

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/00

//C08L27/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807482.8

[43] 公开日 2002 年 6 月 19 日

[11] 公开号 CN 1354770A

[22] 申请日 2000.5.12 [21] 申请号 00807482.8

[30] 优先权

[32] 1999.5.13 [33] US [31] 60/133,974

[86] 国际申请 PCT/US00/13106 2000.5.12

[87] 国际公布 WO00/69972 英 2000.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.12

[71] 申请人 德弘公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 C·拉瓦利 M·P·获龙

T·J·布隆 S·S·伍兹

S·S·勒布兰克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可熔融加工的热塑性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供了可熔融加工的聚合物组合物以及改善主聚合物熔融加工性的方法。上述的可熔融加工的聚合物组合物包含热塑性非脂肪族主聚合物和少量但为有效量的含氟聚合物加工助剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于它包含大量的可熔融加工的热塑性非脂肪族未氟代主聚合物和少量含氟聚合物加工助剂。

5 2. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的主聚合物占所述组合物的 50-99.995 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的主聚合物包括非碳氢聚合物、芳香族聚合物、或非碳氢/芳香族聚合物。

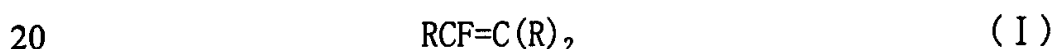
10 4. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的主聚合物选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚氯乙烯。

5. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的含氟聚合物加工助剂是非晶形的。

15 6. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的含氟聚合物加工助剂是部分结晶的。

7. 如权利要求 6 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的含氟聚合物加工助剂是多峰的。

8. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚合物组合物, 其特征在于所述的含氟聚合物包含由至少一种用下式表示的单体形成的共聚单元:



其中各 R 可相同或不同, 选自 H、F、Cl、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 1-8 个碳原子的环烷基、含有 1-10 个碳原子的芳基、或含有 1-8 个碳原子的全氟烷基或可含有 1 个或多个杂原子的官能团。

25 9. 如权利要求 8 所述的加工助剂组合物, 其特征在于所述的含氟聚合物包含由至少一种式 I 表示的单体和至少一种用下式表示的单体形成的共聚单元:



其中各 R^1 可相同或不同, 选自 H、Cl、或含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 1-10 个碳原子的环烷基、或含有 1-8 个碳原子的芳基。

30 10. 改进可熔融加工的热塑性非脂肪族主聚合物的熔融加工性的方法, 其特征在于它包括下列步骤: 形成可熔融加工的聚合物组合物, 该方法包括如下步骤: 形成包含大量主聚合物和少量但为有效量的含氟聚合物加工助剂的熔融

融加工的聚合物组合物；将该加工助剂组合物与主聚合物混合足以使它们互相掺混的时间；并对聚合物组合物进行熔融加工。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的可熔融加工的聚合物组合物包含 50-99.995 重量%的所述主聚合物和 50-0.005 重量%的所述含氟聚合物加工助剂。

12. 熔融加工的聚合物组合物，其特征在于它包含大量可熔融加工的热塑性非脂肪族未氟代主聚合物和少量但为有效量的含氟聚合物加工助剂，所述的含氟聚合物加工助剂含有 15 重量%或更少的能在聚合后产生的含氟聚合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。

13. 如权利要求 12 所述的可熔融加工的聚合物组合物，其特征在于所述的主聚合物含有反应性官能团。

14. 如权利要求 13 所述的可熔融加工的聚合物组合物，其特征在于所述的主聚合物选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚氯乙烯。

15. 如权利要求 12 所述的可熔融加工的聚合物组合物，其特征在于所述的能产生酸性氢的单体产生选自偏二氟乙烯、三氟乙烯、1-氢氟丙烯和 2-氢五氟丙烯。

16. 如权利要求 1 所述的可挤出组合物，其特征在于所述的含氟聚合物加工助剂还包含聚氧化烯聚合物。

17. 如权利要求 12 所述的可熔融加工的聚合物组合物，其特征在于所述的可熔融加工的聚合物组合物包含 50-99.995 重量%的主聚合物和 50-0.005 重量%的含氟聚合物加工助剂。

18. 挤出制品，其特征在于它包含权利要求 1 所述的组合物。

19. 如权利要求 16 所述的挤出制品，其特征在于所述的制品包括膜、管、或容器。

20. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的熔融加工性的改善包括经熔融加工的主聚合物中熔体缺陷的减少。

21. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的熔融加工性的改善包括主聚合物在熔融加工过程中模头堆积的减少。

22. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述的熔融加工性的改善包括主聚合物在熔融加工过程中反压的下降。

可熔融加工的热塑性聚合物组合物

5 技术领域

本发明涉及熔融可加工的热塑性聚合物组合物，它包含非脂肪族(例如，非碳氢聚合物、芳香族聚合物或非碳氢/芳香族聚合物)的未氟代主聚合物和含氟聚合物。

10 背景技术

对于任何可熔融加工的热塑性聚合物组合物，都存在一种临界剪切速率，高于该速率，挤出物的表面会变得粗糙，而低于该速率挤出物则会变得光滑。参见例如 R. F. Westover, *Melt Extrusion* (熔体挤出), Encyclopedia of Polymer Science and Technology (聚合物科学和技术百科全书), 卷 8, 573-81 页 (John Wiley 和 Sons 15 1969)。得到光滑的挤出物表面的要求与聚合物组合物以尽可能最快的速度(即高剪切速率)挤出的经济利益相对立，必须加以优化。

A. Rudin 等, *Fluorocarbon Elastomer Aids Polyolefin Extrusion* (碳氟弹性体有助于聚烯烃挤出), *Plastics Engineering* (塑料工程), 1986 年 3 月, 63-66 页中描述了在高密度和低密度聚乙烯中观察到的一些各种类型的挤出物粗糙度和扭曲(有时也称作“熔体缺陷: (melt defects))。作者声称，对于给定一组加工条件和模头几何形状，存在一个临界剪切应力，高于该应力时，聚烯烃如直链低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯就会产生熔体缺陷。在低剪切速率时，会产生“鲨鱼皮”形式的熔体缺陷，丧失表面光泽，更严重的表现为沿挤出方向横向产生或多或少的隆起。在速率较高时，挤出物会发生“连续熔体破裂”，20 变得很扭曲。在速率低于首次观察到连续熔体破裂时的速率时，LLDPE 和 HDPE 都会产生“环状熔体破裂”的缺陷，其中挤出物表面从光滑变到粗糙。作者还进一步叙述，通过调节加工条件或改变模头形状来降低剪切应力，能在有限程度内避免这些缺陷，但并非不会产生一系列全新的问题。例如，在较高温度下挤出会导致在管形薄膜挤出过程中产生较弱的泡壁，而且较宽的模头间隙会影响薄膜取向。

30 热塑性聚合物的挤出过程中还有其它经常出现的问题：包括在聚合物在模口堆积(称为模头堆积(die build up)或模头模头滴料(die drool))、进行挤出时反

压过高、和由于挤出温度高造成聚合物的过度降解或熔体强度低。因为必须停止过程来清洁装置,或者因为过程必须以较低速率进行,所以这些问题使挤出过程缓慢。

已知某些氟碳化合物加工助剂能部分减轻可挤出的热塑性碳氢聚合物的熔体缺陷,并使挤出更快速、更有效。例如 Blatz 的美国专利 3,125,547 首次描述了氟
5 碳聚合物加工助剂和可熔融挤出的碳氢聚合物一起使用,其中含氟聚合物是氟原子与碳原子之比至少为 1:2 的氟代烯烃均聚物和共聚物,并且碳氟聚合物具有和碳氢聚合物相似的熔体流动特征。

Morgan 等的美国专利 5,397,897 描述了使用高含量六氟丙烯的四氟乙烯和六氟丙烯共聚物作为聚烯烃中的加工助剂。

10 Chapman 等的美国专利 5,464,904 披露了单峰半结晶氟塑料与聚烯烃一起使用,单峰半结晶氟塑料如四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物以及四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的三元共聚物。该专利中对熔融加工性的唯一改进示于实施例 25,其中浓度为 1000ppm(百万分率)的含氟聚合物据说能降低可挤出物组合物的挤出压力。但未显示出熔体缺陷减少。

15 Blong 等的美国专利 5,710,217 披露了包含可熔融加工碳氢聚合物作为主要成分和有效量的耐化学性含氟聚合物加工助剂的混合物的可挤出热塑性碳氢组合物。含氟聚合物至少含有 50 重量%的氟,并含有一种或多种基本上烯键完全不饱和的含氟单体。

Priester 的美国专利 5,587,429 披露了聚烯烃的三组分加工助剂系统。该系
20 统包含氟聚合物、含极性侧基的辅助剂和聚氧化烯聚合物。

Chapman, Jr 等的美国专利 4,904,735 和 5,013,792 描述了与熔融加工困难的聚合物一起使用的氟代加工助剂,该助剂包括(1)碳氟共聚物,它如果是晶体,在熔融加工困难的聚合物的熔融加工温度下是熔体形式,或者如果是非晶体,则在高于该共聚物的玻璃化转变温度,以及(2)至少一种四氟乙烯的均聚物或四氟乙烯和
25 至少一种可与之共聚的单体以至少 1:1 的摩尔比形成的共聚物,它在熔融加工困难的聚合物的可熔融加工温度下是固体。

Priester 等的美国专利 5,064,594 和 Chapman, Jr 等的美国专利 5,132,368 都描述了聚合物链末端带官能团的某些含氟聚合物加工助剂与熔融加工困难的聚合物一起使用的方法,这些官能团包括-COF、-SO₂F、-SO₂Cl、SO₃M、-OSO₃M 和-COOM,其中 M 是氢、金属阳离子或季铵阳离子。这些专利都要求含氟聚合物在挤出温度时
30 包含熔融成分和固体成分。

Duchesne 和 Johnson 的美国专利 5, 015, 693 和 4, 855, 013 披露了将聚氧化烯聚合物和碳氟聚合物的混合物用作热塑性碳氢聚合物加工助剂的方法。聚氧化烯聚合物和碳氟聚合物以能减少挤出过程中出现的熔体缺陷的相对浓度和比例使用。通常含氟聚合物的含量是最终挤出物的 0. 005-0. 2 重量%，聚氧化烯聚合物的含量是最终挤出物的 0. 01-0. 8 重量%。挤出物中含氟聚合物聚合物的重量与挤出物中聚氧化烯的重量之比优选为 1:1-1:10。

欧洲专利 0 503 714 A1 披露了聚酰胺组合物，它包含：

A) 100 重量份聚酰胺

B) 0. 001-5 重量份选自氟代聚合物的加工助剂。据说这些组合物表现出改进的加工性能，这从挤出压力随时间的增量减少可确定。聚偏二氟乙烯是该公开物中唯一例举的含氟聚合物。

虽然这些已知助剂能在烯烃聚合物中提供改进的熔融加工性，但没有证据显示它们在非脂肪族聚合物中特别成功。因此，仍需要与非脂肪族聚合物一起使用的有效加工助剂。

发明概述

已经发现某些类型的含氟聚合物在改进非脂肪族聚合物的熔融加工性上有惊人的效果。熔融加工性的改进可从一个或多个方面看到。例如，可看到非脂肪族聚合物中熔体缺陷(如“鲨鱼皮”)减少，或看到延缓了这些熔体缺陷的出现，从而达到比不用含氟聚合物所一般达到的挤出速率更高的速率。或者，还发现含氟聚合物在非脂肪族聚合物的挤出过程中减少模头堵塞的产生和/或减少反压量上也有惊人的效果，并能用较低的挤出温度得到相同的产量。

在一个方面，本发明提供了新颖的可熔融加工的聚合物组合物，它包含大量(即至少(且优选大于)50 重量%)的可熔融加工的热塑性非脂肪族主聚合物和少量但为有效量的含氟聚合物加工助剂。该含氟聚合物构成高达(且优选小于)50 重量%的可熔融加工的聚合物组合物。所述含氟聚合物可选自基本上由非晶体和部分结晶组成的含氟聚合物。

在特别优选的方面，本发明提供了一种可挤出组合物，它所包含的含氟聚合物加工助剂能耐主聚合物或可挤出组合物中含有的碱性部分、酸性部分或胺部分的反应。这些新颖的组合物利用一种含氟聚合物加工助剂，它不易与这些部分反应，或在这些部分的存在下降解。这些含氟聚合物加工助剂含有 15 重量%或更少的由能

在聚合后产生的含氟聚合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。这些含氟聚合物加工助剂优选含有 10 重量%或更少(更优选 5 重量%或更少)的由能在聚合后产生的含氟聚合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。含氟聚合物加工助剂最优选基本不含由能在聚合后产生的含氟聚合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。

在另一方面, 本发明提供了改进主聚合物熔融加工性的方法。在该方法中, 主聚合物与有效量的含氟聚合物混合。所产生的可熔融加工的聚合物组合物优选混合到含氟聚合物均匀分布在主聚合物中的程度。然后对聚合物组合物进行熔融加工。

本文所用的含氟聚合物的有效量, 是能达到下列效果的用量: (a) 将主聚合物挤出过程中出现的熔体缺陷减少到低于不使用该含氟聚合物的主聚合物的挤出过程中熔体缺陷的水平, 或 (b) 能延缓这种缺陷的产生以达到较高挤出速率(即较高剪切速率), 或 (c) 减少模头堆积的发生, 因此延长了二次清洁步骤之间的时间, 或 (d) 减少反压, 这样, 提供了较快的处理量, 并允许使用较低的挤出温度。

发明详述

用于本发明的含氟聚合物包括非晶形和部分结晶(下文也称作“半结晶”)的含氟聚合物。非晶形含氟聚合物通常不表现出熔点。半结晶含氟聚合物本身是具有熔融加工性, 并具有熔点。

用于本发明的非晶形或半结晶含氟聚合物的选择受到许多因素的影响, 如所用的主聚合物和所用的加工条件。在任何情况下, 含氟聚合物与主聚合物都应是不相容的, 但它具有的熔融粘度应使它能容易和有效地掺入主聚合物熔体。

用于本发明的含氟聚合物是那些在用于挤出(或其它熔融加工)主聚合物的温度下熔化的含氟聚合物。它包含由至少一种由下式表示的氟代烯键式不饱和单体、优选两种或更多种该单体产生的共聚单元:



其中 R 选自 H、F、Cl、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 1-8 个碳原子的芳基、含有 1-10 个碳原子的环烷基、或含有 1-8 个碳原子的全氟烷基或含有 1 个或多个杂原子的官能基。R 基团优选含有 1-3 个碳原子。在该单体中, 每个 R 基团与其它 R 基团可以彼此相同。或者, 每个 R 基团也可以和一个或更多个其它 R 基团不同。

含氟聚合物还可能包括由至少一种结构式 I 的单体和至少一种用下式表示的

未氟代共聚单体共聚产生的共聚物



其中 R^1 独立选自 H、Cl、或含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 1-10 个碳原子的环烷基、或含有 1-8 个碳原子的芳基。 R^1 优选含有 1-3 个碳原子。

5 可用的氟代的式 I 表示的单体的代表性例子包括、但不限于偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、2-氯五氟丙烯、二氯二氟乙烯、1,1-二氯氟乙烯、和它们的混合物。也可使用全氟-1,3-二氧杂环戊烯。美国专利 4,558,141 (Squires) 描述了全氟-1,3-二氧杂环戊烯单体及其共聚物。

可用的式 II 表示的单体的代表性例子包括乙烯、丙烯等。

10 特别有用的含氟聚合物包括那些由两种或更多种式 I 表示的单体共聚产生的聚合物,以及任选地一种或更多种式 I 表示的单体和一种或更多种式 II 表示的单体共聚产生的聚合物。这些聚合物的例子是那些由偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)形成的共聚单元制成的聚合物;和那些由四氟乙烯(TFE)和除 TFE 以外的至少 5 重量%的至少一种可共聚的共聚单体制成的共聚物。后类含氟聚合物包括由 TFE 和 HFP
15 形成的共聚单元制得的共聚物;由 TFE、HFP 和 VDF 形成的共聚单元制得的共聚物;由 TFE、HFP 和结构式 II 单体形成的共聚单元制得的聚合物;和由 TFE 和结构式 II 单体形成的共聚单元制得的聚合物。

用于本发明的含氟聚合物优选一小类是半结晶含氟聚合物,本文也称作氟塑料。这些聚合物通常有 60-300°C 的峰值熔融温度。这些氟塑料可以是式 I 表示的
20 单体制成的均聚物或共聚物,或至少一种式 I 表示的单体和至少一种式 II 表示的单体制成的共聚物。用于本发明的含氟热塑性聚合物优选一小类的例子包括:

A. 仅由 VDF 和 HFP 制得的含氟热塑性塑料。这些含氟热塑性塑料优选含有由 99-67 重量%VDF 和 1-33 重量%HFP 制得的共聚单元,更优选含有由 90-67 重量%VDF 和 10-33 重量%HFP 制得的共聚单元。

25 B. 含有仅由下列物质制得的共聚单元的含氟热塑性塑料:(i) TFE、(ii) 除 TFE 以外的具有结构通式 I 的大于 25 重量%的一种、优选两种烯键式不饱和可共聚的氟代单体。这些氟塑料的优选类型由 30-70 重量%TFE、10-30 重量%HFP、以及除 TFE 和 HFP 以外的 5-50 重量%、优选 10-45 重量%的结构通式 I 的第三共聚单体的共聚反应制得。含氟聚合物的这一优选小类由 TFE(优选量为 45-64 重量%)、HFP(优选
30 量为 10-30 重量%)、和 VDF(优选量为 15-35 重量%)所形成的单体共聚反应制得。这用作含氟聚合物的含氟热塑性塑料小类包括与本文同一日提交(代理人案卷号

54790USA7A)的序列号为 09/311, 111 的待审批申请(本文列为参考)所描述的多峰含氟塑料。

C. 由 TFE(优选量为 45-70 重量%)、HFP(优选量为 10-20 重量%)、和式 II 表示的单体共聚制得的含氟热塑性塑料,其中式 II 表示的单体优选是含有 1-3 个碳原子的 α -烯烃烯键式不饱和共聚单体(优选 10-20 重量%),例如乙烯或丙烯。

D. 由 TFE 和具有结构通式 II 表示的单体制得的含氟热塑性塑料。这种一小类特别优选的聚合物是 TFE 和丙烯的共聚物。这种共聚物优选由 80-95 重量%、更优选为 85-90 重量%的 TFE 和 20-5 重量%、更优选 15-10 重量%的式 II 表示的共聚单体共聚反应制得。

10 用于本发明的另一氟聚合物优选一小类是非晶形含氟聚合物。优选的非晶形氟聚合物例子包括:

A. 由 TFE 和丙烯制得的非晶形聚合物。这些聚合物的共聚单元一般由 50-80 重量%TFE 和 50-20 重量%丙烯形成。

15 B. 由 TFE、VDF 和丙烯制得的非晶形聚合物。这些聚合物的共聚单元一般由 45-80 重量%TFE、5-40 重量%VDF 和 10-25 重量%丙烯形成。

C. 由 VDF 和 HFP 制得的非晶形聚合物。这些聚合物的共聚单元一般由 30-90 重量%VDF 和 70-10 重量%HFP 形成。

如前所述,当主聚合物或可挤出组合物含有反应性官能团(如酸性、碱性或含胺官能团)时,含氟聚合物优选含有 15 重量%或更少的由能在聚合后产生的含氟聚
20 合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。这保持了含氟聚合物在可挤出组合物中的稳定性。所以,优选这种产生酸性氢的单体使用量为最小量。因此,含氟聚合物优选含有小于 10 重量%的该单元,更优选含有小于 5 重量%的该单元,最优选是基本上不含该单元。通常,有一个乙烯碳原子被全氟代(即被氟原子所饱和)、并且其它乙烯碳原子含有至少一个氢原子的单体会在聚合后产生的含氟聚合物主
25 链上产生酸性氢,使该含氟聚合物易受碱的化学侵蚀。该单体的种类包括偏二氟乙烯、三氟乙烯、1-氢五氟丙烯和 2-氢五氟丙烯。

可用的市售非晶形和半结晶含氟聚合物的例子包括 DYNAMAR™ FX 9613、DYNEON™ THV 200 和 DYNEON™ THV 400,都购自 Dyneon LLC 公司, Oakdale, MN。其它可用的市售原料包括购自 Solvay 公司的 KYNAR™ 含氟聚合物和购自 Asahi
30 Glass 公司的 AFLAS™ 含氟聚合物。

用作加工助剂的含氟聚合物的用量一般相对较低。根据可熔融加工组合物是

挤出成最终形式(如膜)、还是用作在挤出成最终形式之前用另外的主聚合物进一步稀释的母料,其精确的用量可以不同。通常,多峰含氟聚合物约占可熔融加工聚合物组合物的 0.005-50 重量%。如果可熔融加工聚合物组合物将挤出成最终形式,并且不添加主聚合物来进一步稀释,它一般含有浓度较低的多峰含氟聚合物,如约为 5 可熔融加工组合物的 0.005-2 重量%,优选约 0.01-0.2 重量%。在任何情况下,所用的多峰含氟聚合物的浓度上限通常要由经济限度来确定,而不是由加工助剂的任何不利的物理影响来确定。

用于本发明的主聚合物是非脂肪族、未氟代的聚合物。用于本发明的非脂肪族主聚合物包括,例如非碳氢聚合物、芳香族聚合物、非碳氢/芳香族聚合物等。

10 非碳氢聚合物是那些除碳和氢外主链或侧基上还含有其它原子(如氧、氮、硫、磷等杂原子)的聚合物。用于本发明的芳香族主聚合物是那些主链或侧基上至少含有一个芳香基的聚合物。用于本发明的非碳氢/芳香族聚合物是那些除碳和氢外主链或侧基上还含有其它原子和芳香基的聚合物。主聚合物有时也称作极性聚合物。这意味着聚合物含有极性取代基。本文所用的术语“未氟代聚合物”是指主聚合物中 15 有 3%以下的 C-H 键可以是 C-F 键。

多种非脂肪族聚合物可在本发明中用作主聚合物。它们包括、但不限于聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯(特别是苯乙烯的均聚物)和乙烯类聚合物(特别是氯乙烯单体的均聚物)。

20 有用的主聚合物还包括各种热塑性聚合物的掺混物及其含有常规助剂的掺混物,常规助剂如抗氧化剂、光稳定剂、填料、防粘连剂和颜料。主聚合物可以以粉末形式、粒料形式、颗粒形式、或其它可挤出形式使用。

聚酰胺和聚酰亚胺代表了两种含有反应性官能团的聚合物。当这些聚合物用作主聚合物时,含氟聚合物最优选的是含有小于 15 重量%的由能在含氟聚合物中产生酸性氢的单体形成的共聚单元的那种。 25

本发明的可熔融加工的组合物可用许多方法来制备。例如,可用任何塑料工业中常用的掺混方法将主聚合物和含氟聚合物加工助剂一起混合,如使用开炼机、班伯里密炼机、或混合挤出机,其中加工助剂在整个主聚合物中均匀分散。加工助剂和主聚合物可以以例如粉末、粒料、或颗粒产品的形式使用。虽然将各固态成分 30 如颗粒进行干掺混,然后通过将干掺混物输入双螺杆熔融挤出机以使各成分均匀分散的方法也是可行的,但在高于含氟聚合物熔点或软化点的温度上进行混合操作是

最方便的。

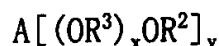
制得的熔融掺混混合物可制成丸状，或粉碎成所需的颗粒尺寸或粒径分布，并装入对掺混后的混合物进行熔融加工的挤出机中，一般为单螺杆挤出机。虽然最佳的操作温度要根据掺混物的熔点、熔融粘度和热稳定性来选择，但熔融加工一般在 180-320℃ 的温度进行。例如 Rauwendaal, C., “Polymer Extrusion (聚合物挤出)”, Hansen 出版社, 23-48 页, 1986, 描述了可用来挤出本发明组合物的不同类型挤出机。挤出机的模头设计可根据所要制出的挤出物来改变。例如，用于制造燃油软管的环状模头可用来挤出管材，这种模头述于编号为 5, 284, 184 的美国专利 (Noone 等) 中，本文在此引入作为参考。

掺混的组合物可含有常规助剂，如抗氧化剂、防粘连剂、色素和填料，如二氧化钛、炭黑、和二氧化硅。防粘连剂(在使用时)，可以是涂覆的或是未涂覆的材料。当这些助剂含有如上所述的反应性官能团时，高度优选含氟聚合物含有小于 15 重量%的由能在聚合后产生的含氟聚合物主链上产生酸性氢的单体产生的共聚单元。

含氟聚合物加工助剂还可与聚氧化烯聚合物成分合用。聚氧化烯聚合物成分可以包括一种或更多种聚氧化烯聚合物。可用的加工助剂组合物包括 5-95 重量%的聚氧化烯聚合物成分和 95-5 重量%的含氟聚合物。加工助剂中含氟聚合物与聚氧化烯聚合物成分之比一般为 1/2-2/1。

聚(氧化烯)聚合物成分通常约占整个可熔融加工的组合物的 0.005-20 重量%，更优选是约 0.01-5 重量%，最优选是约 0.02-1 重量%。

通常，用于本发明的聚(氧化烯)聚合物包括，聚(氧化烯)多元醇和它们的衍生物。这种聚(氧化烯)聚合物的一类可由下列通式表示：



其中：

A 是带有多个活性氢原子(如 2 或 3 个)的低分子量引发剂有机化合物的无活性氢残基，这些化合物如聚羟基烷，或聚醚多醇如乙二醇、丙三醇、1, 1, 1-三羟甲基丙烷、和聚(氧化丙烯)二醇。

y 是 2 或 3；

(OR³)_x 是带有多个氧化烯基团的聚氧化烯链，(OR³)_x 中的 R³ 部分可以相同或不同，并选自 C₁-C₅ 的亚烷基，优选为 C₂ 或 C₃ 的亚烷基，x 是所述链中的氧化烯单元数。所述的聚氧化烯链可以是均聚物链，例如聚氧化乙烯或聚氧化丙烯，或者可以

是氧化烯基无规分布的链(即杂混物(heteric mixture)), 例如 $-\text{OC}_2\text{H}_4-$ 和 $-\text{OC}_3\text{H}_6-$ 单元的共聚物, 或者还可以是带有重复的氧化烯基团的交替嵌段或主链的链段, 如包含 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_a-$ 和 $-(\text{OC}_3\text{H}_6)_b-$ 嵌段的聚合物, 其中 $a+b=5-5000$ 或更高, 且优选 $10-500$ 。

R^2 是 H 或有机基团, 如烷基、芳基或它们的组合, 如芳烷基或烷芳基, 还可以含有氧或氮杂原子。例如, R^2 可以是甲基、丁基、苯基、苄基和酰基, 酰基如乙酰基($\text{CH}_3\text{CO}-$)、苯甲酰基($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$)和硬脂酰基($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$)。

聚(氧化烯)聚合物的代表性衍生物包括聚氧化烯多元醇衍生物, 其中末端羟基已部分或全部转化为醚衍生物如甲氧基、或酯衍生物如硬脂酸酯基($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-$)。其它有用的聚氧化烯衍生物是聚酯, 例如由二羧酸和聚氧化烯二醇制得的聚酯。优选地, 占聚氧化烯聚合物衍生物重量主要部分的是重复的氧化烯基团(OR^1)。

聚氧化烯多元醇和它们的衍生物可以是那些在室温下是固体、并且分子量至少约为 200、且优选分子量约为 400-20,000 或更高的聚氧化烯多元醇和它们的衍生物。用于本发明的聚(氧化烯)多元醇包括由式 $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ 表示的聚乙二醇, 其中 n 约为 15-3000, 如商品名为 Carbowax 的商品, 如 Carbowax™ PEG 8000 的 n 约为 181, 和那些商品名为 Polyox 的商品, 如 Polyox™ WSR N-10 的 n 约为 2272。

下述提供的实施例进一步说明了本发明。如果没有另外指出, 试样在 Haake Polylab 系统和 TW-100 逆转齿合圆锥形双螺杆挤出机(Haake)中挤出。该挤出机用于制备含有 3 重量%含氟聚合物加工助剂(PPA)的浓缩物。对于粘度测量, 向 PPA 中加入稀释物以将该浓缩物稀释, 达到 1000 份/ppm PPA 的最终浓度。

在每次加入 PPA-聚合物组合之前, 要彻底清洗挤出机和模头。首先用聚乙烯清洗, 然后用 70% CaCO_3 聚乙烯母料(HM-10, Heritage 塑料公司)和聚乙烯再清洗, 最后用清洗聚合物(聚苯乙烯、尼龙或聚酯)。在将 CaCO_3 母料加入挤出机之前, 挤出机要冷却到 190°C , 以防止母料烧焦。

树脂的粘度用装有毛细管模头的相同挤出机测量。模头直径为 1.2 毫米, 长径比(L/D)为 40。选择温度曲线图, 来达到平稳的挤出条件, 并控制熔融温度。在任何情况下, 都要记录一定产量范围内的挤出速率和压力。将粘度和剪切应力对剪切速率作图, 在出现熔体破裂的情况下, 记录可观察到熔体(熔体破裂发生)时的最低剪切速率。表 1 和表 2 列出了所用的助剂和树脂。

在这些表中, 下述缩写表示下列意思:

E=乙烯

HFP=六氟丙烯

P=丙烯

TFE=四氟乙烯

VDF=偏二氟乙烯

MFI=根据 ASTM D-1238, 以 5 千克重的载体和 265℃ 的温度下测得的熔体流

5 动指数 (2.1 毫米直径挤出模头/8 毫米长)

表 1: PPA

PPA 试样#	助剂类型	单体重量%	熔融温度 (°C)	粘度
PPA-1	VDF/HFP 共聚物	60/40	-	门尼粘度=32
PPA-2	VDF/HFP/TFE 三元共聚物	42/38/20	120	MFI 5/265=20
PPA-3	TFE/P 共聚物	85/15	100	MFI 5/265=14
PPA-4	HFP/TFE/E 三元共聚物	63/20/17	205	MFI 5/265=10
PPA-5	TFE/P 共聚物	85/15	100	MFI 5/265=12
PPA-6	HFP/TFE/E 三元共聚物	57/30/13	165	MFI 5/265=10
PPA-7	VDF/HFP/TFE 三元共聚物	60/22/18	160	MFI 5/265=60
PPA-8	VDF/HFP/TFE 三元共聚物	60/22/18	160	MFI 5/265=250
PPA-9	VDF/HFP/TFE 三元共聚物	42/38/20	120	MFI 5/265=14

表 2 主聚合物

试样#	聚合物类型	聚合物名称	厂商	粘度
树脂 A	间规立构聚苯乙烯	Questra MA406	Dow 化学公司	MFI=3.5
树脂 B	聚酰胺 6,6	Zytel 101	Dupont	
树脂 C	聚酰胺 6,6	Celanese 1100(天然)	Clanese	纤维树脂
树脂 D	聚对苯二甲酸 乙二醇酯	Eastapak 9663	Eastman	纤维树脂 IV=0.74
树脂 E	聚氯乙烯	完全制成的	Vintex	

实施例 1

以 300℃ 的目标熔融温度挤出树脂 A，即间规立构聚苯乙烯(购自 Dow 化学公
5 司的 Questra MA406)。

下表 3 给出了使用助剂和不用助剂的树脂分别测得的粘度。助剂的加入量为 1000ppm。在每种情况下，都指出了观察到熔体破裂（熔体破裂发生）时的第一剪切速率。不用助剂的树脂的熔体破裂开始时剪切速率约为 100/秒，而使用所有助剂的树脂熔体破裂开始时剪切速率都大于 1000/秒。

10 表 4 总结了 PPA 的性能。在树脂 A 中加入 PPA，能延缓熔体破裂的开始，从而达到较高的剪切速率，并降低了压力。

表 3: 使用了 PPA 的间规立构聚苯乙烯的粘度

树脂 A 基线		树脂 A+PPA 1		树脂 A+PPA 2		树脂 A+PPA 3	
剪切速率 [秒 ⁻¹]	表观粘度 [帕·秒]	剪切速率 [秒 ⁻¹]	表观粘度 [帕·秒]	剪切速率 [秒 ⁻¹]	表观粘度 [帕·秒]	剪切速率 [秒 ⁻¹]	表观粘度 [帕·秒]
25	343.4	87	285.0	120	320.4	1293	84.5
109*	298.1	442	163.4	393	182.5	1555	75.1
723	130.6	779	116.8	1140	94.6	1823	66.3
873	123.7	1236*	87.3	1402*	85.0	1855	66.5
1542	78.0	1757	67.2	1675	72.2	2210*	57.4
1937	64.0	1918	63.3	1994	64.2	2442	53.8
2297	56.4	2431	52.2	2769	48.7	2958	46.3
		2982	44.6	3124	45.0	3430	41.4
		3664	38.2	4169	36.5	5451	29.6
		4024	34.6	4294	34.9		

*熔体破裂开始

表 4 聚苯乙烯中的 PPA 的性能

试样	熔体破裂开始	1300/秒时的压力下降*
	(1/秒)	(%)
无 PPA	109	N/A
PPA-1	1236	10
PPA-2	1402	6
PPA-3	2210	11

*内插值

实施例 2

- 5 以 300℃ 的目标熔融温度挤出树脂 C，即聚酰胺 6, 6 (Celanese 1100)。助剂通过浓缩物加入，达到 1000ppm 的最终浓度。对于尼龙的挤出，用含有二氧化硅的清洗化合物 (Polybatch KC-15, A. Schulman) 代替 CaCO_3 母料。重复两个实验，一个用 CaCO_3 母料清洗挤出机，第二个用二氧化硅母料清洗挤出机。

10 表 5 给出了基料树脂和含有 PPA 的树脂的剪切应力对剪切速率的关系。重复测试了 PPA-5 的试样。在每一情况下，使用 PPA 均观察到较低的剪切应力。剪切应力在 600/秒的固定剪切速率进行内插，以进行比较。这和由于 PPA 达到的压力下降计算值一起示于表 6。表 5 清楚地显示了由 PPA 提供的益处。其中，多峰值试样 (PPA-5) 比单峰值试样 (PPA-3) 具有更佳的性能。

表 5 使用 PPA 的聚酰胺的剪切应力

树脂 C 基线		树脂 C+PPA-3		树脂 C+PPA-5		树脂 C+PPA-6		树脂 C 基线 (重复)		树脂 C+PPA-5(重复)	
剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切应 力[千 帕]	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切应 力[千 帕]	剪切速 率[秒 ⁻¹]	剪切应 力[千 帕]	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 [千 帕]	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 [千 帕]	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 [千 帕]
76	9.7	109	9.6	87	8.6	131	6.0				
240	33.4	221	26.3	243	28.8	292	17.4	353	47.9	343	31.0
336	42.9	347	37.4	300	31.7	439	25.7	542	64.3	666	63.3
417	51.9	393	45.9	390	40.3	469	27.0	711	83.3	899	89.2
551	66.9	540	63.7	472	51.9	562	38.4	1127	119.0	960	92.8
682	82.9	666	78.2	557	63.9	696	46.7	1573	155.6	1273	87.8
715	96.7	761	89.8	734	76.0	873	55.9			1370	126.5
939	110.3	865	103.0	857	86.6	944	64.3				
955	119.7	1031	117.7	936	97.3	952	77.4				
1094	136.1	1070	125.6	1102	111.4	1020	86.1				

表 6: 聚酰胺中 PPA 的性能

	剪切应力@600/秒(千帕)	压力下降(%)
树脂 C	72.8	
树脂 C+PPA 3	70.6	3
树脂 C+PPA 5	66.8	8
树脂 C+PPA 6	40.7	44
树脂 C-重复	70.8	
树脂 C+PPA 5 重复	56.7	20

5 实施例 3

为了模拟混合时达到的高剪切和高温, 使用分批混合器。在 Haake Rheocord 90

中使用装有辊刀的 Rheomix™ 3000 辊将 PPA 浓度为 5 重量%的树脂 B 于 300℃ 混合 10 分钟。在该情况下, 对试样的颜色进行目视分析。从表 7 可见, 含 VDF 的 PPA 能与聚酰胺反应, 并使试样变色。这显示了使用非反应性(无 VDF)PPA 的益处。

含 VDF 的聚合物与尼龙反应产生变色的材料是不希望的。

5

表 7: 试样的变色

试样	颜色	树脂 B 中的 PPA 浓度
PPA 1	暗棕色	5 重量%
PPA 4	米色	5 重量%

实施例 4

以 305℃ 的目标熔融温度挤出树脂 D, 即聚对苯二甲酸乙二醇酯(购自 Eastman 10 的 Eastapak 9663)。

表 8 显示了该树脂和含有 PPA 的该树脂的剪切应力对剪切速率的关系。可清楚地看到, 剪切速率较高时应力下降。在此, M_w 较低(即 MFI 较高)提供了更佳的性能。这显示, PPA 优选与所用的树脂相匹配。表 9 总结了树脂 D 达到的压力下降。

15

表 8: 使用了 PPA 的 PET 的剪切应力

树脂		PPA-6		PPA-7		PPA-8	
剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 (千帕)	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 (千帕)	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 (千帕)	剪切 速率 [秒 ⁻¹]	剪切 应力 (千帕)
124	9.4	546	49.9	220	13.4	535	36.4
226	14.3	831	75.9	529	44.2	1001	75.2
480	33.7	1329	119.4	1050	91.1	1142	77.7
1568	133.8	1364	125.7	1173	93.8	1161	75.9
1656	157	1836	130.5	1483	106.3	1470	80.6
1847	169.5	1967	137.1	1901	127	1580	81.7

表 9: PET 中的压力下降

试样	1500/秒时的压力下降
	(%)
PPA-6	0
PPA-7	16
PPA-8	37

*内插值

实施例 5

- 5 以 160℃的目标熔融温度和 580/秒的剪切速率挤出树脂 E（一种聚氯乙烯）。在这些条件下,可见加入 1000ppm 的 PPA-9,压力与不用 PPA 的树脂相比下降了 12%。

在该例中,还记录了观察到模头堆积所需的时间。不用 PPA 的树脂约在 3 分钟内观察到模头堆积,而使用了 PPA-9 的树脂在 30 分钟后尚未观察到模头堆积。