



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105153603 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510386710. 7

(22) 申请日 2007. 06. 26

(30) 优先权数据

60/818, 869 2006. 07. 06 US

(62) 分案原申请数据

200780023383. 2 2007. 06. 26

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·阿明-萨纳伊

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C08L 27/16(2006. 01)

C08F 114/22(2006. 01)

C08F 214/22(2006. 01)

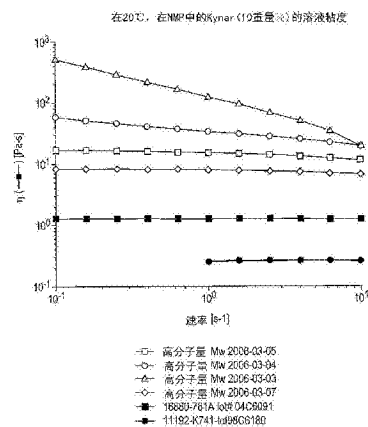
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

超高分子量聚偏氟乙烯乳液及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及超高分子量聚偏氟乙烯乳液及其制造方法,所述乳液包括 a) 超高分子量聚偏氟乙烯,其在 20°C、0. 1s⁻¹下、在 10% 正甲基吡咯烷酮中的溶液粘度大于 35Pa·s ;b) 非氟化的表面活性剂。所述超高分子量聚合物是透明的,具有较低的熔点、较低的结晶度、极佳的抗冲性以及 在屈服点时较高的伸长。超高分子量聚偏氟乙烯可以单独或者与其它聚合物混合用于最终的应用和制品中。



1. 一种超高分子量聚偏氟乙烯乳液,包括:
 - a) 超高分子量聚偏氟乙烯,其在 20℃、0.1s⁻¹下、在 10% 正甲基吡咯烷酮中的溶液粘度大于 35Pa-s;
 - b) 非氟化的表面活性剂。
2. 如权利要求 1 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述超高分子量聚偏氟乙烯在 20℃ 10% 正甲基吡咯烷酮中的溶液粘度大于 45Pa-s。
3. 如权利要求 2 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述超高分子量聚偏氟乙烯在 20℃ 10% 正甲基吡咯烷酮中的溶液粘度大于 50Pa-s。
4. 如权利要求 1 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述聚偏氟乙烯是均聚物。
5. 如权利要求 1 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述聚偏氟乙烯是共聚物。
6. 如权利要求 5 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述聚偏氟乙烯是偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。
7. 如权利要求 1 所述的超高分子量聚偏氟乙烯乳液,其特征在于,所述聚偏氟乙烯聚合物具有在屈服点极高的伸长、极佳的透明度、高凝胶强度和极佳的抗冲强度。
8. 一种形成超高分子量聚偏氟乙烯的方法,包括下列步骤:

向聚合反应器中加入初始物料,该初始物料包括偏氟乙烯单体、水以及有机过氧化物和 / 或链转移剂;和

使所述偏氟乙烯单体聚合;

按所述单体的总重量计,链转移剂的总加入量为 500ppm 或更少,包括有机过氧化物和链转移剂在内的有机加入物的总加入量为 100-2000ppm;

所述方法是一种乳液聚合方法,在聚合反应过程中所述偏氟乙烯与额外的引发剂一起持续加入以保持所需的压力;

形成的所述超高分子量聚偏氟乙烯在 20℃、0.1s⁻¹、在 10% 正甲基吡咯烷酮中的溶液粘度大于 35Pa-s。
9. 一种制品,它包括用权利要求 8 所述方法制得的超高分子量聚偏氟乙烯。
10. 如权利要求 9 所述的制品,它选自高度取向的纤维;高抗冲性制品;用于聚烯烃的聚合物加工添加剂;作为液体锂离子电池中的电极粘合剂和 / 或分隔剂;凝胶挤出纤维;凝胶挤出膜;隔膜和空心纤维;流延隔膜、膜和空心纤维。

超高分子量聚偏氟乙烯乳液及其制造方法

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US2007/072085、申请日为 2007 年 6 月 26 日、国家申请号为 200780023383.2、发明名称为“高分子量聚偏氟乙烯”的中国专利申请的分案申请。本申请要求 2006 年 7 月 6 日的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有超高分子量和出乎意料的物理性质的聚偏氟乙烯聚合物。该超高分子量聚合物是透明的, 具有较低的熔点、较低的结晶度、极佳的抗冲性以及在其屈服点时较高的伸长。该超高分子量聚偏氟乙烯可以单独或者与其它聚合物混合用于最终的应用和制品中。

背景技术

[0003] 聚偏氟乙烯 (PVDF) 聚合物是可熔融加工的树脂, 可以通过许多不同工艺成形为聚合物结构, 这些工艺是例如挤出、注塑、纺丝、挤出吹塑和吹塑薄膜。因为这类聚合物具有低表面能和相行为, 它们也被用作聚合物加工助剂。人们已经知道提高 PVDF 分子量可以增加熔体强度, 但是通常降低其它性质, 例如拉伸比。交联的 PVDF 可以提高熔体强度, 但是局限性在于不容易加工, 并且常含有大量凝胶。

[0004] 在工业规模上通过乳液聚合制备高分子量 PVDF。最高分子量商品 Kynar 761A (阿科玛股份有限公司 (Arkema Inc.)) 的熔体粘度为 35kp, 在 7.5% NMP 中、25°C 下的溶液粘度为 350cp。在工业规模上通过悬浮聚合制得的最高分子量 PVDF (KF-7200Kureha) 在 7.5% NMP 中、25°C 下的溶液粘度约为 1900cp。

[0005] 令人惊奇的是, 目前已经发现可以制备和加工具有超高分子量的含氟聚合物, 该超高分子量材料表现的物理性质远远超乎仅仅由于分子量大幅增大所预期会带来的物理性质。

发明内容

[0006] 本发明描述了一种超高分子量聚偏氟乙烯, 该聚偏氟乙烯在 20°C 下、在 10% N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中的溶液粘度大于 35Pa-s。该超高分子量聚偏氟乙烯具有独特的性质, 包括在屈服点极高的伸长、极佳的透明度、较高的凝胶强度和极佳的冲击强度。

[0007] 本发明还描述了一种合成该超高分子量聚偏氟乙烯的方法。

[0008] 本发明还描述了所述超高分子量聚偏氟乙烯的应用。

[0009] 附图描述

[0010] 图 1: 描述了本发明的超高分子量 PVDF (实施例 1 和 2) 相对于其它商品样的溶液行为和粘度。

具体实施方式

[0011] 在本文中, 术语“偏氟乙烯聚合物”包括其含义内的通常为固态的高分子量均聚物

和共聚物。这些共聚物包含与选自以下的至少一种共聚单体共聚的至少 50 摩尔%的偏氟乙烯：四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、五氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚和任意能够很容易地与偏氟乙烯共聚的其它单体。特别优选的是以下单体组成的共聚物：至少约 70 摩尔%至最高 99 摩尔%的偏氟乙烯，以及相应的 1-30 摩尔%的四氟乙烯，如英国专利第 827, 308 号所述；约 70-99%的偏氟乙烯和 1-30%的六氟丙烯（例如参见美国专利第 3, 178, 399 号）；以及约 70-99 摩尔%的偏氟乙烯和 1-30 摩尔%的三氟乙烯。美国专利第 2, 968, 649 号中描述的偏氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯之类的三元共聚物和偏氟乙烯、三氟乙烯和四氟乙烯的三元共聚物也代表了这类可以通过本发明所述的方法制备的偏氟乙烯共聚物。

[0012] 尽管本发明的方法依据偏氟乙烯均聚物的聚合进行了大致描述，但是本领域技术人员应该知道可以使用类似的聚合技术来制备偏氟乙烯与氟化或未氟化共反应单体的共聚物。

[0013] 所述聚合物通常通过乳液聚合方法制备，但是也可以通过悬浮、溶液或超临界 CO₂ 方法来合成。在乳液聚合方法中，向反应器中加入去离子水、能在聚合过程中乳化反应物的水溶性表面活性剂、石蜡防污剂。

[0014] 将该混合物搅拌和脱氧。然后将预定量的链转移剂 CTA 加入反应器中，但是在本发明方法中也可以不使用 CTA。将反应器温度提高到所需的温度，向反应器中加入偏氟乙烯。在偏氟乙烯的初始进料加入且反应器内的压力达到所需的水平后，立即加入引发剂乳液或溶液以启动聚合反应。将偏氟乙烯与其它引发剂一起连续加入，以维持所需的压力。反应的温度可根据使用的引发剂的性质而不同，本领域技术人员知道如何处理。通常，反应器温度约为 30°C -120°C，优选约为 60°C -110°C。聚合压力通常可在 40-50 个大气压的范围内变化。在反应器中聚合物的转化率达到所需水平后，停止加入单体，但是任选地继续加入引发剂进料以消耗残余的单体。然后，排出残余气体（含有未反应的单体），从反应器中回收胶乳。然后通过标准方法从胶乳中分离聚合物，所述标准方法是例如酸凝结、冻结融化、喷雾干燥、冷冻干燥或高剪切凝结分离。

[0015] 如同偏氟乙烯聚合领域所知的，可用的乳化剂可以是氟化或未氟化的。适用于该聚合的表面活性剂是本领域众所周知的，通常是水溶性卤化表面活性剂，特别是氟化表面活性剂，例如全氟化或部分氟化的烷基羧酸的铵盐、取代季铵盐或碱金属盐，全氟化或部分氟化的单烷基磷酸酯的铵盐、取代季铵盐或碱金属盐，全氟化或部分氟化烷基醚或聚醚羧酸的铵盐、取代季铵盐或碱金属盐，全氟化或部分氟化的烷基磺酸的铵盐、取代季铵盐或碱金属盐，以及全氟化或部分氟化的烷基硫酸的铵盐、取代季铵盐或碱金属盐。未氟化的表面活性剂包括美国专利申请 10/832, 535、11/149, 797、60/706, 463 和 60/706, 464 所描述的那些。以使用的单体总重量为基准计，表面活性剂的进料量为 0.05-2 重量%，最优选为 0.1-0.2 重量%。

[0016] 可以加入氟化单体聚合领域已知的任何合适的引发剂来启动和维持反应，该引发剂包括无机过氧化物，氧化剂和还原剂的“氧化还原”组合，有机过氧化物。典型的无机过氧化物的例子是过硫酸的铵盐或碱金属盐，它们在 65°C -105°C 的温度范围内具有有效的活性。“氧化还原”体系可以在更低的温度下工作，例子包括氧化剂和还原剂的组合，其中氧化剂例如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯或过硫酸盐，还原剂例如还原金属盐，

具体的例子是铁(II)盐,任选地与甲醛次硫酸钠、偏亚硫酸氢盐或抗坏血酸之类的活化剂组合。可用于该聚合反应的有机过氧化物包括过氧化二烷基、过氧化二酰基、过氧化酯和过氧化二碳酸酯类。过氧化二烷基的例子是过氧化二叔丁基,过氧化酯的例子是过氧化新戊酸叔丁酯和过氧化新戊酸叔戊酯,过氧化二碳酸酯的例子是过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二异丙基酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯和过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯。美国专利第3,475,396号中描述了过氧化二碳酸二异丙基酯在偏氟乙烯聚合以及偏氟乙烯与其它氟化单体共聚反应中的应用,在美国专利第4,360,652号中进一步描述了过氧化二碳酸二异丙基酯在制备偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物中的应用。在已公开的未审查申请(Kokai)JP 58065711中描述了过氧化二碳酸二(正丙基)酯在偏氟乙烯聚合中的应用。聚合反应所需的引发剂的量与引发剂的活性和聚合反应的温度有关。以使用的单体的总重量为基准计,使用的引发剂的总量通常为100-2000ppm。通常,在开始时加入足够的引发剂以启动反应,然后可以任选地再加入引发剂以保持聚合反应以适当的速率进行。引发剂可以纯物质的形式加入,或者作为溶液、悬浮液或乳液加入,具体取决于所选择的引发剂。作为一个具体的例子,过氧化二碳酸酯通常以水性乳液的形式加入。

[0017] 适用于该聚合反应的链转移剂CTA在本领域是已知的,典型的例子是短链烃,诸如乙烷和丙烷;酯,诸如乙酸乙酯或苹果酸二乙酯(diethylmalate),HCFC等。当使用有机过氧化物作为引发剂时,在自由基聚合过程中该有机过氧化物也可以用作有效的CTA。但是,额外的CTA可以在反应开始时一次加入,或者在反应过程中分批加入或连续加入。CTA的量和加料模式取决于所需的性质。在本发明中,通常特意加入的CTA的量为0或接近0,即500ppm或更少。但是,以使用的单体总重量为基准计,包含有机过氧化物和CTA进料的总有机进料的量为100-2000ppm(重量),最优选为150-1500ppm(重量)。

[0018] 石蜡防污剂任选地用于聚合反应中。可以使用任何长链饱和烃类蜡或油。以使用的单体总重量为基准计,反应器中石蜡的装载量通常为0.01重量%至0.3重量%。

[0019] 当偏氟乙烯与六氟丙烯进行共聚或任何两种具有不同反应速率的共活性(coreactive)氟化单体进行共聚时,可以依据表观活性比来调节初始单体进料比和聚合过程中增加的单体进料比,以避免最终共聚产物中出现组成偏移。

[0020] 商品PVDF是具有低弹性、低熔体强度和差抗冲性的线性聚合物。该商品不能在屈服点表现出高伸长,不能生产具有高取向性的超韧纤维或膜。普通PVDF的溶液粘度不具有足以用于快速凝胶挤出法的凝胶强度,所述挤出法是例如流延成膜、生产纤维、或空心纤维。而且,当PVDF用作锂离子电池的粘合剂时,因为是加入到电极中并且PVDF的装载是电池性能的重要因素,因此常规PVDF存在缺陷。

[0021] 本发明的超高分子量聚偏氟乙烯表现出与那些商品PVDF截然不同的令人感兴趣的出乎意料的性质组合。这些性质中的一些包括:较低的熔化温度,降低的结晶度,极佳的抗冲性,出乎意料的改善的透明度。更令人吃惊的是,该聚合物在屈服点表现出非常高的伸长。

[0022] 本发明的超高分子量PVDF在10%NMP中、在20℃的溶液粘度超过35Pa·s,优选大于45Pa·s,更优选大于50Pa·s。虽然不受限于任何特定的理论,但是具有如此高溶液粘度的溶液中溶解的聚合物链预计将达到渗透极限,结果表现出溶液性质的突变。该溶液可能成为非牛顿溶液(non-Newtonian),表现出剪切稀化行为,甚至在低聚合物浓度下表现出高

凝胶强度。常规 PVDF 溶液在低聚合物加载量时不会表现出这类行为。

[0023] 与普通 PVDF 相比,超高分子量 PVDF 表现出高透明度。由此 PVDF 制备的制品可用于需要这种高透明度的应用中。

[0024] 本发明的 PVDF 在屈服点表现出极高的伸长。该性质使得该新型聚合物可以用于许多应用中,例如用于生产高取向性纤维以及高抗冲性制品。

[0025] 而且,在以下例举的许多应用中使用这种新型聚合物是有利的,例如用于聚烯烃的聚合物加工添加剂;作为电极粘合剂和 / 或分隔剂用于制造液体锂离子电池;制备用于固体锂离子电池的 PEM;纤维的凝胶挤出;隔膜、薄膜和空心纤维的凝胶挤出或流延。该聚合物还可以用作加工聚烯烃中的添加剂。

[0026] 本发明的超高分子量 PVDF 还可与普通 PVDF、其它相容的聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物混合,以提高其熔体强度和其它性质。

[0027] 本领域技术人员可以根据文中所述的内容和这些材料所列的用途,想出具有这些独特性质的 PVDF 的许多其它用途。

[0028] 以下实施例进一步说明了本发明人考虑的实施例的最佳实施方式,这些实施例应理解为是示例性的,不用于限制本发明。

[0029] 实施例

[0030] 实施例 1, 2

[0031] 向 80 加仑不锈钢反应器中加入 345 磅去离子水、225 克全氟癸酸铵、6 克石蜡和所需量的乙酸乙酯(链转移剂, CTA)。然后抽气,以 23rpm 的转速开始搅拌,加热反应器。在反应器温度达到所需的设定温度 90°C 时,开始加入 VDF。然后,通过将 40 磅 VDF 加入反应器中将反应器压力升高到 650psi。在反应器压力稳定后,向反应器中加入 3.5 磅 NPP(过氧化二碳酸二正丙基酯)乳液,以引发聚合。引发剂乳液为在去离子水中的 1.0 重量% NPP,含有 0.2 重量%的全氟癸酸铵。调节再加入 NPP 乳液的速率,以获得并保持大约 70 磅 / 小时的 VDF 聚合速率。VDF 均聚反应继续进行,直到大约 190 磅 VDF 被引入反应物质中。停止 VDF 进料,使批料在反应温度反应彻底,在减压下加入引发剂以消耗残余单体。在 20 分钟后,停止搅拌,使反应器排气,回收胶乳。通过使胶乳凝结、用去离子水洗涤胶乳并且干燥来分离聚合物树脂。这样生产的树脂具有以下性质。

[0032] 所列的对比例是购自阿科玛股份有限公司的商品:KYNAR 761A、KYNAR FLEX 7300 和 KYNAR FLEX 7200。

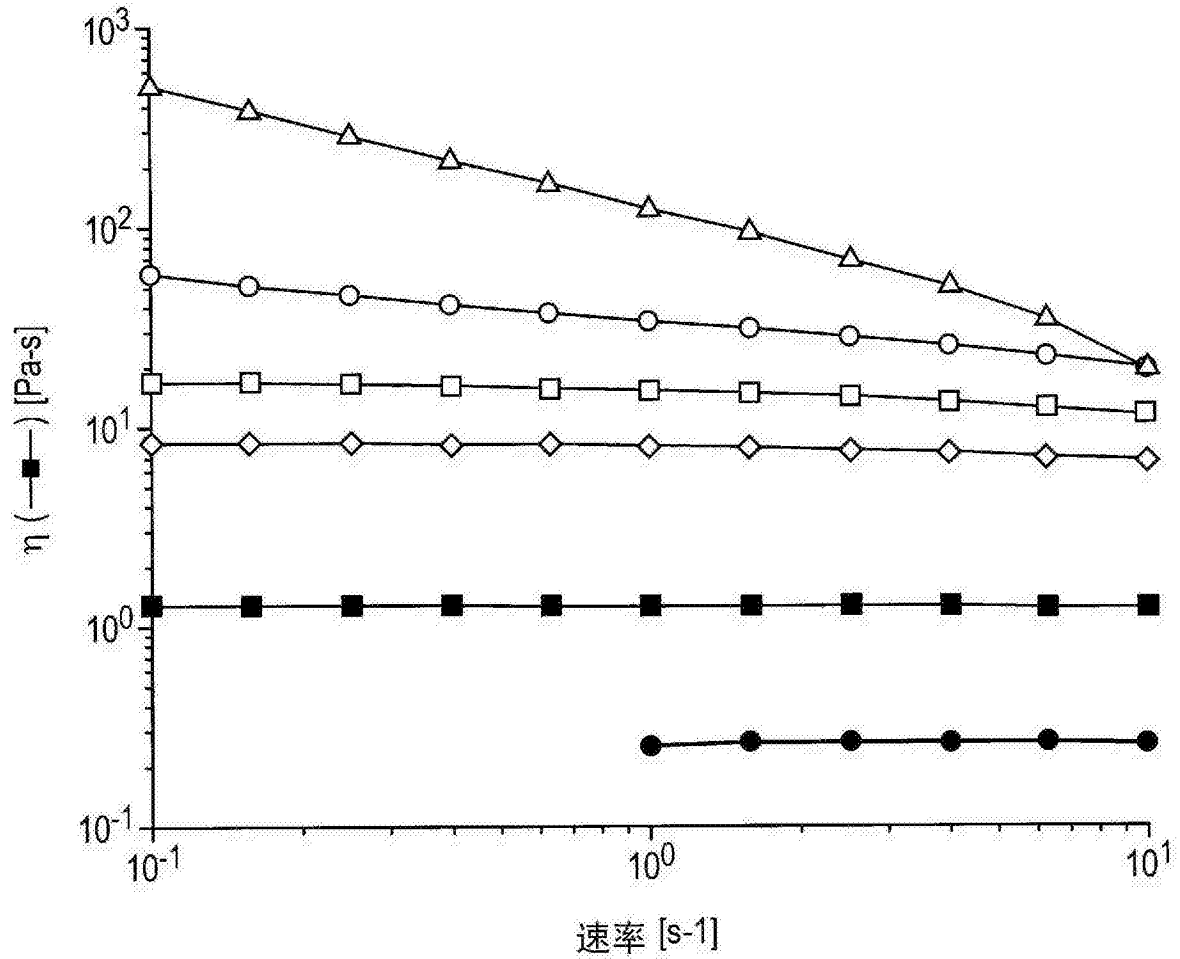
[0033]

实施例	CTA (克)	熔体粘度(kp), 在 230 °C 和 100 s ⁻¹ 下	溶液粘度(Pa-s), 10%, 在 NMP 中, 在 20 °C 和 0.1 s ⁻¹ 下
1	0	56	600
2	30	52	60

[0034]

对比例	熔体粘度 (kp) 在 230 °C 和 100 s ⁻¹ 下	溶液粘度(Pa-s), 10%, 在 NMP 中, 在 20 °C 和 0.1 s ⁻¹ 下
KYNAR 761A	32	1.2
KYNAR FLEX-7300	?	25
KYNAR FLEX-7200	?	8.2

在20°C，在NMP中的Kynar (10重量%)的溶液粘度



- 高分子量 Mw 2006-03-05
- 高分子量 Mw 2006-03-04
- △ 高分子量 Mw 2006-03-03
- ◇ 高分子量 Mw 2006-03-07
- 16880-761A lot# 04C6091
- 11192-K741-lot98C6180

图 1