



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870542 B

(45)授权公告日 2017.06.20

(21)申请号 201380067039.9

卡洛斯·A·巴里奥斯

(22)申请日 2013.12.20

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104870542 A

代理人 张爽 郭国清

(43)申请公布日 2015.08.26

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08K 9/04(2006.01)

61/740,080 2012.12.20 US

C08L 27/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.19

C08K 7/22(2006.01)

C08J 3/12(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/076936 2013.12.20

C08F 14/18(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/100593 EN 2014.06.26

(56)对比文件

US 5194459 A,1993.03.16,

CN 102311530 A,2012.01.11,

CN 102421839 A,2012.04.18,

(73)专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

审查员 王丽娜

(72)发明人 斯蒂芬·E·阿莫斯

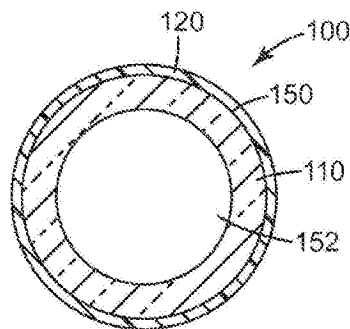
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

包含含氟聚合物的复合颗粒、其制备方法以及包括其的制品

(57)摘要

本发明提供了一种复合颗粒,其包括离散的中空陶瓷球状体和设置在所述离散的中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层。所述含氟聚合物为如下物质的均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;由式C(R)<sub>2</sub>=CF-Rf独立地表示的至少一个含氟烯烃,其中Rf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。还公开了制备复合颗粒、复合材料以及包含所述复合颗粒、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,其中陶瓷是指玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合,和设置在所述离散的中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层,

其中所述含氟聚合物为如下物质的均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷基乙烯基醚;由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 独立地表示的至少一种含氟烯烃,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。

2. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物为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;乙烯和四氟乙烯的共聚物;四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;或聚(偏二氟乙烯)。

3. 根据权利要求1所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物为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,其中所述含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物。

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基于所述复合颗粒的总重量计至少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基于所述复合颗粒的总重量计至多25重量%的含氟聚合物。

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基于所述复合颗粒的总重量计少于3重量%的含氟聚合物。

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,其包含分散于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、其制备方法以及包括其的制品

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求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,如玻璃泡(也通常称为“玻璃微泡”、“中空玻璃微球”、“中空玻璃珠”或“玻璃球囊”)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] 这种泡的一个应用为复合泡沫塑料。含有陶瓷泡(例如玻璃泡)的复合泡沫塑料部分由于其低的热导率而可在多种应用中用于隔热。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] 本公开提供了一种复合颗粒,其包括离散的中空陶瓷球状体,所述离散的中空陶瓷球状体在外表面上具有含氟聚合物层。在许多实施例中,含氟聚合物层为复合颗粒和包括复合颗粒的复合材料赋予更大的耐破裂性(例如当混合复合颗粒与基质材料时),赋予疏水性,并赋予对海水降解的抗性。这些性质使得复合颗粒特别可用于复合泡沫塑料中,例如用于湿隔离应用中。

[0006] 在一方面,本公开提供了一种复合颗粒,其包括离散的中空陶瓷球状体和与所述离散的中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层。所述含氟聚合物为如下物质的均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 独立地表示的至少一个含氟烯烃,其中 $R_f$ 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基, $R$ 为氢、氟或氯;或它们的组合。

[0007] 在另一方面,本公开提供了多个这种复合颗粒。

[0008] 在另一方面,本公开提供了一种复合材料,其包括分散于基质材料中的多个本文公开的复合颗粒。

[0009] 在另一方面,本公开提供了一种导管,其具有设置在其外表面上的本文公开的复合材料的层。

[0010] 在另一方面,本公开提供了一种制备复合颗粒的方法。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;以及从所述连续水相中分离所述复合颗粒。

[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。

[0012] 在本文中使用的以下定义。

[0013] 术语“含水”指包含至少5重量%的水。

[0014] 术语“陶瓷”指玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合。

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

[0016] 术语“微球”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分子。

[0019] 关于化合物的术语“非聚合的”是指所述化合物不是聚合物。

[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和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] 本发明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发明范围的不当限制。

## 附图说明

[0025] 结合附图,参考以下对本发明的多个实施例的详细说明,可更全面地理解本发明,其中:

[0026] 图1为根据本公开的复合颗粒的一个实施例的横截面图;

[0027] 图2为在100x的放大率下获取的实例4的离散的复合颗粒的照片;

[0028] 图3为根据本公开的复合材料的一个实施例的横截面图;并且

[0029] 图4为根据本公开的一个实施例的具有隔热层的管道的示意性透视图。

[0030] 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,还可以想到其他实施例。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他修改形式和实施例,这些修改形式和实施例也在本发明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

[0031] 现在参照图1,复合颗粒100包括离散的陶瓷球状体110和设置在离散的陶瓷球状体110上的含氟聚合物层120。离散的陶瓷球状体110具有围绕中空内部152的外壁150。

[0032] 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的尺寸中的一者,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,球状体具有在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微米的范围内的最大尺寸。中空陶瓷球状体的平均粒度可在例如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玻璃泡的直径和高度。为了本发明的目的,体积中值尺寸通过将中空陶瓷球状体分散于经脱气的去离子水中,经由激光衍射而测定。激光衍射颗粒尺寸分析仪可例如以商品名“SATURN DIGISIZER”得自麦克仪器公司(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)。

[0033] 在一些实施例中,本文公开的复合颗粒中的离散的中空陶瓷球状体为玻璃泡(例如最大尺寸为至多1mm的玻璃微泡)。多种玻璃为可用的(例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃)。可用于本文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),和国际专利申请公布WO 2012/033810 (Amos等人)。用于制备玻璃泡的技术通常包括加热磨碎的玻璃料(通常称为“进料”),其含有发泡剂(例如硫,或氧和硫的化合物)。

[0034] 尽管玻璃料和/或进料可具有能形成玻璃的任何组成,但通常以总重量计,玻璃料包含50至90%的SiO<sub>2</sub>、2至20%的碱金属氧化物、1至30%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.005至0.5%的硫(例如作为元素硫、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<sub>2</sub>外的四价金属氧化物(例如,TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>或ZrO<sub>2</sub>)、0至20%的三价金属氧化物(例如,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、0至10%的五价原子的氧化物(例如,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和0至5%的氟(作为氟化物),所述氟可充当助熔剂以促进玻璃组合物的熔化。附加成分在玻璃料组合物中是可用的并可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)。

[0035] 在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的玻璃泡具有包含比碱金属氧化物更多的碱土金属氧化物的玻璃组合物。在这些实施例中的一些当中,碱土金属氧化物对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基于玻璃泡的总重量计在2%至6%的范围内的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在一些实施例中,玻璃泡的玻璃组合物包含基于玻璃泡的总重量计至多5重量%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在一些实施例中,玻璃组合物基本上不含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。“基本上不含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。“基本上不含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”的玻璃组合物还包括不具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的玻璃组合物。在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的玻璃泡可具有如下化学组成:其中玻璃的至少90%,94%或甚至至少97%包含至少67%的SiO<sub>2</sub>(例如,70%至80%范围的SiO<sub>2</sub>)、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<sub>2</sub>O)、2%至6%范围的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及0.125%至1.5%范围的SO<sub>3</sub>。在一些实施例中,玻璃包含基于总的玻璃组合物计在30%至40%范围内的Si、在3%至8%范围内的Na、在5%至11%范围内的Ca、在0.5%至2%范围内的B,以及在40%至55%范围内的O。

[0036] 适于用作中空陶瓷球状体的市售材料的例子包括可作为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 GLASS BUBBLES”由明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, Saint Paul, Minnesota)销售的玻璃泡,和“3M GLASS BUBBLES”的HGS系列中的任一者;以商标名“Q-CEL HOLLOW SPHERES”(例如30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023和5028级)由波特工业公司(Potters Industries)销售的玻璃泡;以及以商品名“SIL-CELL”(如SIL 35/34、SIL-32、SIL-42和SIL-43级)由伊利诺伊州霍金斯的希尔布里克公司(Silbrico Corp., Hodgkins, IL)销售的中空玻璃颗粒。

[0037] 离散的中空陶瓷球状体也可由诸如 $\alpha$ -氧化铝、氧化锆和硅酸铝的陶瓷制得。在一些实施例中,离散的中空陶瓷微球为由从烧煤发电站收集的粉状燃料灰提取的硅铝酸盐微球(即空心微珠)。可用的空心微珠包括以商品名“EXTENDOSPHERES HOLLOW SPHERES”(例如SG、MG、CG、TG、HA、SLG、SL-150、300/600、350和FM-1级)由田纳西州查特努加的Sphere One公司(Sphere One, Inc., Chattanooga, TN)销售的那些。其他可用的中空陶瓷球状体包括作为N-200、N-200PC、N-400、N-600、N-800、N1000和N1200级的ZEEOSPHERES CERAMIC MICROSPHERES由路易斯安那州洛克波特的瓦伦丁化学公司(Valentine Chemicals of Lockport, Louisiana)销售的具有厚壁的二氧化硅-氧化铝陶瓷中空球。

[0038] 可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物可包括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。一种或多种主要单体的合适的候选的例子包括由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 独立地表示的含氟烯烃,其中 $R_f$ 为氟或具有1至8个碳原子,在一些实施例中1至3个碳原子的全氟烷基,且每个R独立地为氢、氟或氯。在一些实施例中,含氟聚合物为仅有由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 表示的含氟烯烃单体的共聚物。由该式表示的含氟烯烃的一些例子包括四氟乙烯(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)。用以制备含氟聚合物的合适的单体的另外的例子包括全氟乙烯醚(例如全氟烷基乙烯基醚(PAVE))和全氟烷氧基乙烯基醚(PAOVE)。全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚,和由式 $CR_2=CF-R_f$ 独立地表示的至少一种含氟烯烃的任意组合可用于本文公开的复合颗粒中的含氟聚合物中。

[0039] 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含氟聚合物的至多50摩尔%,在一些实施例中至多30摩尔%或至多10摩尔%存在于含氟聚合物中。合适的全氟化醚包括式 $CF_2=CFO-(CF_2)_m-(O(CF_2)_p)_n-OR_f^1$ (其中 $R_f^1$ 为全氟化的(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基基团,m为1至4,n为0至6,且p为1至2)或 $CF_2=CF(CF_2)_m-O-R_f^2$ (其中m为1至4,且 $R_f^2$ 为任选含有0原子的全氟化脂族基团)的那些。这些全氟烷氧基乙烯基醚的例子包括 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_3OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2(OCF_2)_4OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_3$ 。还可采用全氟烷基乙烯基醚(PAVE)和全氟烷氧基乙烯基醚(PAOVE)的混合物。可包含于含氟聚合物中的全氟烷氧基烯丙基醚的例子包括 $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 和 $CF_2=CFCF_2OCF_2OCF_3$ 。这些全氟化醚通常为液体,并在其与其他共聚单体共聚(例如添加气体含氟烯烃)之前用乳化剂预乳化。

[0040] 在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物为含氢非氟化单体(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含氟聚合物的至多25摩尔%,在一些实施例中至多10摩尔%或至多3摩尔%存在于含氟聚合物中。

[0041] 可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物的例子包括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/PMVE共聚物、TFE/ $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{F}_5)\text{CF}_2$ 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/ $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{F}_5)\text{CF}_2$ 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,和TFE/VDF/ $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{F}_5)_2\text{OCF}_3$ 共聚物。在一些实施例中,含氟聚合物为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;乙烯和四氟乙烯的共聚物;四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;或聚(偏二氟乙烯)。在一些实施例中,含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物或共聚物。在一些实施例中,含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物。在一些实施例中,含氟聚合物为偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。在一些实施例中,含氟聚合物为偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物。

[0042] 可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物通过上述单体中的任一者的聚合而制得。在一些实施例中,水性乳液聚合可在稳态条件下连续进行。在该实施例中,例如,在最佳压力和温度条件下将单体(例如包括上述那些中的任一者)、水、乳化剂、缓冲剂和催化剂的水性乳状液连续进料至搅拌反应器,同时连续移出所得乳状液或悬浮体。在一些实施例中,通过将前述成分供料进搅拌的反应器中并让它们在设定温度下反应指定时长,或者通过这些成分加入反应器中并将单体供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,通过在减压下蒸发从反应器流出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,或者留在悬浮体中以用于涂布中空陶瓷球状体。

[0043] 聚合反应通常在存在自由基引发剂体系(如过硫酸铵)的情况下进行。聚合反应还可包括其他组分,如链转移剂和络合剂。聚合通常在 $10^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 的范围内,或在 $30^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 的范围内温度下进行。聚合压力通常在 $0.3\text{MPa}$ 至 $30\text{MPa}$ 的范围内,在一些实施例中在 $2\text{MPa}$ 至 $20\text{MPa}$ 的范围内。

[0044] 当进行乳液聚合时,全氟化或部分氟化的乳化剂为可用的。通常,这些氟化乳化剂相对于聚合物以在约 $0.02$ 重量%至约 $3$ 重量%的范围内量存在。如通过动态光散射技术所测定,用氟化的乳化剂制得的聚合物颗粒通常具有在约 $10\text{nm}$ 至约 $300\text{nm}$ 范围内,在一些实施例中在约 $50\text{nm}$ 至约 $200\text{nm}$ 范围内的平均直径。

[0045] 合适的乳化剂的例子为具有式 $[\text{R}_f-\text{O}-\text{L}-\text{COO}^-]_i\text{X}^{i+}$ 的全氟化和部分氟化的乳化剂,其中L表示直链部分或完全氟化的亚烷基基团或脂族烃基, $\text{R}_f$ 表示直链部分或完全氟化的脂族基团或掺杂一个或多个氧原子的直链部分或完全氟化的脂族基团, $\text{X}^{i+}$ 表示具有化合价i的阳离子,且i为1、2或3。(参见例如Hinzter等人的美国专利申请公布2007/0015864、2007/0015865和2007/0142541和美国专利申请公布2006/0199898和2007/0117915(Funaki

等人)。另外的合适的乳化剂包括如Morgan等人的美国专利6,429,258中描述的氟化聚醚乳化剂,以及全氟化的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Morgan的美国专利4,621,116)。另外的合适的乳化剂包括如在以下中描述的含有全氟化或部分氟化的醚的乳化剂:Tsuda的美国专利公布No.2006/0223924;Nobuhiko等人,Tsuda的No.2007/0060699;Nobuhiko等人,Tsuda的No.2007/0142513;Nobuhiko等人,Morita的No.2006/0281946;Shigeru等人,具有6-20个碳原子的含氟烷基(例如全氟烷基)羧酸及其盐,如全氟辛酸铵(APFO)和全氟壬酸铵(参见例如Berry的美国专利2,559,752)也可为可用的。如果需要,乳化剂可从含氟聚合物胶乳中去除或再循环,如Obermeier等人的美国专利5,442,097、Felix等人的6,613,941、Hintzer等人的6,794,550、Burkard等人的6,706,193和Hintzer等人的7,018,541中所述。

[0046] 在一些实施例中,聚合过程可在无乳化剂(例如无氟化的乳化剂)的情况下进行。如通过动态光散射技术所测定,在无乳化剂的情况下制得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,且悬浮聚合通常产生尺寸至多数毫米的颗粒。

[0047] 在一些实施例中,水溶性引发剂可用于开始聚合过程。过硫酸盐(如过硫酸铵)通常单独使用或有时在存在还原剂(如亚硫酸氢盐或亚磺酸盐(在Grootaert的美国专利5,285,002和Grootaert的美国专利5,378,782中所公开)或羟基甲烷亚磺酸的钠盐(以商品名“RONGALIT”由新泽西州的BASF化学公司(BASF Chemical Company, New Jersey)销售))的情况下使用。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。为此原因,缓冲剂有时是可用的。缓冲剂包括磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐缓冲剂或任何其他酸或碱,如氨或碱金属氢氧化物。基于含水聚合反应介质计,引发剂和缓冲剂的浓度范围可在0.01重量%至5重量%的范围内变化。

[0048] 在一些实施例中,含氟聚合物胶乳可在不分离含氟聚合物的情况下使用,以制备本文公开的复合颗粒,如下文进一步详细所述。然而,在一些情况中,凝结、洗涤和干燥含氟聚合物胶乳为可用的。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的凝结的任何凝结剂,其可以例如为水溶性盐(如氯化钙、氯化镁、氯化铝或硝酸铝)、酸(如硝酸、盐酸或硫酸)或水溶性有机液体(如乙醇或丙酮)。以每100质量份的氟化弹性体胶乳计,待添加的凝结剂的量可在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。可选择地或另外地,可将氟化弹性体胶乳冻结以凝结。凝结的含氟聚合物可通过过滤收集,并用水洗涤。洗涤水可以为例如离子交换水、纯水或超纯水。洗涤水的量以质量计可为含氟聚合物的1至5倍,由此通过一次洗涤,可充分降低附接至含氟聚合物的乳化剂的量。

[0049] 含氟聚合物可为热塑性的或热固性的。在一些实施例中,含氟聚合物为未交联的,因此为热塑性塑料。热塑性含氟聚合物包括通常最终用作非交联的涂料的那些以及具有固化位点的那些(所述固化位点使其最终被交联)。另一热塑性含氟聚合物包括含氟弹性体胶料,其通常为未固化的无定形含氟聚合物。

[0050] 可用作本文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包含氯-、溴-或碘-固化位点。在一些实施例中,无定形含氟聚合物包含溴-或碘-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-固化位点。固化位点可为在含氟聚合物链的端部化学键合的碘基团、溴基团或氯基团。可固化含氟聚合物中元素碘、溴或氯的重量百



分比可在约0.2重量%至约2重量%的范围内,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引入无定形含氟聚合物中,碘链转移剂、溴链转移剂或氯链转移剂中的任一者可在聚合过程中使用。例如,合适的碘链转移剂包括具有3至12个碳原子和1或2个碘基团的全氟烷基或氯全氟烷基基团。碘代全氟化合物的例子包括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。合适的溴链转移剂包括具有3至12个碳原子和1或2个碘基团的全氟烷基或氯全氟烷基基团。

[0051] 也可通过在聚合反应中包括固化位点单体而将氯-、溴-和碘-固化位点单体引入可固化含氟聚合物中。固化位点单体的例子包括式 $CX_2=CX(Z)$ 的那些,其中每个X独立地为H或F,且Z为I、Br;或 $R_f-Z$ ,其中Z为I或Br,且 $R_f$ 为任选含有O原子的全氟化或部分全氟化的亚烷基基团。另外,可使用非氟化的溴取代或碘取代的烯烃,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 $CH_2=CHI$ 、 $CF_2=CHI$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CH_2=CHCH_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2I$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFCH_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFCF_2OCH_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CHBr$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CFCH_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCH_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFCH_2Cl$ ,或它们的混合物。

[0052] 可通过分批加料或连续进料而将具有固化位点的链转移剂和/或固化位点单体进料至反应器中。由于链转移剂和/或固化位点单体的进料量相比于单体进料相对较小,因此将小量的链转移剂和/或固化位点单体连续进料至反应器中是难以控制的。连续进料可通过碘链转移剂在一种或多种单体中的共混物而实现。可用于这种共混物的单体的例子包括六氟丙烯(HFP)和全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0053] 在其中可用于本文公开的复合颗粒中的含氟聚合物为可固化的一些实施例中,可固化的含氟聚合物为全卤化的,在一些实施例中为全氟化的,并且通常其互聚单元的至少50摩尔%(mol%)衍生自TFE和/或CTFE,任选包括HFP。可固化含氟聚合物的互聚单元的余量(10至50mol%)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,其可在一些实施例中含有约5mol%至约95mol%的衍生自TFE、CTFE和/或HFP的互聚单元,约5mol%至约90mol%的衍生自VDF、乙烯和/或丙烯的互聚单元,至多约40mol%的衍生自乙烯基醚的互聚单元,以及约0.1mol%至约5mol%,在一些实施例中约0.3mol%至约2mol%的合适的固化位点单体。

[0054] 使用本领域已知的技术调节例如引发剂的浓度和活性、反应性单体中的每一个的浓度、温度、任意链转移剂的浓度和溶剂可用于控制可用于本文公开的复合颗粒的中含氟聚合物的分子量。在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物具有在10,000克/摩尔至200,000克/摩尔范围内的重均分子量。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,或至多达190,000克/摩尔。在这些实施例中的一些中,含氟聚合物为可固化的含氟弹性体胶料。在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物具有在200,000克/摩尔至1,000,000克/摩尔范围内的重均分子量。在一些实施例中,根据ASTM D1646-06类型A,这种含氟聚合物可在100°C下具有0.1至100范围内的门尼粘度(ML 1

+10)。在一些实施例中,根据ASTM D1646-06类型A,可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物在100℃下具有0.1至20,0.1至10或0.1至5的门尼粘度(ML 1+10)。

[0055] 在一些实施例中,重均分子量为至少250,000、300,000、400,000或500,000克/摩尔至多达600,000、700,000、800,000、或至多达950,000克/摩尔。在这些实施例中的一些中,含氟聚合物最终可用作热塑性塑料,即未交联的。在一些实施例中,最终可用作热塑性塑料的含氟聚合物为至少部分结晶的。

[0056] 含氟聚合物通常具有分子量和组成的分布。重均分子量可以(例如)采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。

[0057] 根据本公开的复合颗粒可例如通过如下过程制得:所述过程包括将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所述球状体的至少一部分上。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的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)和任选的一种或多种表面活性剂。分散相包含含氟聚合物,例如如含氟聚合物的如上实施例中的任意者中所述。分散体可为例如上述含氟聚合物胶乳,可将中空陶瓷球状体和任选的有机溶剂、表面活性剂和另外的水添加至所述含氟聚合物胶乳中。

[0058] 在一些实施例中,有机溶剂可能能够使存在于分散相中的含氟聚合物溶胀或溶解,由此有利于在组合中空陶瓷球状体与分散体时形成含氟聚合物层。用于溶胀某些含氟聚合物的可用的溶剂的例子包括乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、丙酮和2-丁酮。添加的有机溶剂的量随着具体的含氟聚合物和浓度而变化,但可以以至多5%的量(基于分散体的重量计)添加。在一些实施例中,有机溶剂以基于分散体的总重量计0.25至5%,0.25至2.5%或0.5至2%范围内的量存在。

[0059] 在一些实施例中,分散体含有表面活性剂。表面活性剂通常为非离子表面活性剂,并可为氟化或烃类表面活性剂。可用的氟化的表面活性剂包括例如可以以商品名“FC-4430”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minn.)和以商品名“ZONYL”(例如“ZONYL FSO”)得自特拉华州威明顿的E. I. 杜邦公司(E. I. duPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.)的那些。添加的表面活性剂的量随着具体的含氟聚合物和浓度而变化,但可以以至多5%的量(基于分散体的重量计)添加。在一些实施例中,表面活性剂以基于分散体的总重量计0.25至5%,0.25至2.5%或0.5至2%范围内的量存在。

[0060] 各种量的水可用于分散体中,以用于制备根据本公开的复合颗粒。如果不首先分离含氟聚合物的情况下使用上述含氟聚合物胶乳用于处理中空陶瓷球状体,则可将另外的水添加至分散体中,但并不要求如此。在一些实施例中,分散体包含基于分散体的总重量计15至85%的水。在一些实施例中,分散体包含基于分散体的总重量计在50至85%或65至80%的范围内的水。在一些实施例中,可用的是使分散体中的水量达到最小。这可用于促进复合颗粒的干燥和/或在干燥过程中防止附聚。在一些实施例中,分散体包含基于分散体的总重量计在15至40%,15至35%,或20至30%的范围内的水。

[0061] 一旦混合(通常在搅拌下),含氟聚合物层在数秒至数分钟或数小时的时间内在中空陶瓷球状体上形成,尽管更长的时间也可用。化学组分的量取决于例如中空陶瓷球状体的总表面积、浓度和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。

[0062] 含氟聚合物可以以产生设置在中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层而不使中空陶瓷球状体聚集的任意量使用。在一些实施例中,复合颗粒包含基于复合颗粒的总重量计至少75重量%的陶瓷(包括如上实施例中的任一者中描述的陶瓷中的任一者)。在这些实施例中的一些中,复合颗粒包含基于复合颗粒的总重量计至少85、90、95、97或98重量%。在一些实施例中,复合颗粒包含基于复合颗粒的总重量计至多30重量%的含氟聚合物而无复合颗粒的聚集。然而,在一些实施例中,复合颗粒包含基于复合颗粒的总重量计至多25、20、15、10、5、小于5、小于3、2.99、2.5或2.25重量%的含氟聚合物。出乎意料地,基于复合颗粒总重量计,包含小于3(例如至多2.99、2.5或2.25重量%)的含氟聚合物的复合颗粒具有与具有高得多的量的含氟聚合物(例如10或25重量%)的复合颗粒类似的对由海水导致的降解的抗性,如以下实例2、3和4所示。

[0063] 根据本公开和/或根据所述方法制得的多个复合颗粒的实例的照片显示于图2中。根据照片,明显的是复合颗粒为离散的颗粒。即,它们是在聚合物基质中的未结合在一起的离散的经涂布的颗粒。

[0064] 在一些实施例中,可用于本文公开的复合颗粒的含氟聚合物为热固性塑料。在这些实施例中,含氟聚合物通常作为可固化热塑性塑料(其可为如上所述的含氟弹性体胶料)涂布,并在涂布中空陶瓷球状体之后固化(例如通过在有效固化组合物的温度下加热)。可固化含氟聚合物(包括如上实施例中任一者中描述的那些)可包括于包含过氧化物、多元醇或多胺交联体系的组合物中。在一些实施例中,可固化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为酰基过氧化物。相比于烷基过氧化物,酰基过氧化物往往在更低的温度下分解,并允许更低温度的固化。在这些实施例中的一些中,过氧化物为二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸盐、二(2-苯氧基乙基)过氧二碳酸盐、二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物、过氧化双月桂酰、过氧化癸酰、1,1,3,3-四甲基乙基丁基过氧-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧化二琥珀酸、叔己基过氧-2-乙基己酸酯、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯或叔丁基过氧异丙基碳酸酯。在一些实施例中,过氧化物为二酰基过氧化物。在这些实施例中的一些中,过氧化物为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)过氧化物或二(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物)。过氧化物以有效固化组合物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%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%范围内的量存在于组合物中。

[0065] 在过氧化物固化的含氟聚合物组合物中,通常希望包含交联剂。交联剂可用于例如提供最终经固化的组合物中提高的机械强度。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性质选择常规的交联剂。可用的交联剂的例子包括异氰脲酸三(甲基)烯丙酯(TMAIC)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、氰脲酸三(甲基)烯丙酯、聚异氰脲酸三烯丙酯(聚-TAIC)、苯二甲基-双(异氰脲酸二烯丙酯)(XBD)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(二烯丙基胺)-s-三嗪、亚磷酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯,和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{\text{F1}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,其中 $\text{R}_{\text{F1}}$ 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%范围内的量存在。

[0066] 在一些实施例中,可固化含氟聚合物组合物包含与铵盐、磷盐或亚胺盐结合的多元醇,以及二价金属(如镁、钙或锌)的氢氧化物或氧化物。可用的多元醇的例子包括双酚AF、双酚A、双酚S、二羟基二苯甲酮、对苯二酚、2,4,6-三巯基-S-三嗪、4,4'-硫代二苯酚,以及这些中的任一者的金属盐。在一些实施例中,可固化含氟聚合物组合物包含与二价金属(如镁、钙或锌)的氧化物结合的多胺。可用的多胺的例子包括六亚甲基二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷,和N,N'-二亚肉桂基-1,6-六亚甲基二胺。这些的氨基甲酸酯前体也可为可用的。

[0067] 含氟聚合物层可含有任选的添加剂,例如增塑剂、芳香剂、着色剂、荧光增白剂、抗氧化剂和紫外光稳定剂。有利地,根据本公开的复合颗粒不趋于附聚,并且在处理时多个复合颗粒通常自由流动,虽然并不要求如此。如以下实例所证明,由如下物质制成的含氟聚合物层对于暴露于海水极具抗性,这在复合颗粒用于深水隔热的复合泡沫塑料中时是有利的:全氟烷基乙烯基醚的均聚物或共聚物、全氟烷氧基乙烯基醚、由式 $CR_2=CF-R_f$ 独立地表示的至少一种含氟烯烃,其中 $R_f$ 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,且R为氢、氟或氯;或它们的组合。这种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至聚合物主链的酯基团的那些,如氟化丙烯酸类聚合物)是可能的。

[0068] 中空陶瓷球状体的“平均真密度”为通过球状体的样品的质量除以该质量的球状体的如通过气体比重瓶测得的真体积而获得的商。“真体积”为球状体的聚集体总体积,而不是整体体积。可用于本文公开的复合颗粒中的中空陶瓷球状体的平均真密度通常为至少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的平均真密度。“约0.6g/cc”意指 $0.6g/cc \pm 5\%$ 。在这些实施例的一些中,球状体的平均真密度为至多0.55g/cc或0.50g/cc。例如,本文公开的中空陶瓷球状体的平均真密度可在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”得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”得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)。平均真密度的测量精度通常可为0.001g/cc。因此,如上提供的密度值中的每一个可 $\pm 5\%$ 。有利地,根据本公开的复合颗粒的平均真密度在复合颗粒的芯部处的中空陶瓷球状体的平均真密度的10、5或2.5%以内。复合颗粒的平均真密度可与如上实施例中的任一者中的中空陶瓷球状体的平均真密度相同。或者对于中空陶瓷球状体如上提供的平均真密度的值中的任一者可比本文公开的复合颗粒大至多2.5、5或10%。

[0069] 有利地,可制得根据本公开和/或根据上述方法制得的复合颗粒而无中空陶瓷球状体的显著破裂。这例如通过在显微镜下检查复合颗粒而得以视觉证明。其也通过复合颗粒的平均真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的差异而得以证明。

[0070] 根据本公开的复合颗粒的尺寸可不显著不同于上述中空陶瓷球状体的尺寸。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%以内。复合颗粒的平均粒度可为对于中空陶瓷球状体如上描述的那些中的任一者,或者可在这些值中的任一者的5、2.5或1%以内。中空陶瓷球状体上的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含氟聚合物的量而变化。在一些实施例中,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,含氟聚合物层具有至多400nm、350nm、300nm或200nm的厚度。例如,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。

[0071] 在一些实施例(包括复合颗粒的上述实施例中的任一者)中,含氟聚合物层设置在中空陶瓷球状体上,并充分覆盖球状体,使得球状体被限制于含氟聚合物层内。这可理解为意指含氟聚合物层充分围绕球状体,使得如果含氟聚合物层和球状体能够被独立地移动,则球状体由于机械截留而无法与含氟聚合物层分离。在这些实施例中的一些中,含氟聚合物层完全封装球状体。在这些实施例中的其他中,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而限制球状体。在这些实施例中的另一个中,含氟聚合物层可覆盖大于球状体的半球部分,由此限制球状体。在这些实施例中的另一个中,含氟聚合物层为基本上均匀和完整的(即含氟聚合物层在球状体的表面上形成具有基本上均匀厚度的基本上完整的层)。在包含于小于球状体的半球的面积内由含氟聚合物层覆盖不限制球状体。同样地,由小的不相连的部分组成的含氟聚合物层覆盖球状体的整个表面不限制球状体。

[0072] 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。一种示例性复合材料显示于图3中,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中所示的复合颗粒100)。

[0073] 复合材料可易于例如通过如下方式而制得:使用适当的混合方法(例如,熔融混合、挤出、搅拌或捏合)将复合颗粒和基质材料混合,通常直到所述复合颗粒至少基本上均匀地分散于粘结剂材料中。为了减少破裂,通常将玻璃泡添加至熔融热塑性塑料(例如在挤出机的下游区处),而不使其与聚合物丸粒(即未熔融)混合,并进料至挤出机的喉部。如果直接与聚合物丸粒混合并进料至挤出机的喉部,则相比于不具有含氟聚合物外涂层的对应的玻璃微泡,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显示出改进的耐久性(即更少破裂)。

[0074] 复合颗粒和基质材料可以以任何比例组合,所述比例通常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布的球状颗粒(例如,玻璃微泡或中空陶瓷微球)的应用中。

[0075] 根据本公开的复合颗粒可用于例如在油气水下钻探操作中用以获得隔热性质的复合泡沫塑料中。将高载量的玻璃泡(40体积%-60体积%)添加至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。存在泡沫必须满足的许多性能参数,包括20-30年的水下寿命。随着时间推移,复合泡沫塑料可具有海水入侵,海水可降低玻璃泡和泡沫的预期寿命。如以下实例所示,相比于不具有含氟聚合物涂层的对比中空陶瓷球状体,根据本公开的复合颗粒具有显著更好的对海水的抗性。而且,用于复合泡沫塑料中的合适的中空陶瓷球状体需要能经受住制造过程(例如无破裂)、实地的严苛处理条件,以及在深水中施加至隔热区域上

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), 90%残存的等静压抗破坏强度。相比于未经涂布的对应的中空陶瓷球状体, 根据本公开的复合颗粒可具有更高的等静压抗破坏强度。

[0076] 通常, 基质材料为基本上有机的, 但无机基质材料也可用于一些实施例中。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) 的例子包括聚烯烃 (例如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯)、聚苯乙烯和高冲击聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯 (例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚己内酯)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、经增塑的聚氯乙烯、纤维素热塑性塑料 (例如乙酸纤维素), 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)。硅橡胶也可为可用的。热固性基质材料可任选地与合适的一种或多种固化性化合物 (例如如本领域技术人员已知的) 组合使用。

[0077] 在一些实施例中, 基质材料不是含氟聚合物。这可意味着基质材料为在其主链上和/或侧基中不具有氟原子的聚合物。

[0078] 基质材料可含有一种或多种另外的组分, 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。

[0079] 本公开提供了一种导管, 其具有设置在其外表面上的上述复合材料的层。现在参照图4, 在所示的实施例中, 导管为包括管状金属构件1110的管道1100, 所述管状金属构件1110具有设置在其外表面1115上的复合泡沫塑料1120。复合泡沫塑料1120包含根据本公开的复合材料, 所述复合材料包含本文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, 根据本公开的隔热管道或导管潜入水中达至少100米、500米、1000米、1500米、2000米、2500米或至少3000米的深度。

[0080] 可用于提供根据本公开的管道的复合泡沫塑料制造过程的一些示例性例子包括批量加工、浇铸固化、计量混合、反应注模、连续固体分散体混合、压缩成型、隔热件的机械成形块、用于热固性配方的离心行星式混合, 和用于热塑性配方的配混挤出和注塑成型。

[0081] 根据本公开的隔热制品 (例如导管或管道) 可例如通过如下方式制得: 首先混合本文公开的复合颗粒和用于可固化热固性组合物的预混物 (例如, 对于聚氨酯, 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, 异氰酸酯交联剂) 混合, 并立即分配至一定长度的管道上 (例如通过泵送至围绕一定长度的导管的模具腔体中), 以制备具有基本上由根据本公开的复合材料覆盖的表面的导管。如果基质材料为热塑性塑料 (例如聚丙烯), 则根据本公开的隔热制品 (例如导管或管道) 可例如通过如下方式制得: 将本文公开的复合颗粒分散于热塑性塑料中, 并在侧向挤出或十字头挤出过程中将混合物涂布于管道上。

[0082] 在一些实施例中, 根据本公开的导管为柔性管道, 所述柔性管道通常包括至少螺旋增强层 (例如碳钢包层) 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在柔性管道中位于包层线材与聚合物外部护套之间。聚合物层可作为挤出的层或带材提供于柔性管道中。可由根据本公开的复合材料至少部分覆盖的制品的其他例子包括可用于例如水下环境 (例如, 潜入海洋中) 中的生产树、歧管和跳线。

[0083] 通常,根据本公开的复合颗粒上的含氟聚合物层不改变本文公开的复合材料的热导率。在一些实施例中,包含本文公开的复合颗粒的根据本公开的复合材料的热导率在对比复合材料的热导率的10、5、3、2或1%以内,其中所述对比复合材料与本文公开的复合材料相同,不同的是在对比复合材料中的中空陶瓷球状体未涂布含氟聚合物(或任意聚合物)。含有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得(例如通过根据ASTM标准C518-98的热流测量)。

[0084] 本公开的一些实施例

[0085] 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:

[0086] 离散的中空陶瓷球状体,和

[0087] 设置在所述离散的中空陶瓷球状体上的含氟聚合物层,

[0088] 其中所述含氟聚合物为如下物质的均聚物或共聚物:全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚;由式 $C(R)_2=CF-R_f$ 独立地表示的至少一种含氟烯烃,其中 $R_f$ 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,且 $R$ 为氢、氟或氯;或它们的组合。

[0089] 在实施例2中,本公开提供了一种根据实施例1的复合颗粒,其中所述含氟聚合物为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;乙烯和四氟乙烯的共聚物;四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;或聚(偏二氟乙烯)。

[0090] 在实施例3中,本公开提供了根据实施例1所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物为偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,或偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物。

[0091] 在实施例4中,本公开提供了根据实施例1、2或3中任一项所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物不是四氟乙烯的均聚物。

[0092] 在实施例5中,本公开提供了根据实施例1至4中任一项所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物不是四氟乙烯的共聚物。

[0093] 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,其中所述含氟聚合物为热塑性塑料。

[0094] 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,其中所述含氟聚合物为至少部分结晶的。

[0095] 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,其中所述含氟聚合物为热固性塑料。

[0096] 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,其中所述含氟聚合物为无定形的。

[0097] 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基于复合颗粒的总重量计至少75重量%的陶瓷。

[0098] 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基于复合颗粒的总重量计至少97.5重量%的陶瓷。

[0099] 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基于复合颗粒的总重量计至多25重量%的含氟聚合物。

[0100] 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

含基于复合颗粒的总重量计少于3重量%的含氟聚合物。

[0101] 在实施例14中,本公开提供了根据实施例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。

[0102] 在实施例15中,本公开提供了根据实施例1至14中任一项所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物层具有至多300纳米的厚度。

[0103] 在实施例16中,本公开提供了根据实施例1至15中任一项所述的复合颗粒,其中所述含氟聚合物层完全封装所述离散的中空陶瓷球状体。

[0104] 在实施例17中,本公开提供了根据实施例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。

[0105] 在实施例18中,本公开提供了根据实施例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密度的5%以内。

[0106] 在实施例19中,本公开提供了多个根据实施例1至17中任一项所述的复合颗粒。

[0107] 在实施例20中,本公开提供了多个根据实施例19所述的复合颗粒,其中所述多个颗粒自由流动。

[0108] 在实施例21中,本公开提供了包含分散于基质材料中的多个根据实施例19或20所述的复合颗粒的复合材料。

[0109] 在实施例22中,本公开提供了根据实施例21所述的复合材料,其中所述基质材料不包含氟化聚合物。

[0110] 在实施例23中,本公开提供了根据实施例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、硅橡胶、聚苯乙烯、环氧树脂或酚醛树脂中的至少一者。

[0111] 在实施例24中,本公开提供了根据实施例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。

[0112] 在实施例25中,本公开提供了一种导管,其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。

[0113] 在实施例26中,本公开提供了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:

[0114] 提供包含连续水相和分散相的分散体,所述分散相包含含氟聚合物;

[0115] 将所述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,其中所述复合颗粒中的每一个包含离散的中空陶瓷球状体;和

[0116] 使所述复合颗粒与所述连续水相分离。

[0117] 在实施例27中,本公开提供了根据实施例26所述的方法,其中所述分散体还包含表面活性剂。

[0118] 在实施例28中,本公开提供了根据实施例27所述的方法,其中所述表面活性剂为氟化表面活性剂。

[0119] 在实施例29中,本公开提供了根据实施例26至28中任一项所述的方法,其中所述分散体包含基于分散体的总重量计在15%至40%范围内的水。

[0120] 在实施例30中,本公开提供了根据实施例26至28中任一项所述的方法,其中所述



分散体包含基于分散体的总重量计在55%至85%范围内的水。

[0121] 在实施例31中,本公开提供了根据实施例26至30中任一项所述的方法,其还包括干燥所述多个复合颗粒。

[0122] 在实施例32中,本公开提供了根据实施例31所述的方法,其中在干燥所述多个复合颗粒之后,所述多个复合颗粒为自由流动的。

[0123] 在实施例33中,本公开提供了根据实施例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。

[0124] 在实施例34中,本公开提供了根据实施例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。

[0125] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的目的和优点,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发明进行不当限定。

[0126] 实例

[0127] 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

[0128] 材料:

[0129]

材料	来源
玻璃泡 1	以商品名“3M XLD6000 GLASS BUBBLES”获自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St.Paul, Minnesota)的中空玻璃微球,其具有 0.30g/cc 的真密度,18 微米的平均直径和 6,000psi(41MPa, 90 体积%残存)的等静压压碎强度
玻璃泡 2	以商品名“3M iM30K GLASS BUBBLES”获自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, Minnesota)的中空玻璃微球,其具有 0.60g/cc 的真密度,18 微米的平均直径和 28,000psi(190MPa, 90 体积%残存)的等静压压碎强度
含氟弹性体	如在“含氟弹性体的制备”中所述制得的含有 66% F 的固体含量为 31 重量%的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物胶乳(门尼粘度为 67)。固体弹性体的密度为 1.81g/cc。
氟塑料	以商品名“THV 340Z”获自 3M 公司的固体含量为 50 重量%的四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯三元共聚物胶乳。
含氟表面反应性	以商品名“FC-4430”获自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M,

[0130]

剂	St.Paul, Minnesota)的含氟表面活性剂
聚丙烯均聚物	以商品名“PRO-FAX 6523”获自荷兰鹿特丹的利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries, Rotterdam, The Netherlands)的聚丙烯均聚物
SA 合成海水	CAS # 8363-1, ASTM D1141, 可购自德克萨斯州阿灵顿的里卡化学公司(Ricca Chemical Company, Arlington, TX)
去离子水	具有 18.2 兆欧姆.cm 的电阻率的去离子水
NMP	N-甲基吡咯烷酮 (ACS 级, 99+ %), 获自马萨诸塞沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

[0131] 测试方法[0132] 烧尽测试:

[0133] 为了确定在挤出之后配混至聚丙烯树脂中的玻璃泡的量和在挤出过程中由于泡破裂而导致的体积损失或由于海水测试而导致的损坏,将配混的丸粒或经涂布的泡暴露于 Nabertherm 烘箱 (德国不来梅 (Bremen, Germany)) 中的高温,以使聚丙烯树脂挥发。设定烘箱具有温度梯度曲线以在 5 小时内从 200°C 运行至 550°C。在温度达到 550°C 之后,其保持恒定达 12 小时。在燃烧过程前后,由聚合物配混物的已知量计算无机物 (即玻璃泡) 的量。

[0134] 玻璃泡的百分比 = (在燃烧之后残余无机物的质量 / 在燃烧之前配混材料的质量) × 100。

[0135] 由于泡破裂而导致的体积损失的评价:

[0136] 为了确定由于泡破裂而导致的体积损失的量,使用氦气比重瓶 (来自乔治亚州诺克斯的微粒学仪器公司 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA) 的 “ACCUPCY 1330”) 计算在烧尽之后残余材料 (其为玻璃泡) 的密度。使用如下公式,使用玻璃泡的初始密度和固体玻璃的密度 (2.54g/cc) 计算百分比体积损失:

[0137] 水吸附/疏水性测试

[0138] 水吸附/疏水性测试在 Rame-Hart 接触角侧角仪 (290 自动型) 中进行。通过如下方式制备样品:将 3M Scotch® 持久双面胶带的 1 英寸 (2.5cm) 长片的一面粘附至平板载玻片 (VWR Micro Slides), 并使用画笔用 0.5g 玻璃泡广泛地覆盖暴露面。通过氮气鼓风去除过量材料。将体积为 3 微升的去离子水滴置于泡的膜的顶部,每三秒测量水滴的切线与表面之间的角度。表 3 显示了对于比较例 A 和实例 2-5,在水吸附/疏水性测试过程中水接触角的三次测量的平均。单独测量的标准偏差为 ±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,在持续搅拌的同时,在氮气下在 500psi 和 60°C 下 (除非在表 2 中另外指出) 在 500mL 加压不锈钢弹 (可购自德克萨斯州休斯顿的 OFI 测试设备公司 (OFI Testing Equipment Inc., Houston, TX)) 中测试在合成海中的 40vol% 的玻璃泡。以此方式测试所述玻璃泡,以模拟数个真实条件-用以模拟海洋深度的高压,用以模拟通过管道的热油流动的高温,和用于水下环境的海水。每周获取样品,并通过比重计测

试分析比重(在“由于泡破裂而导致的体积损失的评价”中描述)。如果玻璃泡受损,则它们往往具有裂纹,缺陷在表面处形成,从而最终导致泡破裂。破裂的泡不维持它们的低密度,并恢复至熔融玻璃的比重 $2.54\text{g/cc}$ 。样品在鼓风烘箱中在 $105^\circ\text{C}$ 下干燥70分钟,测量密度以确定是否存在由密度增加所表示的显著泡破裂。表1显示了配方,表2显示了在所述模拟水下老化过程中,逐周的相比于未经涂布的对照物的经涂布的玻璃泡的密度。在12周的过程中,未经涂布的泡密度由 $0.32\text{g/cc}$ 增加至 $0.72\text{g/cc}$ 。由来自胶乳的偏二氟乙烯/六氟丙烯(VF2/HFP)共聚物涂布的相同的泡显示出显著的改进(更小的比重改变)。

#### [0141] 通过挤出而导致的玻璃泡破裂

[0142] 将泡添加至配备7个加热区的24mm L/D 28 ThermoElectron(马萨诸塞州沃尔瑟姆(Waltham,MA))共旋转双螺杆挤出机(“PRISM TSE24MC”)中的聚丙烯均聚物中。聚丙烯均聚物经由树脂进料器饥饿进料至区1中,并通过一组捏合块,以确保在玻璃泡以15重量%的载量在区4中在下游侧向进料之前聚丙烯均聚物的完全熔化。在玻璃泡侧向进料时以及下游加工的剩余部分中,使用高通道深度传送元件(OD/ID:1.75)。区1为水冷。区2设定至 $175^\circ\text{C}$ ,剩余区设定至 $220^\circ\text{C}$ 。挤出机的RPM设定至150rpm。如在“由于泡破裂所导致的体积损失的评价”中所述而测定泡破裂。

#### [0143] 含氟弹性体胶料胶乳的制备

[0144] 向不锈钢高压釜中添加51升水、103克的作为缓冲剂的磷酸钾、25.7克的丙二酸二乙酯(DEM)、78.8克的过硫酸铵(APS),和另外1000克的作为冲洗液的水。反应器温度加热至并保持在 $73.8^\circ\text{C}$ 下。搅拌恒定在450rpm下。在一系列三次氮气吹扫和抽空之后,使用440克的六氟丙烯(HFP)破坏最终真空。然后以HFP/VDF=0.651的比例添加偏二氟乙烯(VDF)和HFP,直至达到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的比例进料至反应器。以此方式,保持恒定压力直至将14,872克VDF添加至反应器。在聚合结束时,排除剩余的单体,冷却反应器,回收胶乳。

#### [0145] 比较例A

[0146] 商业提供的“玻璃泡1”在无任何进一步的处理下进行测试。

#### [0147] 比较例B

[0148] 制备包含中空玻璃微球芯和表面活性剂层并且无含氟聚合物层的复合颗粒。在添加100.0g的“玻璃泡1”之前,以去离子水(300.0克(g))、5.0g的NMP和0.05g的含氟表面活性剂的顺序混合它们。使用如下三个连续间隔,在室温( $70^\circ\text{F}$  ( $21^\circ\text{C}$ ))下使用SPEEDMIXER DAC 400FVZ混合器(可得自南卡罗来纳州兰德勒姆的Flacktek公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina)剪切混合物达总共3分钟(min):1000RPM下0.5min、2500RPM下2min和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 $110^\circ\text{C}$ 下干燥至少3小时。滚动所得材料以使复合颗粒松散。混合物的组成显示于表1中。

#### [0149] 实例1

[0150] 制备包含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的复合颗粒。在添加100.0g“玻璃泡1”之前,以去离子水(300.0克(g))、5.0g NMP、0.5g含氟表面活性剂和138.3含氟弹性体的顺序混合它们。混合物如同比较例B中那样剪切混合,缓慢滚动,过滤,干燥和滚动。水分散体的组成、复合颗粒上的经干燥的含氟弹性体的平均重量%和计算

含氟聚合物厚度显示于表1中。在泡上的含氟弹性体的量表示为基于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在表面上。该假设由如下观察加强:在该实例中和所有其他实例中,在过滤时,分散体由乳状变成透明。同样地,在玻璃泡上的计算含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附于泡上。

#### [0151] 实例2

[0152] 实例2如同实例1那样完成,但使用如表1所示的不同量的原料和具有如下不同混合间隔的不同混合器(SPEEDMIXER DAC 3000混合器,可得自南卡罗来纳州兰德勒姆的Flacktek公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina)):在200RPM下0.5min,在1000RPM下2min和在200RPM下0.5min。在泡上的含氟弹性体胶料的量表示为基于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在表面上。同样地,在玻璃泡上的计算含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附于泡上。

#### [0153] 实例3-5

[0154] 实例3-5如实例1那样完成,但使用如表1所示的不同量的原料,并在212°F (100°C)下使用不同的混合器(PAPENMAIER 9升“TGHK-10”混合器,可得自德国瓦堡劳迪吉公司(Lodige, Warburg, Germany))达总共2小时或直至水冷凝物在混合器封盖的内表面上不明显。另外,在实例3-5中,玻璃泡在其他成分之前预装载至混合器中。然后在110°C下在对流烘箱中干燥颗粒达至少1小时。滚动所得材料以使复合颗粒松散。在泡上的含氟弹性体的量表示为基于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在表面上。同样地,在玻璃泡上的计算含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附于泡上。使用联接至Hitachi TM3000 TableTop扫描电镜中的Bruker Quantax 70 EDS在经官能化的玻璃泡的表面处定量确定氟。使用直径为8微米的圆形区域的单独的泡的点分析得到在所有样品中至少3原子%的氟元素含量。

[0155] 如图2所示,在100X的放大率下使用Nikon Eclipse ME600显微镜拍照来自实例4的离散的球状复合颗粒。

#### [0156] 实例6

[0157] 制备包含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的复合颗粒。在添加350.0g的GB之前,以DI水(1050.0克(g))、17.5g NMP、0.54g含氟表面活性剂和385.0含氟弹性体胶料的顺序混合它们。使用SPEEDMIXER DAC 3000混合器(可得自南卡罗来纳州兰德隆的Flacktek公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina))在室温(70°F (21°C))下使用三个连续间隔将组合物剪切混合总共3分钟(min):200RPM下0.5min、1000RPM下2min和200RPM下0.5min。然后在过滤前将混合物缓慢滚动(小于10RPM)达至少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°C下干燥至少3小时。滚动所得材料以使复合颗粒松散。混合物的组合物以及复合颗粒上的最终(即,在干燥步骤后)含氟弹性体的平均浓度显示于如下表1中。最终含氟弹性体的浓度表示为基于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在表面上。同样地,在玻璃泡上的计算含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附于泡上。

#### [0158] 实例7-8

[0159] 制备包含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的复合颗粒。在添加50.0g“玻璃泡1”之前,以去离子水(150.0克(g))、2.5g NMP、0.25g含氟表面活性

剂,和30.0g氟塑料(实例7)或15.0g氟塑料(实例8)的顺序混合它们。组合物如同比较例B中那样剪切混合,缓慢滚动,过滤,干燥和滚动。水分散体的组成、复合颗粒上的经干燥的氟塑料的平均重量%和计算含氟聚合物厚度显示于表1中。在泡上的氟塑料的量表示为基于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在表面上。该假设由如下观察加强:在该实例中和所有其他实例中,在过滤时,分散体由乳状变成透明。同样地,在玻璃泡上的计算含氟聚合物厚度(表1)假设所有可用聚合物吸附于泡上。

[0160] 表1

[0161]

实例	混合物组分, 克 (g)						预期在干燥玻璃泡上的含氟聚合物重量% (**计算的厚度 nm)	(分散体中的总水重量%。添加的水+来自聚合物乳状液的水)
	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
7	1	150	2.5	0.25	30.0	50	23.1 (166)	71
8	1	150	2.5	0.25	15.0	50	13.0 (83)	72
比较例 B	1	300	5.00	0.05	无	100	0 (0)	74

[0162] \*\*用于计算:XLD6000(平均直径=20微米,真密度=0.3),IM30K(平均直径=18微米,真密度=0.6),含氟聚合物密度=1.81g/cc,

[0163] 表2 模拟海水腐蚀(按周以g/cc计的密度)

[0164]

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

[0165] 表3 水吸附/疏水性(以度计的水接触角)

[0166]

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

[0167] 相对于比较例A,通过“通过挤出而导致的玻璃泡破裂”测试实例1,结果是实例1具有26%vol%泡破裂,而比较例A具有37vol%破裂。

[0168] 本文所提及的所有专利和出版物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。在不脱离本发明的范围 and 精神的条件下,本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和更改,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

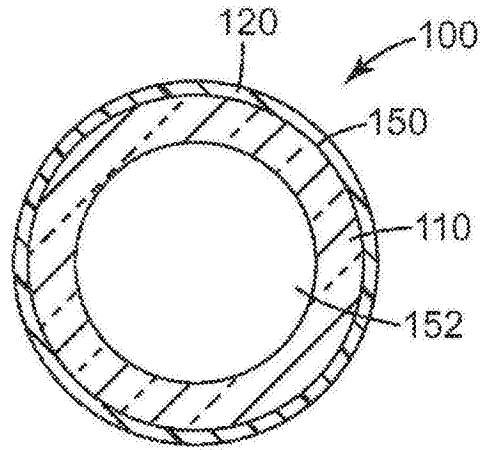


图1

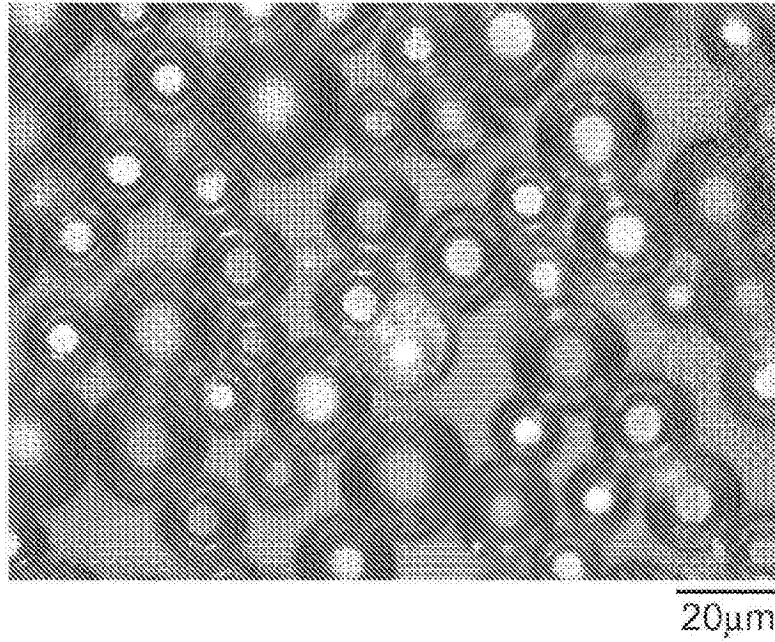


图2

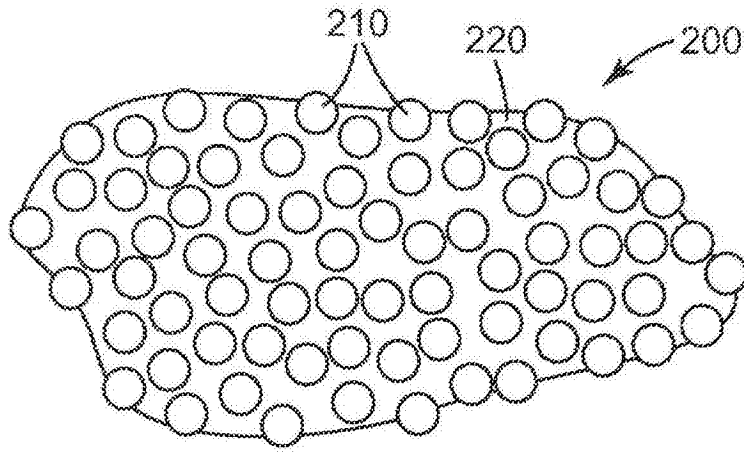


图3

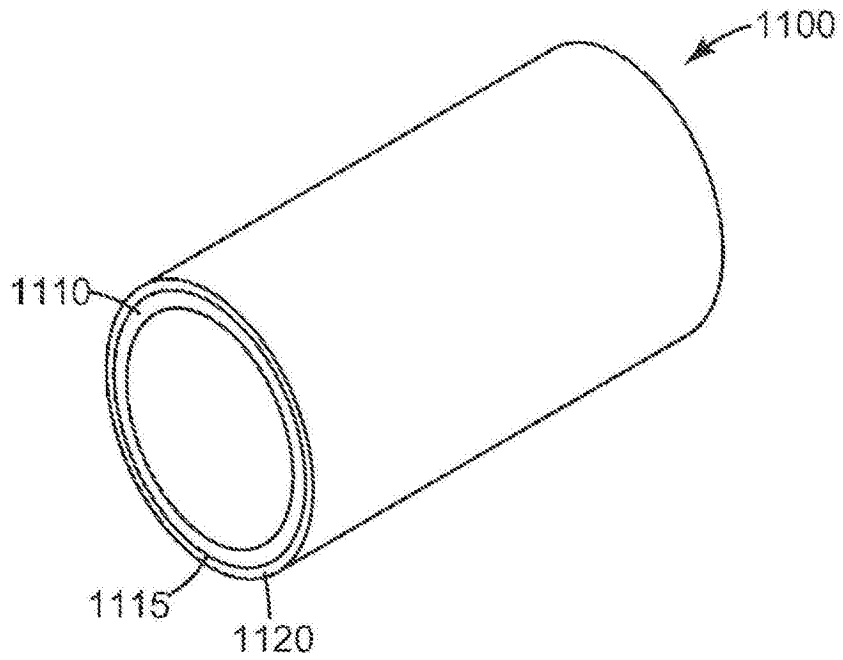


图4