



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105683223 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201480054017.3

(22) 申请日 2014.09.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105683223 A

(43) 申请公布日 2016.06.15

(30) 优先权数据

61/884,323 2013.09.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/058149 2014.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/048697 EN 2015.04.02

(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 J·J·亨利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 乐洪咏

(51) Int.Cl.

C08F 14/22 (2006.01)

C08F 20/04 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2008/0281031 A1, 2008.11.13

审查员 李静敏

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

热稳定的聚偏二氟乙烯聚合物组合物

(57) 摘要

针对由于高热暴露的变色稳定的氟聚合物，确切地聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物。这些氟聚合物是用自由基引发剂在包含酸端基的表面活性剂存在下产生的。将这些氟聚合物树脂在大于该聚合物的熔点的高温下熔融加工成最终物品。虽然该氟聚合物是稳定的，但是残留酸表面活性剂在热加工过程中引起变色。稳定是通过将少量铵阳离子或磷阳离子添加至该氟聚合物组合物中实现的。据信这些阳离子与任何残留酸反应以形成较低反应性的盐。这些盐不会不利地影响熔融加工的产物的颜色。可以将这些磷离子或铵离子在从该聚合步骤一直到该热加工步骤的任何点处添加至该氟聚合物中。优选的盐家族是烷基季铵卤化物。

1. 一种变色稳定的氟聚合物组合物, 包含:
 - a) 偏二氟乙烯均聚物,
 - b) 基于偏二氟乙烯均聚物固体, 100-250ppm的四丁基氯化铵或33-133ppm的四乙基氯化铵, 以及
 - c) 基于偏二氟乙烯均聚物固体, 0.001ppm-600ppm的具有酸端基的残留表面活性剂,其中在该组合物作为粉末暴露在205℃下以45rpm的Brabender中持续10分钟、将该粉末压制成0.125英寸厚度的基板、并且在Minolta比色计上测量YI之后, 所述组合物具有32或更小的YI。
2. 如权利要求1所述的组合物, 其中该具有酸端基的表面活性剂的水平是从100至400ppm。
3. 如权利要求1所述的组合物, 其中在该表面活性剂上的酸端基选自下组, 该组由以下各项组成: 磺酸端基、羧酸端基或膦酸端基。
4. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述表面活性剂不包含氟。
5. 如权利要求1所述的组合物, 其中所述具有酸端基的表面活性剂是具有C₄至C₁₀链长的氟化的或全氟化的表面活性剂。
6. 一种用于生产权利要求1所述的热稳定的氟聚合物组合物的方法, 该方法包括以下步骤:
 - a) 使偏二氟乙烯单体在有机自由基引发剂和一种或多种具有酸端基的表面活性剂存在下聚合以形成偏二氟乙烯均聚物;
 - b) 使一种铵盐与所述偏二氟乙烯均聚物混合以形成氟聚合物组合物, 其中所述盐是在所述聚合的开始与该氟聚合物组合物的热加工之间的一个或多个点处添加, 其中所述盐是100-250ppm的四丁基氯化铵或33-133ppm的四乙基氯化铵。
7. 如权利要求6所述的方法, 其中所述自由基引发剂是过氧化物。
8. 如权利要求6所述的方法, 进一步包括在与所述盐混合之前洗涤该偏二氟乙烯均聚物、将该残留表面活性剂的水平降低至基于偏二氟乙烯均聚物固体小于300ppm的步骤。
9. 如权利要求6所述的方法, 其中所述聚合在水性介质中发生并且该偏二氟乙烯均聚物当与所述盐混合时处于水溶液、分散体、或乳液的形式。
10. 如权利要求6所述的方法, 进一步包括干燥该偏二氟乙烯均聚物与盐的混合物以获得氟聚合物粉末。
11. 如权利要求10所述的方法, 其中就在干燥之前添加所述盐。
12. 如权利要求10所述的方法, 其中在干燥之后一直到并且包括在制粒工艺过程中的添加的任何点添加所述盐。
13. 一种包含如权利要求1所述的氟聚合物组合物的电子物品。

热稳定的聚偏二氟乙烯聚合物组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及针对由于高热暴露的变色稳定的氟聚合物、并且特别是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 聚合物。本发明的氟聚合物是用自由基引发剂在包含酸端基(如磺酸)的表面活性剂存在下产生的。将这些氟聚合物树脂在大于该聚合物的熔点的高温下熔融加工成最终物品。虽然该氟聚合物是稳定的,但是残留酸表面活性剂在热加工过程中引起变色。稳定是通过将少量铵阳离子或磷阳离子添加至该氟聚合物组合物中实现的。据信这些阳离子与任何残留酸反应以形成较低反应性的盐。这些盐不会不利地影响熔融加工的产物的颜色。可以将以有机盐或无机盐的形式的这些磷离子或铵离子在从该聚合步骤一直到该热加工步骤的任何点处添加至该氟聚合物中。优选的盐家族是烷基季铵卤化物。

[0002] 发明背景

[0003] 氟聚合物树脂具有各种有利的物理特性如显著的韧度和高弹性。它们耐受恶劣环境并且提供不受气候影响的特性。它们广泛用于涂覆以及可熔融加工的应用两者中。在熔融加工应用中,可以在标准设备上容易地加工聚偏二氟乙烯 (PVDF) 而不需要挤出助剂,如润滑剂。这些氟聚合物通过很多不同的方法(如挤出、共挤出、注塑模制、和吹塑模制)熔融加工以形成聚合物结构。

[0004] 良好的物理特性总体上是通过在长热历史方法的过程中的PVDF和聚氟乙烯(PVF)保持的,而没有热稳定剂的助剂,虽然由于热加工有时候可以发生所不希望的变色。

[0005] 已经提出了很多方法来降低在物品和涂层的形成过程中的氟聚合物的变色。这些中的很多涉及通过选择以下物质在合成中的改变:引发剂(US 3781265)和(JP 58065711);特定的链转移剂(US 4,569,978)(US 6,649,720)和(EP 655468);延迟的共聚单体进料(US 6187885);和特定的表面活性剂(EP 816397)。

[0006] 氟聚合物的改性的特性还已经通过后聚合添加的添加剂被报道,这些添加剂如辛基锡化合物(JP62018457);氧化锌添加剂(JP47038058);具有苯酚抗氧化剂和成核剂的磷酸盐和/或亚磷酸盐加工稳定剂(GB2261667);聚酯增塑剂、亚磷酸盐以及任选地苯酚化合物(US6843948);亚磷酸盐化合物、以及任选地酚类化合物(W09905211),和磷酸芳基(phosphoaryl)化合物(WO 0897684)。

[0007] 氯化钠/氯化钾或氯酸钠/氯酸钾已经用于过硫酸盐引发的聚合。(US 3,728,303)

[0008] US 2004/0225095和US 2004/0225096描述了使用乙酸钠防止由于残留过硫酸盐自由基引发剂碎片(来自过硫酸钾引发剂)PVDF的变色。

[0009] US 3,154,519描述了当用具有磺酸末端的表面活性剂的盐稳定时暴露于高温PVDF的变色。该问题是通过添加钡盐和镉盐解决的。这些盐比本发明的盐更昂贵并且更有毒。

[0010] 由于不利的环境问题,EPA已经寻求消除目前在很多氟聚合物的制造中使用的全氟辛酸盐表面活性剂的使用。全氟烷基酸,如具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸代表替代物。磺酸可以是以酸或盐形式使用。酸形式具有以下优点:更可溶于水中、使其作为表面活性剂更有效(允许比盐形式较低的使用水平)、并且还使其在后聚合洗涤步骤中更易

洗掉。然而,该残留酸表面活性剂导致在热加工过程中氟聚合物的变色。

[0011] US 4,025,709披露了使用磺酸盐作为用于氟聚合物合成的表面活性剂。虽然使用该表面活性剂的盐形式提供了更好的热稳定性,但是当与酸形式比较时要求更高的使用水平,并且残留表面活性剂盐更难从该氟聚合物中洗掉,对氟聚合物纯度具有不利影响。该参考文献还例证了仅仅使用过硫酸盐引发剂。过硫酸盐引发剂残留还导致在热加工中氟聚合物的变色。WO 97/08214描述了全氟烷基酸(如具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸)作为在氟聚合物聚合中的表面活性剂的用途。

[0012] CN101513190和聚合物(Polymer) (2006), 47 (13), 4564-4570描述了包含蒙脱石长链烷基季铵盐(如十二烷基、三甲基溴化铵)的添加剂来改进机械特性的用途。

[0013] 高纯度氟聚合物树脂,尤其是PVDF树脂被半导体工业使用。虽然PVDF树脂的洗涤去除了许多具有酸端基的残留表面活性剂,但是残留表面活性剂仍然足够高以导致在热加工过程中的颜色稳定性问题。使用金属阳离子提供热稳定在半导体应用中是有问题的,因为要求非常低水平的可提取的金属、低TOC和低阴离子。

[0014] 存在着对于形成热稳定的氟聚合物方法的需要,该方法不使用导致黄化的过硫酸盐引发剂,使用以酸形式的含酸表面活性剂降低表面活性剂的水平、增加该氟聚合物产物的纯度(与该表面活性剂的盐形式相比),并且产生具有低TOC、非常低水平的金属阳离子、和非常低水平的阴离子的产物。

[0015] 本申请人已经发现使用自由基引发剂并且在酸表面活性剂(如磺酸表面活性剂)存在下可以聚合氟聚合物、然后用铵盐并且尤其是季铵盐处理来中和残留表面活性剂酸、从而降低或防止在热加工过程中的黄化和变色。这些盐不是钡、锶、或氢氧化物的盐。优选的氟聚合物主要包含偏二氟乙烯单体单元。优选的盐是季铵卤化物或乙酸盐,因为它不包含添加的金属,使其尤其在电子工业中、并且在高纯度应用中是有用的。除了半导体和电子应用中是有用的之外,该含低TOC和金属阳离子的PVDF还作为树脂在很多食品和水应用中是有用的,并且可以满足很多法规要求。

[0016] 虽然不受任何具体理论的束缚,据信该铵盐的阳离子将与来自该表面活性剂的残留酸端基反应以产生表面活性剂盐。所产生的酸表面活性剂盐比该酸是更低反应性的,并且不会不利地影响熔融加工的产物的颜色。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明涉及热稳定的氟聚合物组合物,该氟聚合物组合物包含优选地为PVDF聚合物或共聚物的氟聚合物;从0.001至600ppm并且优选地从100至400ppm的残留酸端基;以及从1至30,000ppm的一种或多种铵盐或磷盐(除氢氧化物、或含锶阳离子或钡阳离子的盐外)。

[0019] 本发明还涉及用于生产热稳定的氟聚合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0020] a) 使一种或多种包含至少50摩尔百分比的一种或多种含氟单体的单体在有机自由基引发剂和一种或多种具有酸端基的表面活性剂存在下聚合以形成氟聚合物;

[0021] b) 使从1至30,000ppm的一种或多种铵盐或磷盐与所述氟聚合物混合以形成氟聚合物组合物,其中所述一种或多种盐是在所述聚合的开始与该氟聚合物组合物的热加工之间的一个或多个点处添加,其中所述盐不是氢氧化物并且不包含锶或钡阳离子。

[0022] 本发明进一步涉及由该方法形成的热稳定的氟聚合物产物,以及该热稳定的氟聚

合物尤其在电子应用的区域中的用途。

[0023] 发明的详细说明

[0024] 本发明涉及由铵阳离子或磷阳离子稳定PVDF和其他氟聚合物。这些氟聚合物是在含酸端基的表面活性剂(如磺酸表面活性剂)存在下聚合的,并且优选地是使用有机自由基引发剂聚合的。本发明还涉及稳定的氟聚合物组合物,该组合物包含该氟聚合物以及由铵盐中和的残留酸端基表面活性剂。

[0025] 本发明的氟聚合物是主要由含氟单体形成的氟聚合物。术语“含氟单体”或者表述“氟化的单体”是指可聚合的烯烃,该烯烃包括附连到经受聚合的该烯烃双键上的至少一个氟原子、氟烷基基团或者氟烷氧基基团。术语“氟聚合物”是指通过至少一种含氟单体的聚合反应形成的聚合物,并且它将性质上可热塑的均聚物、共聚物、三聚物以及更高的聚合物包括在内,这意味着在施加热量时它们能够通过流动被成型为有用的件,如在模制或者挤压过程中所完成的。该氟聚合物优选地包含至少50摩尔百分比的一种或多种含氟单体。

[0026] 在本发明的实践中有用的含氟单体包括例如:偏二氟乙烯(VDF)、四氟乙烯(TFE)、三氟乙烯、氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、氟乙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯(PFBE)、五氟丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯、氟化的乙烯基醚、氟化的烯丙基醚、非氟化的烯丙基醚、氟化的间二氧杂环戊烯、以及它们的组合。

[0027] 尤其优选的聚合物是VDF的均聚物,并且通过本发明的方法制成的共聚物是VDF与HFP、TFE或CTFE的共聚物,该共聚物包括从大约50到大约99重量百分比的VDF、更优选从大约70到大约99重量百分比的VDF。

[0028] 尤其优选的三聚物是VDF、HFT和TFE的三聚物,以及VDF、三氟乙烯和TFE的三聚物。这些尤其优选的三聚物具有至少10重量百分比的VDF,并且其他共聚单体能以变化的比例存在,但它们一起占该三聚物的高达90重量百分比。

[0029] 丙烯酸改性的PVDF(通过使一种或多种丙烯酸单体在氟聚合物(优选PVDF)种子聚合物存在下聚合形成的杂化聚合物)也包括在本发明中。

[0030] 本发明的氟聚合物可以通过在本领域中已知的手段如通过乳液、悬浮液、溶液、或超临界CO₂聚合方法制成。优选地该氟聚合物是通过乳液方法或悬浮法形成的。

[0031] 使用自由基引发剂聚合该氟聚合物。尤其有用的引发剂是有机过氧化物引发剂。在可用于聚合的有机过氧化物中,类别有二烷基过氧化物、二酰基-过氧化物、过氧化酯、以及过氧二碳酸酯。示例性二烷基过氧化物是二叔丁基过氧化物,示例性过氧化酯是叔丁基过氧化新戊酸酯和叔戊基过氧化新戊酸酯,并且示例性过氧二碳酸酯是二(正丙基)过氧二碳酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、二(仲丁基)过氧二碳酸酯、和二(2-乙基己基)过氧二碳酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯。聚合反应所需的引发剂的量与其活性以及用于聚合反应的温度有关。所使用的引发剂的总量通常是基于所使用的总单体重量按重量计在100至2000ppm之间。典型地,首先添加了足够的引发剂以启动该反应并且然后可任选地添加另外的引发剂以便将聚合反应维持在合宜的速率。其他自由基引发剂也可以使用,尽管一些引发剂如过硫酸盐引发剂倾向于在热加工过程中由于残留过硫酸盐变色。

[0032] 本发明的氟聚合物是在具有酸端基的表面活性剂存在下聚合的。在聚合过程中的表面活性剂端基优选地是处于酸形式,并且不被中和。在该表面活性剂中的残留酸端基被认为导致该氟聚合物组合物暴露于高热的变色。表面活性剂酸端基的实例将包括但不限于

磺酸、羧酸、和膦酸。在一个实施例中，该表面活性剂是具有 C_4 至 C_{10} 链长的含氟表面活性剂并且可以是烷基、醚或芳基。这种表面活性剂可以是完全氟化的(全氟)、部分氟化的或非氟化的，只要它包含酸官能度。还设想了表面活性剂的组合，只要酸端基存在于一种或多种表面活性剂上。

[0033] 铵有机或无机盐用于中和这些表面活性剂酸端基。优选地这些盐是水溶性的并且不是氢氧化物。水溶性盐是优选的，因为它们可以作为水溶液添加至该氟聚合物中。这允许更容易处理并且更好分散，从而增加反应的机会并且允许盐的最低使用。如在此使用的，“水溶性的”意思是至少3克、优选至少10克、并且最优选至少20克的盐将溶解于在25℃下的100毫升水中。

[0034] 有用的铵盐包括但不限于，乙酸铵、氯化铝铵、溴化铵、硫酸铵、硫酸铝铵、硼酸铵、锡酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、氯酸铵、氯化铵、氨基磺酸铵、柠檬酸铵、氟化铵、氟磺酸铵、氟硅酸铵、甲酸铵、氢氧化铵、乳酸铵、月桂酸铵、碳酸镁铵、氯化镁铵、硒酸镁铵、硫酸镁铵、苹果酸铵、钼酸铵、硝酸铵、油酸铵、亚硝酸铵、草酸铵、棕榈酸铵、磷酸铵、苦味酸铵、水杨酸铵、磷酸钠铵、硬脂酸铵、琥珀酸铵、硫酸铵、硫化铵、酒石酸铵、戊酸铵、硫酸锌铵、氨基磺酸铵、苯甲酸铵、氯化镍铵、亚硫酸铵、丙酸铵、磷钨酸铵。

[0035] 优选的铵盐是季铵盐。在本发明中有用的季铵盐包括但不限于，四烷基卤化铵和四烷基乙酸铵。这些烷基可以是相同或不同的，并且优选地选自 C_{1-18} 烷基、优选 C_{1-8} 烷基、并且最优选选自 C_{1-4} 烷基，虽然烷基芳基和芳基季铵化合物也是有用的。有用的季铵卤化物包括但不限于，四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵、和四丁基氯化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基乙酸铵、十六烷基三甲基溴化铵、四甲基氟化铵、四乙基氟化铵、四丙基氟化铵、和四丁基氟化铵、四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、四丙基碘化铵、以及四丁基碘化铵。

[0036] 在另一个实施例中，使用磷盐。有用的磷盐包括，但不限于，乙酸磷、氯化铝磷、溴化磷、硫酸磷、硫酸铝磷、硼酸磷、锡酸磷、氨基甲酸磷、碳酸磷、氯酸磷、氯化磷、氨基磺酸磷、柠檬酸磷、氟化磷、氟磺酸磷、氟硅酸磷、甲酸磷、氢氧化磷、乳酸磷、月桂酸磷、碳酸镁磷、氯化镁磷、硒酸镁磷、硫酸镁磷、苹果酸磷、钼酸磷、硝酸磷、油酸磷、亚硝酸磷、草酸磷、棕榈酸磷、磷酸磷、苦味酸磷、水杨酸磷、磷酸钠磷、硬脂酸磷、琥珀酸磷、硫酸磷、硫化磷、酒石酸磷、戊酸磷、硫酸锌磷、氨基磺酸磷、苯甲酸磷、氯化镍磷、亚硫酸磷、丙酸磷、磷钨酸铵。

[0037] 这些磷盐或铵盐的卤化物盐和乙酸盐是优选的，其中氯化物盐和溴化物盐是最优选的。钡和锶的盐不包括在本发明中。

[0038] 当乙酸盐与该酸基团反应时，该乙酸盐形成可以在制粒过程中被去除的挥发性物种，从而降低污染物水平(作为总有机化合物或TOC测量的)。

[0039] 本发明的铵盐可以与金属阳离子盐结合使用，尤其在其中非常低水平的残留金属不是担心的应用中。其他金属盐包括但不限于，钠盐、钙盐、钾盐、锌盐、和锂盐。这些季铵盐、并且尤其是卤化物盐或乙酸盐在其中来自该表面活性剂的痕量金属是所不希望的应用中是有用的。除了这些季铵盐的铵盐是有用的，但是发现是较小有效的。

[0040] 多于一种类型的盐的共混物也被本发明所考虑。在一个实施例中，将季铵乙酸盐或卤化物与少量的金属盐(如乙酸钠或氧化锌)结合，并且就热稳定性的改进和降低的着色而言观察到协同效应。

[0041] 在本发明中有用的盐的水平取决于残留含酸表面活性剂在该氟聚合物中的量。在该制造工艺过程中或之后已经被洗涤或者另外被处理且除水的氟聚合物将要求较少的盐，因为它们具有较低水平的残留酸基团。总体上所需要盐的水平基于氟聚合物固体是从1至30,000ppm、优选地从1至5,000ppm、优选3-1000ppm，并且对于具有低水平残留表面活性剂的已洗涤或已处理的样品最优选使用3-100ppm。在一个实施例中，发现100-420ppm的乙酸钠三水合物(60至250ppm无水的)是有效的。在另一个实施例中，1-100ppm的四烷基溴化铵被用于具有较低水平残留表面活性剂的已洗涤或已处理的氟聚合物上。对于其他盐，类似的化学计算当量的量是有用的(即，对于乙酸钙，20至970ppm的水平将是有用的)。

[0042] 将这些盐与该氟聚合物在聚合过程中或之后并且在升高的温度下的加工之前的任何点处结合。这包括但不限于，在聚合过程中或者一旦聚合已经完成将该盐添加至该反应器内；就在干燥(通过在本领域中已知的手段如喷雾干燥、或凝结并且干燥)之前将该盐添加至该聚合物溶液/悬浮液/乳液内；通过干燥与一直到并且包括制粒之间的任何点处将该盐(优选地作为水溶液喷雾)添加至该干燥的氟聚合物中；等，或者通过其任何组合。优选地该盐作为盐水溶液添加。一种优选的方法是就在干燥之前将该盐添加至该氟聚合物溶液/乳液/分散体中-或者作为单独的流当该氟聚合物进入该干燥器时同时地添加。如果该氟聚合物被洗涤，应该在洗涤之后并且在熔融加工之前发生该盐的添加。

[0043] 可以有利的的是洗涤该氟聚合物以去除一些残留引发剂、表面活性剂和其他杂质以提供更纯的最终产物。在一个实施例中，洗涤该氟聚合物分散体/溶液/乳胶液(任选地在它被凝结之后)，从而去除残留和杂质并且产生更高纯度的产物。在一个或多个洗涤步骤之后然后添加该盐。该氟聚合物的洗涤应将该残留表面活性剂的水平降低至低于500ppm、优选地低于300ppm、并且更优选地低于200ppm(基于聚合物固体的水平)。

[0044] 还可以有利的是在该盐的添加之前喷雾干燥该氟聚合物以去除附加残留的引发剂、表面活性剂和其他杂质。然后在制粒过程中通过或者将盐溶液直接喷雾至该氟聚合物粉末上或者通过将盐溶液直接地直接添加至该制粒挤出机中而添加该盐。

[0045] 本发明的氟聚合物组合物还可包含典型的添加剂，包括，但不限于，染料；着色剂；抗冲击改性剂；抗氧化剂；阻燃剂；紫外线稳定剂；流动助剂；导电性添加剂如金属、炭黑和碳纳米管；消泡剂；交联剂；蜡；溶剂；增塑剂；以及抗静电剂。还可以将提供增白的其他添加剂添加至该氟聚合物组合物中，其他添加剂包括，但不限于金属氧化物填充剂，如氧化锌；和磷酸盐稳定剂。

[0046] 本发明的氟聚合物组合物可以通过很多不同的方法(如挤出、注塑模制、纤维纺丝、挤出吹塑模制和吹塑薄膜)被熔融加工以形成聚合物结构。该氟聚合物组合物在这些方法中在升高的热曲线下抵抗变色。

[0047] 作为本发明的一部分还预期的是添加这些盐以形成氟聚合物组合物可以应用于氟聚合物涂层-尤其要求高温固化以提供保护防止变色的那些。

[0048] 本发明的氟聚合物组合物还可以用于在已知导致变色的其他环境中(如将该氟聚合物暴露于酸和氧化环境)阻止或延迟变色。

[0049] 本发明的热稳定的氟聚合物组合物尤其在要求高纯度、低总有机化合物(TOC)、低阴离子、低金属含量、和白色颜色的应用中是有用的。具有这些要求的应用包括半导体和电子工业，以及食品、饮用水和药物用途。

[0050] 如在实例中示出的,将本发明的盐添加至PVDF聚合物中产生具有非常好的耐热性的组合物,如示出的在热处理之后具有小于40、小于30、并且甚至小于20的白色度(如通过YI测量的)。

[0051] 实例

[0052] 实例1(对比)

[0053] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR 740 PVDF均聚物树脂与在表1中列出的添加剂的1%溶液在Brabender塑性计中在以下条件下共混:

[0054] 持续时间:10分钟

[0055] 样品量:60克粉末

[0056] 添加剂:添加剂与水的1%溶液。

[0057] 混合方法:称出样品并且将该添加剂添加至直接在PE袋中的KYNAR 740粉末中。充分混合。

[0058] 温度:205C

[0059] 旋转速度:45rpm

[0060] 样品制备:在混合之后从该brabender碗中移出熔融的聚合物,在400F、10,000psi下压制该样品持续1分钟,在RT压机中在10,000psi下冷压持续10分钟。

[0061] 使用Minolta CR-300色度计通过ASTM D1925测量YI值。

[0062] 来自这个实验的结果可以于表1中找到:

[0063] 表1

KYNAR树脂	添加剂	添加剂量(ppm)	观察结果	测量的YI
60g PVDF批号2008040	无	Na	深黄色	32
60g PVDF批号2008040	NaAc	100	白色	<10
60g PVDF批号2008040	NaAc	50	灰白色	15-17
60g PVDF批号2008040	CaAc	100	白色	<10
60g PVDF批号2008040	NaCl	100	白色	<10
60g PVDF批号2008040	NH4Ac	100	黄色	25-27
60g PVDF批号2008040	KAc	100	白色	<10
60g PVDF批号2008040	ZnAc	100	白色	<10

[0065] 在这个实验中示出了钠、锌、钾和钙都是有效的,从而表明很多金属阳离子可以是有用的。示出了有机NaAc(乙酸钠)以及NaCl(氯化钠)两者表明有机和无机添加剂两者可以是有用的。还示出了铵离子NH4对于颜色改进可以是有用的,但是没有改进至与用具有金属阳离子的添加剂所观察的相同水平。

[0066] 实例2(对比)

[0067] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR 740 PVDF均聚物树脂与不同水平的1%乙酸钙溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表2中找到。

[0068] 表2

[0069]

KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	观察结果	测量的YI
60g PVDF均聚物	无	0	深黄色	38
60g PVDF均聚物	CaAc	50	灰白色	24
60g PVDF均聚物	CaAc	100	白色	8
60g PVDF均聚物	CaAc	200	白色	14
60g PVDF均聚物	CaAc	300	灰白色	22
60g PVDF均聚物	CaAc	400	灰白色	28

[0070] 实例3(对比)

[0071] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR共聚物树脂与不同水平的1%乙酸钠溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表3中找到。

[0072] 表3

[0073]

KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	测量的YI
60g PVDF共聚物	无	0	-1
60g PVDF共聚物	NaAc	30	-17
60g PVDF共聚物	NaAc	50	-12
60g PVDF共聚物	NaAc	75	-12
60g PVDF共聚物	NaAc	100	-10
60g PVDF共聚物	NaAc	150	0

[0074] 实例4

[0075] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR 740 PVDF均聚物树脂与不同水平的1%四丁基氯化铵(TBAC)溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表4中找到。

[0076] 表4

[0077]

KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	测量的YI
60g PVDF均聚物	无	0	44
60g PVDF均聚物	TBAC	50	40
60g PVDF均聚物	TBAC	100	29
60g PVDF均聚物	TBAC	175	14
60g PVDF均聚物	TBAC	200	12
60g PVDF均聚物	TBAC	225	7
60g PVDF均聚物	TBAC	250	18
60g PVDF均聚物	TBAC	300	45

[0078] 实例5

[0079] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR共聚物树脂与不同水平的1%四丁基氯化铵(TBAC)溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表5中找到。

到。

[0080] 表5

[0081]	KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	测量的YI
	60g PVDF共聚物	无	0	2.69
	60g PVDF共聚物	TBAC	50	-2.99
	60g PVDF共聚物	TBAC	75	-8.49
	60g PVDF共聚物	TBAC	100	-11.5
	60g PVDF共聚物	TBAC	125	-15.53
	60g PVDF共聚物	TBAC	150	1.15

[0082] 实例6

[0083] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR 740 PVDF均聚物树脂与不同水平的1%四乙基氯化铵(TEAC)溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表6中找到。

[0084] 表6

[0085]	KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	测量的YI
	60g PVDF均聚物	无	0	37
	60g PVDF均聚物	TEAC	33	32
	60g PVDF均聚物	TEAC	67	20
	60g PVDF均聚物	TEAC	100	11
	60g PVDF均聚物	TEAC	117	15
	60g PVDF均聚物	TEAC	133	21
	60g PVDF均聚物	TEAC	167	51

[0086] 实例7

[0087] 将60克在ZONYL 1033D(具有六个完全氟化的烷基的全氟烷基磺酸,来自杜邦公司(DuPont))存在下聚合的KYNAR 740 PVDF均聚物树脂与不同水平的或者1%四丁基氟化铵(TEAC)或1%四丁基乙酸铵(TBAAC)溶液在Brabender塑性计中按照在实例1中描述的条件共混。来自这个实验的结果可以于表7中找到。

[0088] 表7

[0089]	KYNAR树脂	添加剂	添加剂量 (ppm)	观察结果	测量的YI
	60g PVDF均聚物	无	0	黄色	41
	60g PVDF均聚物	TBAF	50	橙色	>41
	60g PVDF均聚物	TBAF	100	橙色	>41
	60g PVDF均聚物	TBAF	150	橙色	>41
	60g PVDF均聚物	TBAF	200	橙色	>41
	60g PVDF均聚物	TBAAC	150	灰白色	30
	60g PVDF均聚物	TBAAC	200	灰白色	30
	60g PVDF均聚物	TBAAC	250	棕色	130