 1998.4.14 [21] 申请号 98804118.9

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 15 [33] US [31] 60/043,548

[86] 国际申请 PCT/US1998/007377 1998. 4. 14

[87] 国际公布 WO1998/046657 英 1998. 10. 22

[85] 进入国家阶段日期 1999. 10. 12

[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 R·E·乌肖尔德

[56] 参考文献

US3531441A 1970. 9. 29

EP0633257 A 1995. 1. 11

US3966660A 1976. 6. 29

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

低结晶性的氟乙烯共聚合物

[57] 摘要

本发明涉及一种基本上包括源于氟乙烯的单元和至少两种高度氟化的单体的共聚物，其中至少一种所述高度氟化的单体将至少一个碳原子的侧链导入到所述聚合物中。用这些共聚物制成的薄膜具有显著降低的雾度、低的表面张力，并且可在常规极性有机溶剂中制成室温下稳定的溶液。与聚氟乙烯或已知的氟乙烯共聚物相比，用这些共聚物薄膜获得的极低的表面张力提供了增强的耐污性和改善的释放性。

1. 一种共聚物,基本上包括 30-60%(摩尔)氟乙烯的单元、10-60%(摩尔)至少一种选自 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯和氯三氟乙烯的 C_2 烯烃的单元和 0.1-30%(摩尔)将至少一个碳原子的侧链导入聚合物中的一种高度氟化的单体的单元,所述将至少一个碳原子的侧链导入所述聚合物中的高度氟化单体的单元选自高度氟化的乙烯基醚、具有 3-10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C_1 - C_8 烷基乙烯和氟化间二氧杂环戊烯。

2. 权利要求 1 的共聚物,基本上由氟乙烯、四氟乙烯和 3-10 个碳原子的全氟烯烃组成。

3. 权利要求 2 的共聚物,其中所述全氟烯烃是六氟丙烯。

4. 权利要求 1 的共聚物,基本上由氟乙烯、四氟乙烯和全氟 C_1 - C_8 烷基乙烯组成。

5. 权利要求 4 的共聚物,其中所述全氟 C_1 - C_8 烷基乙烯是全氟丁基乙烯。

6. 权利要求 1 的共聚物,基本上由氟乙烯、四氟乙烯和一种全氟(烷基乙烯基醚)组成,其中所述烷基是 1-8 个碳原子。

7. 权利要求 6 的共聚物,其中所述全氟(烷基乙烯基醚)是全氟(乙基乙烯基醚)。

8. 与约 10-90%(重量)聚氟乙烯共混的权利要求 1 的共聚物。

9. 权利要求 1 的共聚物,其中所述共聚物是一种基本上无规的共聚物。

10. 具有离子端基的权利要求 1 的共聚物。

11. 平均粒径约 200-400 nm 的颗粒物形式的权利要求 1 的共聚物。

12. 权利要求 11 的共聚物,其中所述颗粒物的粒度分布为 90% 的颗粒物在平均粒径加或减 10% 的范围内。

13. 权利要求 11 的共聚物,其中所述颗粒物的粒度分布为 90% 的

颗粒物在平均粒径加或减5%的范围内。

14.权利要求11的共聚物，其中所述颗粒物基本上为球形，其沿长轴和短轴的颗粒平均粒径比率为1.0:1到1.3:1。

15.一种含水分散体，包括含水介质和分散于其中的权利要求1的共聚物颗粒。

16.权利要求15的含水分散体，其中所述分散体的粘度小于500厘泊(0.5 Pa.s)。

17.一种有机液体组成，包括权利要求1的共聚物和一种极性有机液体。

18.为分散体的权利要求17的液体组成，其中所述有机极性液体是碳酸亚丙基酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基亚砷。

19.权利要求17的液体组成，其常温下为一种溶液，其中所述有机极性溶剂为酮、酯或醚。

20.用权利要求1的所述共聚物制成的成形制品。

21.用权利要求17的有机液体组成浇铸的薄膜。

22.一种涂层制品，包括一种其至少一个表面具有权利要求17的有机液体组成制成的涂层的基材。

23.权利要求22的涂层制品，其中所述基材选自金属、聚合物、木材、混凝土或陶瓷。

24.一种层压制品，包括基材和粘合到所述基材的至少一个表面上的权利要求21的薄膜。

25.权利要求24的层压制品，其中所述基材为金属、聚合物、木材、混凝土或陶瓷。

低结晶性的氟乙烯共聚合物

发明领域

本发明涉及含氟乙烯单元的氟化聚合物、其制备和在制备具有低雾度的保护涂层和保护膜中的用途。

发明背景

聚氟乙烯(PVF)已有多年的生产历史,并且已经发现了其在各种基材上作为保护涂层或保护膜而提供耐久和可清洁表面的用途。这些表面通常是具有透明而显露膜下基材的所需性质的薄膜。或者这些膜可被染色而提供鲜艳的涂层。现在市场提供的商品是雾浊的,在膜中雾浊的存在降低了这些涂层的美观质量并限制了其用途。

PVF 优良的耐候性、耐化学性和机械性质很大程度上归功于在 PVF 中的氟原子。这些性质的增强可通过使用较高氟含量的聚合物来获得。提高聚合物氟含量的一个途径是制备用四氟乙烯(TFE)代替部分氟乙烯(VF)的共聚物。这种二聚物描述于 Coffman 和 Ford 的美国专利 2419009 (1947);Sianesi 和 Caporiccio 在 1968 年的 J. Polymer Sci. 杂志, A-1 部分, 6, 第 335 页的文章和美国专利 3513116 (1970)中。上述的参考文献描述了制备 VF/TFE 二聚物的方法。Coffman 和 Ford 描述了在氟乙烯单体的存在下使用过氧化苯甲酰引发剂的水相聚合方法,这种方法需要升高压力。Sianesi 和 Capriccio 描述了通过使用有机金属化合物作为引发剂在非水介质诸如醇类或醇/水混合物中所述二聚物的制备,该方法可在实际减压下进行。用这些现有技术方法制备的聚合物在所形成聚合物链上具有非离子端基。这些非离子端基一般是烷基或芳基,因此本质上是疏水的。

Stilmar 的美国专利 3531441(1970)报告了包括 VF、TFE 和中性可聚合亚乙烯基单体(没有芳香基团和没有卤素基团接到亚乙烯基上)

的三元共聚物和四元共聚物在非水介质中的制备。形成的 Stilmar 的共聚物也具有非离子端基。

到现在为止，现有技术方法没有强调对用于生产具有保护涂层所需的性质和最低的雾度的薄膜的高氟含量聚合物的需要。此外，没有已知的用于环境温度下 PVF 和 VF/TFE 树脂的溶剂。先前，使用这些树脂的保护表面通过层压成型膜(需要特定设备和专门技术)制备或通过使用一种含助溶剂的分散体涂布(必须在超高温下进行)制备。这种方法并不适用于这些涂层的现场施用，也不适合于使用中损坏的表面的修复。

本发明概述

本发明通过提供氟乙烯和其它低结晶性的氟化单体的共聚物克服了已知聚合物的局限性。通过用其形成涂层和薄膜这种共聚物特别可用于保护表面。由本发明的共聚物制备的薄膜具有显著降低的雾度和低的表面张力，可在常规有机极性溶剂中制成在室温下稳定的溶液。与聚氟乙烯或先前制备的氟乙烯共聚物相比，这些共聚物薄膜和涂层的极低的表面张力提供了增强的耐污性和改善的隔离性。

更准确地说，本发明提供了一种基本上包括源于氟乙烯的单元和至少两种高度氟化的单体的共聚物，其中至少一种高度氟化的单体将至少一个碳原子的侧链导入到所述聚合物中。所述共聚物优选的组成是基本上包括 30-60% (摩尔) 氟乙烯的单元、10-60% (摩尔) 至少一种选自 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯和氯三氟乙烯的 C_2 烯烃和 0.1-30% (摩尔) 将至少一个碳原子的侧链导入到聚合物中的至少一种高度氟化的单体。

本发明也提供这种共聚物与聚氟乙烯的共混物、这种共聚物的含水和无水分散体和有机溶液以及由这种共聚物形成的成形制品、层压制品和涂层。

详细说明

本发明涉及三元共聚物和更高级的基本上包括源于氟乙烯的单元

和至少两种高度氟化的单体的共聚物，至少一种高度氟化的单体将一至少一个碳原子的侧链导入到所述聚合物中。对于本发明来说，“基本上包括”是指尽管所述共聚物可包含其它聚合物单元，但所述共聚物的主要性质由指定的单体单元决定。所述共聚物优选的组成是包含 30-60 % (摩尔) 氟乙烯、10-60 % (摩尔) 至少一种选自 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯和氯三氟乙烯的 C_2 烯烃和 0.1-30 % (摩尔) 将至少一个碳原子的侧链导入到聚合物中的至少一种高度氟化的单体。更优选的共聚物包含 20-40 % (摩尔) 氟乙烯、40-60 % (摩尔) C_2 烯烃和 1.5-25 % (摩尔) 高度氟化的单体。

可用于本发明的将一至少一个碳原子的侧链导入所述聚合物的优选的高度氟化单体包括具有 3-10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C_1-C_8 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯和式 $CY_2=CYOR$ 或 $CY_2=CYOR'OR$ 的氟化乙烯基醚，其中 Y 是 H 或 F，-R 和 -R' 独立为全氟化或部分氟化的烷基或含 1-8 个碳原子的亚烷基并优选全氟化。优选的 -R 基团包含 1-4 个碳原子并优选全氟化。优选的 -R' 基团包含 2-4 个碳原子并优选全氟化。优选 Y 是 F。对于本发明来说，高度氟化是指 50 % 或以上结合到碳上的原子(不包括结合原子诸如 O 或 S)是氟。

特别优选的可用于本发明的高度氟化单体是全氟烯烃诸如六氟丙烯；全氟 C_1-C_8 烷基乙烯诸如全氟丁基乙烯；或全氟(C_1-C_8 烷基乙烯基醚)诸如全氟(乙基乙烯基醚)。优选的氟化间二氧杂环戊烯单体包括全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯(PDD)和全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环(PMD)。六氟异丁烯是可用于本发明的另一种高度氟化的单体。

按照下面所述的方法测定，优选的按照本发明的共聚物具有 100-1000 帕·秒(Pa.s)的熔体粘度。优选的共聚物是基本上无规共聚物。所述聚合物基本上无规的特征通过核磁共振光谱验证。

通过加入一种具有至少一个碳原子的侧链的三元单体，本发明的聚合物组成显示比未改性的组成更低的熔点和熔化热。在三元共聚

物上体积大的侧基位阻了结晶的晶格结构的形成。例如将相同 [VF]/[TFE] 比率的改性的三元共聚物与共聚物诸如 VF/TFE 比较, 可观察到三元共聚物具有更低的结晶性。结果, 用本发明的三元共聚物制备的薄膜极大地减少了雾度。此外, 它们可制成室温下稳定的在常规极性有机溶剂像丙酮、甲乙酮(MEK)和四氢呋喃(THF)中的溶液。与其在改性聚合物中的浓度成正比第三种高度氟化的单体也用于显著降低薄膜的表面张力。优选表面张力低于 30 达因/厘米 (dyne/cm)。

本发明的氟乙烯共聚物可使用上述参考文献中 Coffman 和 Ford、Sianesi 和 Capriccio 或 Stilmar 所述的引发剂、反应温度、反应压力和通用方法在有水或无水的介质中制备。但是, 按照本发明的氟乙烯共聚物优选将离子端基导入到聚合物中的方法来制备。具这种端基的共聚物可有利地在 60-100℃ 的温度和 1-12 兆帕(MPa) (145-1760 磅/平方英寸(psi)) 的反应器压力下通过在水中使用水溶性自由基引发剂聚合 VF 和一种氟化单体来制备。

所述引发剂在含水介质中溶解后即形成离子并且它们将离子端基导入到产生的三元共聚物中。这些端基源于引发聚合过程的引发剂片断。在聚合物产物中存在的离子端基的量一般不多于 0.05 % (重量)。因为源于离子端基的在颗粒物表面上的静电荷, 形成了仍良好分散于水中的小球形颗粒物。在颗粒物上的静电荷使其相互排斥并将其保持悬浮在水中, 产生低粘度三元共聚物胶乳。因此, 所述胶乳为流体并足够稳定而可泵送过设备, 使得聚合过程易于操作和控制。本发明提供了所述共聚物的含水分散体。优选所述分散体的粘度小于 500 厘泊(0.5 Pa.s)。优选的组成为 5-30 %、优选 10-15 % (重量) 的三元共聚物和 95-70 %、优选 90-85 (重量) 的水。如果需要这种分散体可使用本领域人员已知的技术制备得更浓。

可用于制备按照本发明的共聚物的引发剂是水溶性自由基引发剂诸如水溶性有机偶氮化合物诸如产生阳离子端基的偶氮脒化合物或

产生阴离子端基的无机过酸的水溶性盐。优选的有机偶氮脘引发剂包括 2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)二氢氯化物和 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脘)二氢氯化物。优选的水溶性无机过酸的盐包括过硫酸的碱金属盐或铵盐。

例如, 2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)二氢氯化物产生一种具有作为端基的脘鎓离子的三元共聚物并产生具正电荷或阳电荷的三元共聚物颗粒。同样, 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脘)二氢氯化物产生具有作为端基的 N,N'-二亚甲基醚鎓离子的三元共聚物并产生正电荷或阳离子颗粒物。过硫酸盐引发剂将硫酸盐端基置于三元共聚物上, 产生负电荷或阴离子颗粒物。

正如在乳液聚合领域的技术人员所熟知的那样, 另外的组分可任选加入到聚合介质中以修改基本的乳液处理过程。例如与所述聚合物的端基相容的表面活性剂被有利地使用。例如全氟己基丙胺氢氯化物可与通过双脘二氢氯化物引发的聚合物中存在的阳离子端基相容; 或者全氟辛酸铵或全氟己基乙烷磺酸或其盐可与通过过硫酸盐引发的具有阴离子端基的聚合物一起使用。正如在本领域为人所知的, 还原剂诸如亚硫酸氢盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐可与过硫酸盐一起使用以降低初始温度或改变聚合物离子端基的结构。缓冲剂诸如磷酸盐、碳酸盐、乙酸盐等可与过硫酸盐引发剂一起用于控制胶乳 pH。优选的引发剂是与一种表面活性剂结合使用的偶氮双脘二氢氯化物和过硫酸铵, 因为它们产生最白的三元共聚物。

在本发明的三元共聚物中脘氢氯化物端基的存在由其红外光谱证实。在 2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)二氢氯化物中脘氢氯化物端基在 1680 cm^{-1} 处有吸收。在所述三元共聚物中这种端基的存在通过在其红外光谱中在 1680 cm^{-1} 处谱带的存在而被证实。

在本发明的三元共聚物上的离子端基也在非水分散体中起作用。为了用作保护层, VF/TFE 共聚物被制成薄膜和涂层。这通常通过在一种在环境温度下不溶解所述聚合物但能降低形成连续薄膜所需的

温度的助溶剂中制备所述共聚物的分散体来进行。通过容易地让所述共聚物的分散体在环境温度下薄薄地铺展于基材上，这极大地方便了制备 10-100 μm 厚的薄膜。然后在使助溶剂与所述共聚物颗粒结合成连续的溶剂溶胀的凝胶的温度下加热涂层后的基材，然后蒸发留下干燥无疵的膜。显然，分散体流变性在决定所形成的涂层或薄膜的质量上起着重要的作用。胶体学领域的人们熟知粒度、形状和表面能是控制分散体流变性的重要因素。

可用的助溶剂一般是极性有机溶剂如碳酸亚丙基酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等，它们具有接近或高于 35 达因/厘米的表面张力。已经测定了 PVF 和 VF/TFE 聚合物膜的表面张力，发现表面张力从 PVF 的 38 达因/厘米降低到含 40% (摩尔) TFE 的共聚物的约 26 达因/厘米。在所述共聚物颗粒表面上离子端基的存在提高了所述颗粒的表面能从而使其被聚结溶剂湿润从而有助于其分散。也可能存在一些源于表面电荷的这些分散体的静电稳定化作用。此外，本发明的共聚物颗粒是亚微米尺寸的，优选具有 200-400 nm 的平均直径。所述颗粒物也优选具有窄的均匀粒度分布。优选至少 90% 的共聚物颗粒落在平均粒径加或减 10% 之间的范围内，更优选在平均粒径加或减 5% 之间的范围内。所述共聚物颗粒优选基本为球形。基本为球形是指颗粒物沿长轴和短轴的平均直径比率为 1.0:1-1.3:1。这种形态可让高浓度的共聚物颗粒分散于助溶剂中，同时保持便于涂布的粘度。总的来说，具离子端基的共聚物颗粒具有有助于聚合物分散体制备的各种性质之间的良好平衡。这可便于制备均匀、低粘度的所述共聚物颗粒的分散体，然后可用于涂布颗粒物或铸出高质量薄膜。一般来说，在每秒 2 次的剪切速率下用锥板式流变仪于 25 $^{\circ}\text{C}$ 测得的在含 20-40% (重量) 聚合物颗粒的助溶剂中分散体的粘度为 500-10000 厘泊(0.5-10 Pa.s)、优选 1500-3500 厘泊(1.5-3.5 Pa.s)。

通过 Coffman 和 Ford 的方法制备的具非离子苯基端基的聚合物

的共聚物粒度范围从亚微米到 10 微米以上。其颗粒具有不规则形状并且经常具有槽和空隙。

正如通过上述讨论所证明的，本发明的氟乙烯共聚物组成可用于在各种基材诸如金属、塑料、陶瓷、玻璃、混凝土、织物和木材上制备具有极低雾度的高质量保护膜和涂层。制备这类膜的技术包括浇铸、浸涂、喷涂和刷涂等常规方法。一般膜被作为湿分散体或溶液沉积并然后干燥和热聚结。本发明的分散体也适合于制备粉末涂层，例如将分散体喷雾干燥将产生能静电喷涂在基材上的粉末颗粒并熔融形成均匀的涂层。或者，膜可被熔铸和借助于粘合剂层压到基材上。

另外，已经发现由足够的至少一种为具至少一个碳原子的侧链的高度氟化的乙烯基单体的三聚用单体制成的本发明的氟乙烯共聚物可在室温下在许多极性有机溶剂诸如酮、酯和一些醚诸如丙酮、甲乙酮(MEK)和四氢呋喃(THF)中形成稳定溶液。这些溶液可涂布在基材上并且可在环境温度下空气干燥，从而可使这种涂料实际用于损坏表面的修复。准确地说，本发明的共聚物可通过在 25-130℃ 的温度范围内的涂料处理形成溶液涂料。此外，本发明的共聚物可在极性有机溶剂诸如碳酸亚丙基酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中形成分散体涂料。通过将这些涂料施加到基材上并在 150-250℃ 的温度范围内处理，可在基材上形成结合涂层。

用本发明的共聚物形成具极低雾度的透明有光泽的涂层。优选雾度低于约 5%。这种涂层在形成用于需要高光泽外表(包括高清晰度图像(DOI)外表)的装饰薄膜材料方面具有许多用途，例如用作外建筑壁板或用作汽车的外体板。通过如包括美国专利 4931324、4810540 和 4934680 的现有技术所述铸塑本发明共聚物的溶液或分散体和粘合一种彩色涂层到铸模上，可形成具有基础涂料光泽的外观/透明的外层汽车罩面漆的由其制成的装饰板和模塑制品。同样，可铸塑本发明共聚物的着色溶液或分散体并且和一种结合膜一起使用来制成

美国专利 5536539 和 5514427 中所述的装饰材料板和模塑制品。

本发明共聚物的薄膜和涂层具有低的表面张力,使得其在制备诸如隔离板和膜、脱模喷雾剂和润滑剂等物品方面极有价值。它们可用于将去污性提供给制品诸如墙板、织物和地毯。它们尤其可用于与较高表面张力的聚合物共混时提供低表面张力。一种优选的组成包括与约 10-90 % (重量) 聚氟乙烯共混的共聚物。

试验方法

聚合物组成

聚合物组成通过将每种聚合物在 130℃ 下溶解于二甲基乙酰胺中在 235.4 MHz 下测量 ^{19}F -NMR 光谱来确定。使用来自 CF_3 基团的接近-80 ppm 处的信号的积分来测定聚合物中 HFP、PFBE 或 PEVE 的量。在三元共聚物中 TFE 单元的 CF_2 基团在-105 至-135 ppm 处复杂信号的积分(校正由其它单体贡献的 CF_2 含量)和在三元共聚物中来自 VF 单元的 CHF 基团的-150 至-220 ppm 处信号的积分(校正所存在的其它单体贡献的 CF 含量)提供了每个样品完整的组成数据。红外光谱被用于验证离子端基的存在。

熔体粘度

熔体粘度被用作分子量的相对度量。一些聚合物的熔体粘度极高,从毛细管流变仪的模口挤出时显示过度的熔体破坏。这导致结果的不稳定。为了获得可靠的测量结果,在 150℃ 下操作流变仪测量 40 % (重量) 聚合物在二甲基乙酰胺中的混合物。在 23.4/秒到 3516/秒的剪切速率下测定粘度。将这些数据的对数曲线图拟合成线性最小二乘方方程式,然后用于计算在 100/秒时的粘度。其值作为熔体粘度(MV)报告。

熔点

通过差示扫描量热法(DSC)测量熔点。因为样品的热历程可影响 T_m 的测量,将样品以 10℃/分加热到 250℃,然后冷却并再以 10℃/分加热。在样品再加热时观察到的吸热的峰值温度报告为 T_m 。

熔化热

通过积分 DSC 记录的熔化放热下的面积测定聚合物的熔化热并以 ΔH_f 报告[焦耳/克(J/g)]。

雾度测量

通过按照仪器操作说明书的所述操作 Hunter Associates Laboratory, Reston, VA 制造的一台 Hunter Lab Ultra Scan 光谱色度计来测量薄膜的雾度。雾度被报告为样品的总光透射的漫透射百分比,并且提供样品的光散射指数。

表面张力

通过 Wu 的谐振平均法(S. Wu, J. Poly. Sci., Part C, [34], 19, [1971])使用水和亚甲基磺作为探测液体进行膜的表面张力测量。

分散体粘度

按照制造商提供的说明书操作由 Brookfield Engineering Laboratories of Stoughton, MA 提供的 DV-1 型 Brookfield 锥板式粘度计测定分散体粘度。

表面组成分析

通过化学分析用电子光谱(ESCA)测定铸模的表面组成。该技术测量了除氢以外在膜表面上不同原子的相对丰度。分析在 30°的出口角从样品放射出的电子并且用来表征约 50 埃深度的样品表面组成。来自碳原子的电子提供了一种特别有用的复杂信号,因为可分析这种信号的形状来测定样品中碳的不同结合环境。对于本发明来说,估计膜表面来自含 PFBE 的三元共聚物中的 CF_3 基团的碳的那部分碳信号是可能的。

实施例

实施例 1-12

具阳离子端基的三元共聚物

一个 3.8 升(1 美国加仑)容量带搅拌的夹层水平不锈钢高压釜被用作聚合容器。高压釜总是配有测量温度和压力的装置并且配有能

将单体混合物以所需的压力送入高压釜的压缩机。将高压釜装入 70-80 % 体积的去离子水后用氮气加压到 2.1 MPa(300 psi)并排空三次。然后将水加热到 70℃ 并且按所需的比率加入 VF(氟乙烯)和 TFE(四氟乙烯)单体使高压釜的压力达到 2.1 MPa。然后注入引发剂溶液,将 1.5 g 购自 Wako Chemical Co., Dallas, TX 的 V-50 引发剂 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物加入到高压釜中。所述高压釜按半间歇方式操作,其中所需的 VF 和 TFE 混合物按聚合进行的情况加入到反应器中以维持恒定的压力。为了做到这点,所述单体原料从压缩机的高压端循环通过环管到低压端。这种循环单体流的一部分通过自动压力调节阀送入到高压釜中。新的单体原料按在循环环管的低压端循环流平衡的所需比率加入以弥补送入反应器的原料。当制备含全氟丁基乙烯(PFBE)或全氟乙基乙烯基醚(PEVE)单体的三元共聚物时,这些单体作为液体通过泵分别送入到高压釜中。所有单体的送料一直维持到高压釜中达到了获得所需固体物的预定量。当六氟丙烯(HFP)被用作三元共聚单体时,在约 VF 和 TFE 总单体量的约 10 % 送入后一次性将 50 g 这种单体注入到反应器中。VF 和 TFE 单体原料则继续送入直到在反应器中达到了获得最终胶乳固体物的预定量。根据所用三元共聚用单体的不同,需要约 2 到 4 小时来完成每次聚合。然后停止送料并将高压釜的内容物冷却以及排除压力。聚合物胶乳可容易地作为乳状均匀混合物排放到接收器中。通过加入足以使溶液的 pH 上升到约 6.0 的柠檬酸三钠吸滤分离聚合物并在 90-100℃ 的空气干燥箱中干燥。所用的 V-50 引发剂提供了聚合物 2-脒基丙烷氢氯化物的阳离子端基。每个样品的反应器条件和这些条件下制备的聚合物的数据列于表 1 中。

通过将 8.0 g 聚合物和 15.0 g 碳酸亚丙基酯和约 0.32 cm 直径的 25 g 不锈钢粒一起加入瓶中制备聚合物的浇铸分散体。将瓶盖紧并置于涂料振荡器中并研磨 15 分钟得到没有聚合物料块的均匀分散体。在某些情况下,特别是对于具非常低表面能的树脂来说,研磨后分散

体易于留有气泡。这可通过往分散体中加入少量甲醇(约 5 毫升)促进气泡排出来改善。然后将部分分散体倾倒在保持和平真空板上的聚酯膜片上并借助于刮刀牵伸得到一层薄的均匀涂层。将涂层膜固定在一个架上并置于一个加热到 240°F 的强制通风的空气干燥箱中三分钟。从干燥箱和架中取下膜,从聚酯上剥下干燥的含氟聚合物膜。每张含氟聚合物膜为 1 密尔厚。一部分膜用于测量雾度,一部分用于测量表面张力。

表 2 数据的分析表明三元共聚物的熔点和熔化热随着三元共聚用单体浓度的增加而降低。这些结果表明了三元共聚用单体破坏了聚合物的晶体结构并且其效果一般正比于混入到聚合物中的三元共聚用单体的量。因此,本发明的三元共聚物具有比等量[VF]/[TFE]的共聚物更低的结晶性。作为降低结晶性的结果,可观察到三元共聚物一些实用上的益处。

例如,表 2 中的数据也表明在第一次增量的三元共聚用单体混入聚合物中后膜雾度的急剧下降。对于聚合物薄膜来说通常存在着较低的雾度具有较高的三元共聚用单体含量的趋向,因此与聚合物结晶性的降低相关。

已经发现当足够的三元共聚用单体结合到聚合物中时,所述三元共聚物在室温下在常规极性有机溶剂像酮类、酯类和一些醚中形成稳定的溶液。例如表 2 的数据报告了三元共聚物可溶于 THF。这些溶液通过将瓶中的聚合物和溶剂加热到约 70°C 并频密摇晃来制备。当溶解完全并让溶液冷却到升温时,其仍然保持为均匀的流体,将其涂布在玻璃板上并让其在环境温度下在空气中干燥。在表 2 中被认为可溶性的树脂形成了良好粘附在玻璃上的透明有光泽的涂层。不溶性树脂即使在 THF 中加热也依然为细粉状的颗粒物,空气干燥后只形成易于从玻璃板上擦除的白色粉末状涂层。

表 2 的数据也说明了所述三元共聚用单体对由三元共聚物制备的膜和涂层的表面张力具有影响。可注意到表面张力随聚合物的三

元共聚用单体含量的增加而降低。本领域人员熟知低的表面张力可提供膜和涂层优良的释放性能(参见例如 Inoue 等人, J. Appl Polym. Sci., 1990 年 40 期 1917 页), 使得其成为物品诸如隔离板、隔离膜或隔离纸、脱模喷雾剂和模润滑剂的有价值的材料。低表面张力也使得污物难以粘附到涂层表面或制品诸如墙板、织物和地毯上。这些三元共聚物树脂也可特别用于与较高表面张力的聚合物共混使用时提供低的表面张力。

表 1
三元共聚物制备的条件

实施例	反应器条件							
	反应器 压力	反应器 温度	三元共 聚用单 体	三元共 聚单体进 料速率	TFE 进 料速率	VF 进 料速率	单体 总进 料量	反应器 固体物
	Psig	°C		gpm	gpm	gpm	g	重量 %
1	297	69.9	PFBE	0.26	2.08	1.17	490.0	14.9
2(对照)	291	70.0	无	0.26	2.08	1.17	550.1	13.5
3	291	69.8	PFBE	0.13	2.15	1.21	544.4	13.6
4	292	69.5	PFBE	0.26	2.08	1.17	545.9	13.1
5	297	70.3	PFBE	0.40	2.00	1.13	549.9	13.0
6	295	70.3	PFBE	0.26	2.08	1.26	545.0	13.5
7	290	69.8	PFBE	0.30	1.50	0.84	548.0	13.4
8(对照)	290	70.0	无	0.00	2.24	1.26	537.1	14.7
9	295	70.4	HFP	50.0*	2.24	1.26	535.0	15.6
10	294	70.3	HFP	50.0*	2.24	1.26	540.2	14.5
11	298	70.0	PEVE	0.26	2.08	1.26	545.5	13.5
12	299	70.2	PEVE	0.39	2.00	1.13	544.2	13.0

*在加入 TFE 总量的 10% 后将所有 50 克 HFP 注入到反应器中。

表 1 续
三元共聚物制备的条件

实施例	产生的聚合物				
	制备的聚合物	VF 浓度	TFE 浓度	三元共聚单体浓度	MV
	g	摩尔 %	摩尔 %	摩尔 %	Pa.s
1	416.8	58.0	39.9	2.06	299
2(对照)	379.0	59.7	40.3	0.00	787
3	383.1	60.0	39.6	0.41	629
4	371.6	58.3	40.6	1.12	576
5	372.3	58.4	38.4	3.21	155
6	383.3	60.8	37.0	2.20	314
7	383.4	57.8	38.7	3.51	123
8(对照)	473.9	58.4	41.6	0.00	556
9	508.3	60.0	39.1	0.94	789
10	466.4	60.5	38.5	1.02	914
11	378.8	61.7	37.7	0.61	393
12	365.0	59.7	39.4	0.94	402

表 2
氟乙烯三元共聚物性质

实施例	VF(摩尔 %)	TFE(摩尔 %)	PFBE(摩尔 %)	HFP(摩尔 %)	PEVE(摩尔 %)
1	58.0	39.9	2.06		
2(对照)	59.7	40.3	0.00		
3	60.0	39.6	0.41		
4	58.3	40.6	1.12		
5	58.4	38.4	3.21		
6	60.8	37.0	2.20		
7	57.8	38.7	3.51		
8(对照)	58.4	41.6		0.00	
9	60.0	39.1		0.94	
10	60.5	38.5		1.02	
11	61.7	37.7			0.61
12	59.7	39.4			0.94

表 2 续
氟乙烯三元共聚物性质

实施例	T _m (℃)	ΔH _f (J/G)	雾度(%)	表面张力 (dyne/cm)	THF 溶解 性*
1	184	20.1	3.67	22.2	可溶
2(对照)	200	26.5	8.65	25.5	不溶
3	192	22.2	3.45	23.5	不溶
4	190	20.0	3.21	22.5	可溶
5	160	13.3	1.03	18.6	可溶
6	172	18.1	0.87	22.5	可溶
7	161	13.5	0.73	20.7	可溶
8(对照)	204	26.4	7.10	30.8	不溶
9	191	23.7	3.89	36.9	不溶
10	191	22.6	0.41	27.3	不溶
11	190	24.7	3.57	25.2	可溶
12	190	21.1	3.42	25.8	可溶

*除了 1、11 和 12 为 2.5 % (w/v) 溶液外，其余均为 5 % (w/v) 聚合物的 THF 溶液

实施例 13-16

三元共聚物共混物

表 3 显示了与来自对照实施例 2 的 VF/TFE 共聚物和来自实施例 6 和 7 的三元共聚物制备的 PVF 的共混物。基于聚合物的重量，加入了少量作为消光剂的 Syloid® 308 无定形二氧化硅。通过将表 3 所示重量比例的每种组分与足量碳酸亚丙基酯一起研磨制备分散体而得到 35 % 固体物的终分散体，并按上面的步骤浇铸膜。只用 PVF 制备的膜具有 40.1 达因/厘米的表面张力。即使三元共聚物只占膜的一小部分，也观察到膜表面张力的急剧下降并且其非常取决于所示三元共聚物的存在。实施例 16 的膜共混物观察到的 19 达因/厘米的表面张力大致相当于聚四氟乙烯膜的表面张力。

通过化学分析用电子光谱(ESCA)调查了由含氟聚合物的共混物浇铸的膜的表面组成。这样，可以估计在膜表面上来自含 PFBE 的三

元共聚物的 CF_3 基团的碳的那部分碳信号。通过 ESCA 测量的除氢以外的原子百分组成和 CF_3 基团摩尔百分比列于表 4 中。除了所期待的碳和氟外，在膜表面还发现了少量氧。这可能是膜制备时一些聚合物氧化的结果。没有测定到明显量的硅，二氧化硅颗粒均在膜内侧。

为了比较，用已知的聚合物组成和其用于制备共混物的量计算了总体样品中原子百分比和 CF_3 基团百分比。这些结果也报告于表 4 中。对于对照膜(实施例 13，只由 PVF 制备)来说所计算的组成与由 ESCA 测定的组成紧密相关。因为在该样品中没有 CF_3 基团，所以没有计算或发现。已经发现对于用 PVF 与共聚物 (对照实施例 14)或与三元共聚物(实施例 15 和 16)的共混物制备的膜来说在表面测得的氟和 CF_3 含量比主体样品高得多，而测得的碳含量比主体样品低得多。这些结果表明比 PVF 具有更高氟含量和更低碳含量的所示共聚物和三元共聚物易于分凝到膜的表面。此外，观察到的 CF_3 含量比主体组成高八倍，表明含 PFBE 的聚合物片断极强分凝到膜表面上。这种在共混物中富氟聚合物往膜表面的分凝导致在这些情况下观察到的非常低的表面张力。

表 3

三元共聚物共混物

	对照 13	对照 14	15	16
PVF	100	85	85	85
来自实施例 2 的 VF/TFE	-	15	-	-
来自实施例 6 的 VF/TFE/PFBE	-	-	15	-
来自实施例 7 的 VF/TFE/PFBE	-	-	-	15
Sylloid® 308 二氧化硅(重量%)	4	4	4	4
表面张力(dyn/cm)	40.1	30.1	22.5	19.0

表 4
聚合物共混物的表面分析

实施例	计算的总体组成			测量的表面组成			
	F 原子 %	C 原子 %	CF ₃ %	F 原子 %	C 原子 %	O 原子 %	CF ₃ %
13(对照)	33	67	-	30	69	0.7	-
14(对照)	36	64	-	41	58	0.5	-
15	36	64	0.11	49	51	0.3	0.9
16	36	64	0.17	50	50	0.3	1.4

实施例 17-20

用非离子引发剂的三元共聚物

这些实施例表明所发现的经使用离子引发剂的含水方法将三元共聚用单体掺入聚合物而产生的雾度方面的改善也可通过使用非离子引发剂在非水溶剂中制备聚合物来实现。这些结果表明雾度的改善为相应于所述共聚物的三元共聚物所固有，并不取决于制备聚合物所用的方法。

往一支 400 毫升 Hastaloy 高压管中加入 200 毫升含表 5 所示量的全氟丁基乙烯和 0.10 克 Vazo[®] 64 引发剂[偶氮(双异丁腈), DuPont Co., Wilmington, DE]的 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷。塞紧所述管并在丙酮干冰浴中冷却，然后抽空并用氮气冲洗三次除去管中内容物中的氧。然后按表 5 所示的量加入氟乙烯和四氟乙烯并将该管置于恒温振荡器上。将管中的内容物加热到 80℃并振摇 3 小时。这时管中的初始压力为 1.9-2.6 MPa (275-380 psi)，随着聚合进行压力降低到 1.2-2.4 MPa (167-3448 psi)。将管冷却到室温并排掉过量的单体。通过离心将聚合物与溶剂分离，然后在空气干燥箱中在 90-100℃下干燥。

聚合物组成通过将每种聚合物在 130℃下溶解于二甲基乙酰胺中在 235.4 MHz 下测量 ¹⁹F-NMR 光谱来确定。使用来自 CF₃ 基团的接近-80 ppm 处的信号的积分来测定聚合物中 PFBE 的量。在三元共聚物中 TFE 单元的 CF₂基团在-105 至-135 ppm 处复杂信号的积分(校正

由所述三元共聚用单体贡献的 CF_2 含量)和在共聚物中来自 VF 单元的 CHF 基团的-150 至-220 ppm 处信号的积分提供了每个样品完整的组成数据。结果报告于表 5 中。

以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加热通过 DSC 在空气中测量熔点。作为 T_m 的峰值熔融温度报告于表 5 中。

通过将聚合物置于 Kapton[®] (聚酰亚胺)膜板之间,然后置于一台加热的液压机中制备薄膜,其中聚合物在约 1.4 MPa (2000 psi)的施加压力下被加热到高于其熔点 $20\text{-}50^\circ\text{C}$ 的温度。将压制的膜在压力下冷却,从液压机中移出并与 Kapton[®]板分离。

通过按照仪器操作说明书的所述操作 Hunter Associates Laboratory, Reston, VA 制造的一台 Hunter Lab Ultra Scan 光谱色度计来测量压制膜的雾度。雾度被报告为样品的总光透射的漫透射百分比并且提供样品的光散射指数。这些结果报告于表 5 中,其清楚地表明了相对于所示 VF/TFE 三元共聚物来说雾度随着所示三元共聚物中全氟丁基乙烯量的的增加而显著降低。

表 5

		17(对照)	18	19	20
管中的进料					
VF	g	15	15	15	15
TFE	g	30	30	30	30
PFBE	g	0	2.0	5.0	8.0
V-50	g	0.10	0.10	0.10	0.10
产物					
聚合物	g	28.4	19.1	8.5	5.3
VF	摩尔 %	54.9	53.9	51.6	49.5
TFE	摩尔 %	45.1	44.6	43.7	42.8
PFBE	摩尔 %	0	1.5	4.8	7.8
T_m	$^\circ\text{C}$	208	187	157	132
雾度	%	76.9	8.6	6.3	4.1

实施例 21-24

一个 7.6 升(2 美国加仑)容量带搅拌的夹层水平不锈钢高压釜被用作聚合容器。高压釜配有测量温度和压力的装置并且配有能将单体混合物以所需的压力送入高压釜的压缩机。向高压釜中装入 55-60 % 体积的含 15 克 Zonyl® FS-62 表面活性剂[DuPont Co., Wilmington, DE]的去离子水并加热到 90℃。然后用氮气加压到 3.1 MPa (450 psig) 并排空三次。预装入下面表 6 所示百分组成的单体并使高压釜的工作压力达到 3.1 MPa (450 psig)。通过将 2 克过硫酸铵溶解于一升去离子水中制备引发剂溶液。开始 5 分钟以 25 毫升/分的速率将引发剂溶液送入反应器中, 然后在试验的其余时间减慢速率并维持在 1 毫升/分。所述高压釜按半间歇方式操作, 其中单体混合物按聚合进行的情况加入到反应器中以维持恒定的压力。由于单体反应性的不同, 这种补充原料的组成不同于预装混合物的组成。选择能维持反应器中恒定单体组成的所述组成使之能形成组成均匀的产物。

在表 6 所示的补充单体原料从压缩机的高压端循环通过环管到低压端。一单体侧流从该环管通过自动压力调节阀送入到高压釜中以维持反应器压力。同时新的单体原料按在循环环管的低压端循环流的所需比率加入以补充送入反应器的原料。单体的送料一直维持到达到表 6 所示的总单体量。需要约 2 到 4 小时来完成每次聚合。然后停止送料并将高压釜的内容物冷却以及排空。聚合物胶乳可容易地作为乳状均匀混合物排放到接收器中。在快速搅拌下每升胶乳中先后加入 15 克溶解于水中的碳酸铵和 70 毫升 HFC-4310 (1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷)后在吸滤器上分离聚合物。用水洗涤滤饼并在 90-100℃ 的空气干燥箱中干燥。所制备的每种聚合物的数据列于表 6 中。

表 6

实施例	反应器条件						
	预装单体组成(重量%)				补充单体组成(重量%)		
	TFE	VF	HFP	乙烷	TFE	VF	HFP
21	29.8	4.8	65.3	0	53.8	25.8	20.4
22	44.6	3.1	52.3	5	63.7	20.7	15.6
23	9.0	3.0	88.0	0	29.0	25.0	46.0
24	44.5	3.6	51.8	0	65.1	20.0	14.8

表 6 续

实施例	总单体量	反应器固体物	制备的聚合物
	(g)	(%)	(g)
21	1576.4	18.7	1031
22	1386.4	17.4	947
23	1701.6	18.3	1063
24	1612.4	27.4	1771

表 6 续

实 施 例	聚合物性质							
	聚合物组成(摩尔%)			聚合物组成(摩尔%)			Tm	MV
	TFE	VF	HFP	TFE	VF	HFP	(℃)	Pa.s
21	45.4	41.4	13.2	53.9	22.6	23.4	116	2322
22	58.0	34.5	7.6	68.1	18.6	13.3	178	1327
23	26.2	46.4	27.5	29.5	24.1	48.4	非晶形	-
24	55.7	35.7	8.7	65.4	19.3	15.3	170	1983