

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08F214/22

C08F 2/06

C09D 5/03

//(C08F214/22,21

4:26)

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114937.1

[45]授权公告日 1999年8月18日

[11]授权公告号 CN 1044711C

[22]申请日 93.11.23 [24]颁证日 99.7.2

[21]申请号 93114937.1

[30]优先权

[32]92.11.23 [33]FR [31]92.14035

[73]专利权人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 派屈克·凯普勒 让·卢克·派理龙

马塞尔·保兰德

[56]参考文献

EP0212508A2 1987. 3. 4 C08F214/24

EP0281991A 1988. 9. 14 C07C69/75

EP0433106A1 1991. 6. 19 C08F214/22

EP0481849A1 1992. 4. 22 C08F214/18

EP0483750A1 1992. 5. 6 C08F214/18

审查员 冯小兵

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

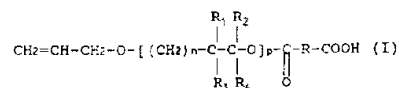
代理人 范明娥

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粉末状可硬化含氟共聚物、其制造方法及含其在粉末涂料

[57]摘要

含有氟单体和烯丙基衍生物的共聚合的可硬化共聚物,其特征在于:a)含氟单体基来自四氟乙烯与亚乙烯氟化物的缔合,b)烯丙基衍生物为下式 1 的化合物,其中 R 代表具有 2—12 个碳原子的不饱和直链、支链或环状烷基,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 相同或不相同,它们选自于 H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、CH、CH<sub>2</sub>-OH,n 是 0 或 1,p 是 0—3 的值。本发明还涉及这种可硬化共聚物的制备方法及含有该共聚物的粉末涂料。

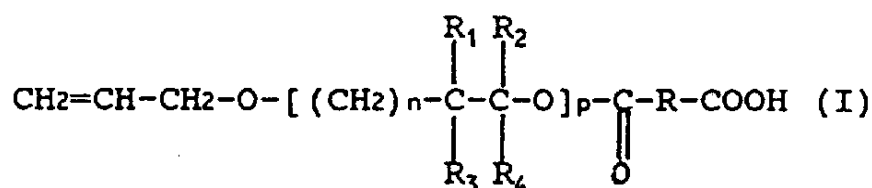


ISSN 1000-8424

# 权 利 要 求 书

1. 含有氟单体和烯丙基衍生物共聚合的可硬化共聚物，其特征在于：

- a) 含氟单体来自四氟乙烯与亚乙烯氟化物的缔合，
- b) 烯丙基衍生物的通式是：



R 代表具有 2-12 个碳原子的不饱和直链、支链或环状烷基，  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 相同或不相同，它们选自于 H、CH<sub>3</sub>、  
CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、OH、CH<sub>2</sub>-OH，

n 是 0 或 1，

p 是 0-3 的值。

2. 根据权利要求 1 所述的可硬化共聚物，其特征在于对于 100 摩尔含氟单体，由下列物质构成缔合：

45-85 摩尔亚乙烯氟化物，

15-55 摩尔四氟乙烯。

3. 根据权利要求 1 或 2 之任一项所述的可硬化共聚物，其特征在于，对于 100 摩尔总亚乙烯氟化物-四氟乙烯来说，相应含有 3-20 摩尔烯丙基衍生物(I)。

4. 根据权利要求 1-2 之任一项所述的共聚物，其特征在于其分子量是 2500-30000。



5. 根据权利要求 3 的共聚物，其特征在于其分子量是 2500-30000。

6. 制备以含氟单体和烯丙基衍生物为主要成分的可硬化共聚物的方法，其特征在于由下列物料进行共聚合：

亚乙烯氟化物，

四氟乙烯，

如权利要求 1 中限定的烯丙基衍生物。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，对于 100 摩尔含氟单体有：

45-85 摩尔是亚乙烯氟化物，

15-55 摩尔四氟乙烯。

8. 根据权利要求 6 或 7 之任一项所述的方法，其特征在于对于 100 摩尔全部含氟单体，相应使用 3-20 摩尔权利要求 1 中限定的烯丙基衍生物。

9. 根据权利要求 6-7 之任一项所述的方法，其特征在于共聚合是在有机溶剂存在下的溶液聚合。

10. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于共聚合是在有机溶剂中存在下的溶液聚合。

11. 根据权利要求 6-7 之任一项所述的方法，其特征在于共聚



合的温度是 40-80 ℃。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于共聚合的温度是 40-80 ℃。

13. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于共聚合的温度是 40-80 ℃。

14. 根据权利要求 6-7 之任一项所述的方法，其特征在于共聚合的压力是 10-20 巴。

15. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于共聚合的压力是 10-20 巴。

16. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于共聚合的压力是 10-20 巴。

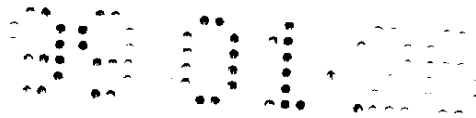
17. 根据权利要求 6-7 之任一项所述的方法，其特征在于共聚物在水中，通过沉淀而由反应介质中提取，但是水与反应介质的溶剂是混溶的。

18. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于共聚物在水中，通过沉淀而由反应介质中提取，但是水与反应介质的溶剂是混溶的。

19. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于共聚物在水中，通过沉淀而由反应介质中提取，但是水与反应介质的溶剂是混溶的。

20. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于共聚物在水中，通过沉淀而由反应介质中提取，但是水与反应介质的溶剂是混溶的。

21. 根据权利要求 6 或 7 之任一项所述的方法，其特征在于颗



粒大小是 50 微米至 4 毫米。

22. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于颗粒大小是 50 微米至 4 毫米。

23. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于颗粒大小是 50 微米至 4 毫米。

24. 根据权利要求 14 所述的方法, 其特征在于颗粒大小是 50 微米至 4 毫米。

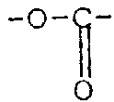
25. 由权利要求 1-5 之一的共聚物所得到的粉末涂料。



## 说 明 书

### 粉末状可硬化含氟共聚物、 其制造方法及含其 的粉末涂料

本发明涉及一种四氟乙烯( $C_2F_4$ )、亚乙烯氟化物( $C_2H_2F_2$ )和具有



和羧酸官能团的烯丙基衍生物的可硬化含氟共聚物、它的制备方法及含有该共聚物的粉末涂料。这种共聚物呈颗粒状，很容易在室温下通过简单磨碎而成粉末。这种共聚物特别适宜于如静电喷涂的粉末涂料。

一些年来，提倡粉末涂料技术以避免含溶剂的粉料污染环境。

另外，以含氟聚合物为主要组分的涂料一般都具有耐风化和太阳辐射的优点。亚乙烯多氟化物随时间的稳定性是很好的，但难以制造成涂料。旋管涂敷(coil coating)法必需使用加热溶剂。亚乙烯多氟化物同样可以按粉末使用，但是，在这种情况下预先进行很昂贵的低温磨碎是必不可少的。使用  $C_2H_2F_2$  共聚物，尤其是  $C_2H_2F_2-C_2F_4$  和  $C_2H_2F_2-C_2F_4-C_3F_6$ (六氟丙烯)共聚物，制成溶液比较方便，但是要得到粉末，低温磨碎仍是需要的。例如根据 FR.A 2488260、FR.A 2646428 和 FR.A 2654432 得到的产品便是这种情况。

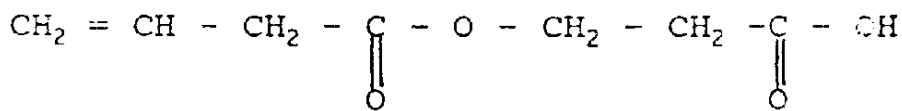
在 EP 301557 中叙述过一种供生产涂料用的粉末共聚物，它可由  $C_2H_2F_2$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_3Cl$ (三氟氯乙烯)和有官能作用的羟基或



仅有羧基作为交联反应基团的乙烯化合物同样得到。在这些条件下，得到一种干燥后很难磨碎的块状共聚物，为了将它变成粉末，应该在锤式粉碎机中磨碎，即在一种低温的磨碎系统中磨碎。

在 US A.4916188 和 JP 2060968 中同样描述过粉末状使用的涂料。按照这些资料，涉及羟基化的含氟共聚物和阻断的异氰酸盐。

一般情况下，在溶剂介质中使用的涂料中，全氟乙烯单体与羧基化单体的缔合是已知的。例如，在 FR A 2631627 中描述了一种  $C_2F_3Cl$ 、乙烯醚、乙烯酯和载有酸基(如烯丙氧乙酸、甲基丙烯酸或乙烯乙酸)的单体的共聚物。这些单体与  $C_2H_2F_2-C_2F_4$  缔合不能得到一种能呈粉末状的共聚物。JP 3212459 有同样描述，根据 JP 3212459，由  $C_2F_3Cl$  和乙烯醚或酯与下述化学式的单体缔合共聚：



这种配制除了不能得到可以粉碎的共聚物外，这种单体的结构以不完善方式与  $C_2H_2F_2$  共聚合。

本发明的一个目的是提供一种粉末状可硬化的含氟共聚物，

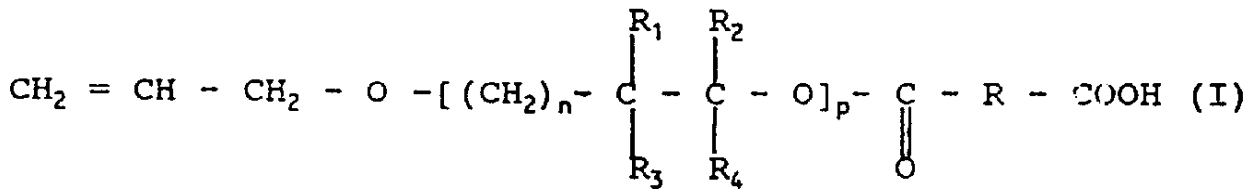
本发明的另一目的是提供一种制备该共聚物的方法，

本发明的又一个目的是提供一种含有该共聚物的粉末涂料

含有氟单体与烯丙基衍生物共聚合的本发明可硬化共聚物，其特征在于：

a) 含氟单体基来自  $C_2F_4$  和  $C_2H_2F_2$  的缔合。

b) 烯丙基衍生物的化学式是：



R 代表不饱和的直链、支链或环状烷基，它是有 2-12 个碳原子。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  相同或不相同，它们选自于 H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 、OH、 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 。

n 是 0 或 1，

p 是 0-3 中的一个值。

对于 100 摩尔全部(a)的含氟单体，通常由 45-85 摩尔  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 、15-55 摩尔  $\text{C}_2\text{F}_4$  形成缔合。也就是说，四氟乙烯与亚乙烯氟化物的相对摩尔比为 15/85 至 55/45。

优选地，本发明可硬化的含氟共聚物，其特征在于它含有来自下述的单体基：

若  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{-C}_2\text{F}_4$  一共为 100 摩尔时则为：

45-85 摩尔、最好 50-75 摩尔  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ，

15-55 摩尔、最好 25-50 摩尔  $\text{C}_2\text{F}_4$ ，

3-20 摩尔、最好 4-10 摩尔烯丙基衍生物(I)。也就是说，四氟乙烯与亚乙烯氟化物的相对摩尔比为 15/85 至 55/45，所述的烯丙基单体与含氟单体（四氟乙烯和亚乙烯氟化物）的相对摩尔比为 3/100 至 20/100。

在烯丙基衍生物(I)中优选的可以列举下述化学式化合物：





但是，这些单体的基相对比率应该很低，并且对于 $C_2H_2F_2-C_2F_4$ 单位总量为100个单位时，这些单体基不应超过5个单位。在可硬化的共聚物中，这种共聚用单体基有可能导致降低在室温下磨碎的特性，并且有可能限制生产后共聚物的干燥温度。最后，尽可能地在可硬化的共聚物中避免这种共聚用单体基。

用空间排阻色谱在 $20^{\circ}C$ 于四氢呋喃中测量可硬化共聚物的分子量，用聚苯乙烯当量表示通常是 2500-30000，而更多的是 6000-15000。

已知的可硬化含氟共聚物似乎从未得到分散状的。共聚物通常是用溶液聚合制备的，并直接除去聚合溶剂但从未得到分散体，而是得到或多或少具有橡胶状的稠液。

聚合后，已知的另外一种回收共聚物的方法是在如水之类的非溶剂介质中沉淀聚合介质。在这个阶段，往往出现共聚物的再聚结，这种再聚结作用总是在高于 $40^{\circ}C$ 温度下干燥时出现的。为制成粉末状的产品，在干燥产品时出现的这种再聚结作用导致必需首先磨碎。由于种种理由，不可能在室温下进行磨碎。其中一个原因来自于产品本身，它呈橡胶状。另一个理由是磨碎时所释放的热量有利于磨碎颗粒的再聚结。

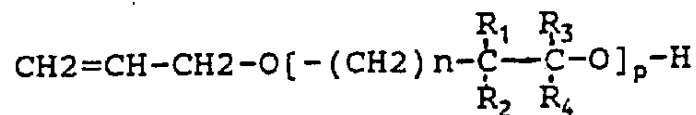
这就是为什么为克服这些缺陷而要在低于 $0^{\circ}C$ 温度的低温下磨碎制成已知的可硬化的共聚物粉末的原因。这种磨碎还是很粗的，也很费钱，并且在与涂料的其他组分，如颜料、填料、紫外光吸收剂等混合之后，并且将它们通过挤压机以便使其均匀之后要再一次磨研所得到的颗粒。

由于含有  $-O-C(=O)-$  单位和羧酸官能团的烯丙基化合物的存在，

本发明的可硬化共聚物的优点在于可直接得到颗粒状，此外，这种颗粒可直接在室温下磨碎。在这些条件下，有可能使用在室温下不太贵的传统的磨碎方法而立刻将所得到的共聚物制成粉末，并且在使用之前将其粉末与涂料的其他组分简单地混合，或者将整个物料通过挤压机之后，在磨碎之前将涂料的其他组分与已干燥的共聚物颗粒混合。在所有的情况下，都免去了低温磨碎，并且其磨碎和/或通过挤压都是节省的。

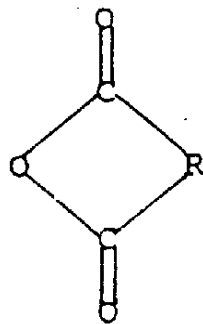
本发明可硬化共聚物还有一个优点是干燥时不再聚结，这样可以在温度60-90°C下有效干燥达10小时以上而无任何问题。

烯丙基衍生物(I)可以按传统方式制备：在可任意地有催化剂存在的情况下（如三乙胺），在温度约40-80°C时，明显等摩尔的烯丙醇与二羧酸酐进行反应。烯丙醇选自于下述通式的醇：



R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、n和p如上面限定的。

酸酐选自于下述通式的产品：



R如前面所限定。

可硬化的共聚物可通过所有已知的含氟单体聚合的方法而制得。然而主要是由溶液中的游离基聚合的已知方法制得。本方法包括在有机溶剂介质中，在有机可溶的引发剂存在下，温度为约30-120°C，优选为40-80°C，压力约5-80巴，优选为15-40巴的条件下，使全部单体进行共聚。

由 $C_2H_2F_2$ 、 $C_2F_4$ 和如前面限定的烯丙基衍生物(I)共聚物得到可硬化的共聚物。对于100摩尔含氟单体的聚合，使用：

45-85摩尔，最好50-75摩尔 $C_2H_2F_2$ ，

15-55摩尔，最好25-50摩尔 $C_2F_4$ ，

与此缔合的烯丙基衍生物(I)如前面限定的。

为得到具有优良性能的可硬化共聚物，通常100摩尔的两种含氟单体缔合3-20摩尔，最好4-10摩尔烯丙基衍生物。

根据一种优选的共聚合方式，在一个已预先脱气的搅拌反应器中，将溶剂加热到所选定的反应温度。开始将不同单体混合物加入到该反应器中，其条件是压力为所选定的压力。反应器中起始物料的组成取决于不同的共聚用单体的反应性和所需共聚物的组成。单体/溶剂的重量比一般是0.05-1。

当反应压力和反应温度达到时，往反应器中加入聚合引发剂。聚合物的生成通过压力降低而表示，而压力降低可通过加入含氟单体混合物予以补偿。

补充的含氟单体混合物的摩尔组成与开始加入的可以相同。也可能考虑每种共聚用单体的固有反应性和聚合过程而调整所添加混合物的组成，以便制备具有均匀组成的共聚物。

烯丙基衍生物也可以在聚合过程中进行类似的添加。考虑到烯丙基衍生物较高的反应性，这种衍生物添加的比例（最好连续地添加）一般是超过开始使用的烯丙基衍生物的比例。

最好烯丙基衍生物的加入是要使在聚合过程中烯丙基衍生物加入速度与含氟单体的加入速度之比保持不变。

为保持压力而加入单体混合物应持续足够长的时间，以便于提取物达到10-60%，优选为15-40%。

挥发性单体可采用脱气予以除去。在聚合之后，在共聚物的非溶剂液体中，用沉淀方法从反应介质中提取共聚物，但该液体与反应介质的溶剂是可混溶的。沉淀液体的体积一般是反应体积的1-10倍。水是一种共聚物的非溶剂的优良液体。最好反应介质在搅拌下在室温至70°C温度的条件下倒入共聚物的非溶剂液体中。与其他相同类型已知固体产品相比，由过滤回收到的共聚物不呈块状，而是很容易干燥的分散颗粒且加热也不再聚结。干燥后颗粒粒度分布是几微米至几毫米，一般为50微米至4毫米。

过滤后，颗粒可在温度达到90°C时进行干燥。

正如人们所考虑的，对于这种产品，除了本发明所必要的单体之外，如前面所限定的补充单体也可加入反应介质中。这种补充单体可在整个共聚合反应期间加入。一般地，为了保持最终共聚物的均匀性，建议将这种混合状单体与加入反应介质中的其他单体缔合。在反应单体混合物中，对100摩尔 $C_2H_2F_2-C_2F_4$ 总量的补充单体不能超过5摩尔。

作为反应介质所选择的溶剂最好没有强的转移剂作用，以避免分子量严重降低。此外，优选的是，在以后所使用的共聚物非溶剂

液体中，它的溶解度要大于20%，理想的是完全溶解性的。溶剂最好选自乙酸酯、醇或其混合物，酮和醚醇，乙酸乙酯，乙酸甲酯、乙酸丁酯，乙腈，甲醇和叔丁醇都是特别选用的溶剂。

共聚合引发剂本身都是已知的。最常用的引发剂选自游离基聚合引发剂，如过二碳酸二异丙酯或二环己酯、过新戊酸的叔丁酯或叔戊酯偶氮二异丁腈和偶氮-双-2,2-二甲基戊腈。

用作粉末涂料粘结剂的本发明可硬化含氟共聚物应通过加热交联而改善硬化反应的硬化剂缔合。这种硬化剂可限定为具有与可硬化共聚物酸性基团反应的官能团的树脂。在可能的硬化剂中，可以列举具有环氧基团的树脂，如三缩水甘油基异氰尿酸盐，游离的或阻断的聚异氰酸盐，如由己内酰胺阻断的异佛尔酮二异氰酸酯、羟烷基酰胺树脂，如双-N,N-二羟乙基己二酰二胺。

粉末涂料的所有常用辅助剂或添加剂都可添加，它们是颜料、填料、抗蚀剂、流变改性剂、稳定剂、抗氧化剂等。

粉末涂料可以通过将可硬化的含氟共聚物与其他不同的组分干混而进行制备。在这种情况下，每一种组分可分别磨细到所需粒度，然后干混。

另外一个优选的制备方式是在挤压机中将不同的组分融化并混合。挤压机中的温度通常是80-160°C。冷的挤压物经造粒后再在室温下磨碎。

粉末涂料的粒度取决于所选择的应用方式。作为实例，喷涂所选择的平均粒度为25-40 $\mu$ ，流化槽浸泡的平均粒度为70-120 $\mu$ 。

粉末涂料可以采用所有能保证颗粒适当分布的方法而进行。尤其可以使用各种类型静电喷涂方法，用这种方法可将带电荷的颗粒

喷射到带有相反电荷或无电荷的基体上。还可以使用静电流化槽或非静电流化槽，和用喷粉或旋转成型 (rotomoulage) 而实施。

涂层焙烧温度取决于所选择的涂敷方式，应足以保证粉末颗粒聚结与固化反应。作为实例，当粉末涂料喷涂时，已涂敷的基体于温度110-250°C下焙烧。

粉末涂料可涂敷在金属上，如钢、铝或涂敷或未涂敷基料 (primaire) 的其他金属。

优选的基料是以环氧树脂、环氧苯酚树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚酯、聚酯-聚氨酯或这些树脂的组合物。其厚度为2-30微米。它可以呈粉末或液体状。

作为粉末基料实例，可以列举以混合所得的组合物 (重量)：

环氧树脂 (环氧当量480 g/当量)：	92.08
甲基丙烯酸树脂 (硬度TUKON 15-16, Tv=60°C)：	4.60
双氰胺：	3.22
氧化铝：	0.10

作为液体基料实例，可以列举以混合所得的组合物 (重量)：

甲基丙烯酸树脂 (Tv=60°C; 硬度Tukon=15-16)	
的二甲苯溶液 (浓度：40% (重量))：	11.26
环氧树脂 (分子量=2900; 环氧当量重量：1500-2000)	
在乙酸乙氧-2-乙基酯中的溶液 (浓度：50% (重量))：	22.74
环氧树脂 (分子量=380; 环氧当量重量：180-200)：	3.04
醚化的苯酚树脂 (酸指数55毫克当量KOH/mg; 动力粘度： 0.25-0.5 Pa.S)：	2.20

异氰酸化合物 (阻断的脂族异氰酸酯，-N=C=O含量为11.5%；

动力粘度是7-13 Pa.S):	1.11
二氧化钛:	22.30
铬酸铈:	2.21
二氧化硅:	0.22
乙酸乙氧-2-乙基酯:	13.53
二甲苯:	7.13
乙酸丁酯:	14.26

为了评价膜的交联度，用浸渍甲乙酮(MEC)的棉布进行一组摩擦直到出现载体。

来往次数低于50表明交联差，来回次数超过100表明交联好。

下面的实施例说明本发明而不是对其限制。

### 实施例1 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，在脱气后于真空下加入1.9升乙酸乙酯、6.5克甲基丙烯酸、390克 $C_2H_2F_2$ 和330克 $C_2F_4$ 。

然后将压力釜加热到70°C，并加入5克过新戊酸叔丁酯。

压力没出现任何降低，未生成含氟的共聚物。

### 实施例2 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，在脱气后于真空下加入:2升乙酸、10克烯丙氧基乙酸、215克 $C_2H_2F_2$ 和84克 $C_2F_4$ 。

温度达到70°C，压力是19巴。然后加入15克过新戊酸叔丁酯以便启动反应。压力出现降低，通过加入 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  (摩尔比为65/35)混合物予以补偿。每次加入44克这种混合物时都加入6.75克烯丙基乙酸。

在聚合2小时15分钟后同样加入20.25克烯丙氧基乙酸和177克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  (摩尔比65/35)混合物。



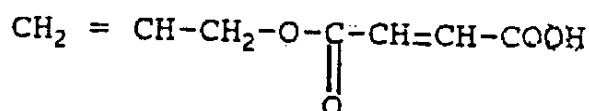
在脱气之后，将压力釜排空，并在体积为10升水中沉淀共聚物。  
在70°C干燥后共聚物进行聚结。

回收到244克共聚物，分子量 $M_n=2600$ ，每克产品有 $0.73 \times 10^{-3}$ 当量COOH。

该聚合物在室温下是不可磨碎的。

### 实施例3 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后加入2升叔丁醇、40克下述化学式的化合物：



然后加入215克 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 和84克 $\text{C}_2\text{F}_6$ 。

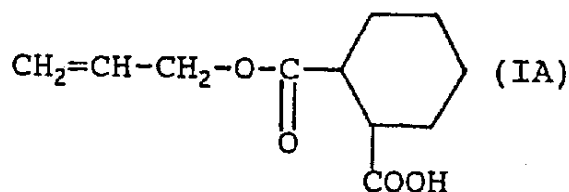
再将压力釜加热到70°C，生成的压力是17巴。

然后加入10克过新戊酸叔丁酯。

压力未出现任何降低，没有生成聚合物。

### 实施例4 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后加入2升叔丁醇、73克下述化学式的化合物：



276克丁基乙烯基醚和360克 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 。

在压力釜加热到70°C后，加入10克过新戊酸叔丁酯以启动聚合作用。

起始压力是2.8巴。在共聚合1小时45分钟后，压力是1.2巴。

将压力釜脱气，回收得到2135克溶液。

将这种溶液在搅拌下倒入10升水中。共聚物难以过滤，并且在70°C干燥时完全聚结。在室温下它是不能磨碎的，并且呈口香糖样。

生成的共聚物经分析得到下述摩尔组成：

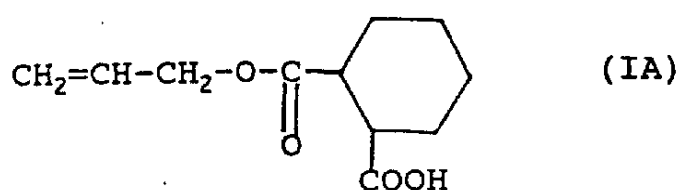
$C_2F_3Cl$ : 52

丁基乙烯基醚: 48

IA: 8.7

### 实施例5

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后在真空下加入2.25升叔丁醇、13.5克下述化学式的化合物：



然后加入215克 $C_2H_2F_2$ 和84克 $C_2F_4$ 。

将压力釜加热到50°C，生成的压力是14巴。然后加入10克在乙酸乙酯中的33%过氧二碳酸异丙酯溶液。通过加入 $C_2H_2F_2$ - $C_2F_4$  (摩尔组成65/35混合物将压力保持在14巴。每次加入44克 $C_2H_2F_2$ - $C_2F_4$  65/35混合物时都加入6.6克化学式(IA)化合物。为保持共聚合的动力学，每小时加入5克过氧二碳酸异丙酯(IPP)溶液。

在5小时40分钟后按下加入：

59.4克化学式(IA)的化合物,

20克IPP溶液,

433克 $C_2H_2F_2-C_2F_4$  (摩尔比65/35)混合物。

将压力釜冷却并脱气。

将共聚合的产物在搅拌下倒入10升水中。继续搅拌3小时, 然后在标准过滤器上过滤已沉淀的共聚物。

其共聚物在70°C烘箱中干燥14小时。

干燥后回收到487克粗颗粒粉末, 其颗粒大小为200 $\mu$ 至3 mm。

在四氢呋喃中于20°C通过空间排阻色谱测定共聚物的分子量。

该色谱仪有两根 $10^4$ 和 $10^5$  nm (纳米) 柱和一个折射探测器。

Mn = 以聚苯乙烯当量表示为7800。

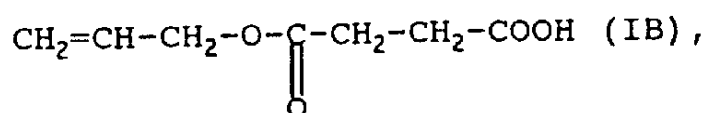
羧酸官能团的比率是每克共聚物为 $0.67 \times 10^{-3}$ 当量。

共聚物NMR  $F^{19}$ 和H分析表明没有不饱和残基, 且 $C_2H_2F_2-C_2F_4$ 比率是65/35。

共聚物的总摩尔组成是 $C_2H_2F_2/C_2F_4/IA$ : 65/35/6。

### 实施例6

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中, 脱气后于真空下加入2升乙酸甲酯、10.65克化学式为



的化合物, 215克 $C_2H_2F_2$ , 然后加入84克 $C_2F_4$ 。

将压力釜加热到50°C, 生成的压力是10巴。加入10克在乙酸乙酯中的33%过二碳酸异丙酯溶液。

通过加入摩尔组成为65/35的 $C_2H_2F_2-C_2F_4$ 混合物使压力保持在10巴。每次加入22克 $C_2H_2F_2-C_2F_4$  65/35混合物时都加入2.46克化学式(IB)的化合物。为保持其共聚合动力学, 在1小时30分钟后加入6克过氧二碳酸异丙酯(IPP)溶液。

在5小时40分后, 在反应过程中按下加入:

46.7克化学式(IB)化合物,

6克IPP溶液,

420克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  (摩尔比65/35)混合物。

将压力釜冷却并脱气。

将共聚物的产物在搅拌下倒入10升水中。继续搅拌3小时。然后在标准过滤器上过滤已沉淀的共聚物。

其共聚物在70°C烘箱中干燥14小时。干燥后回收500克粗颗粒粉末, 其颗粒大小为200 $\mu$ 到3 mm。

共聚物还具有以下特性:

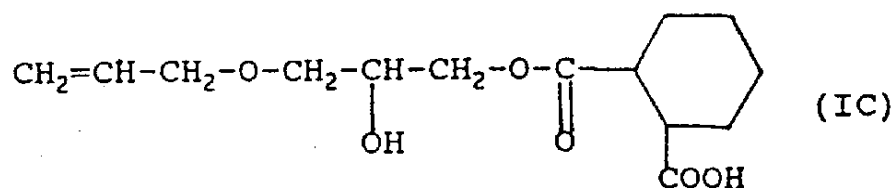
$mn=10000$

$COOH=0.68 \times 10^{-3}$ 当量/克

$C_2H_2F_2/C_2F_4/(IB)=65/35/5.9$ 摩尔

### 实施例7

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中, 在脱气后于真空下加入2升叔丁醇、40克下述化学式的化合物:



215克 $C_2H_2F_2$ ，然后加入84克 $C_2F_6$ 。

将压力釜加热到 $70^\circ C$ ，生成的压力是18.5巴。然后加入10克过新戊酸叔丁酯以启动反应。

通过加入摩尔组成65/35的 $C_2H_2F_2/C_2F_6$ 混合物使压力保持在18.5巴。

每次加入44克 $C_2H_2F_2-C_2F_6$  65/35混合物时都加入7.5克化学式(IC)化合物。为保持共聚合的动力学，在反应1小时30分和3小时后加入5克过新戊酸叔丁酯。

在4小时30分钟后按下加入：

67.5克化学式(IC)的化合物，

10克过新戊酸叔丁酯，

442克 $C_2H_2F_2-C_2F_6$  65/35混合物。

将压力釜冷却并脱气。

将共聚合的产物在搅拌下倒入10升水中。继续搅拌3小时，然后过滤已沉淀的共聚物。

共聚物在 $70^\circ C$ 烘箱中干燥14小时。干燥后回收得到497克粗颗粒粉末，其颗粒大小是 $200\mu$ 至3 mm。

该共聚物还具有以下特性：

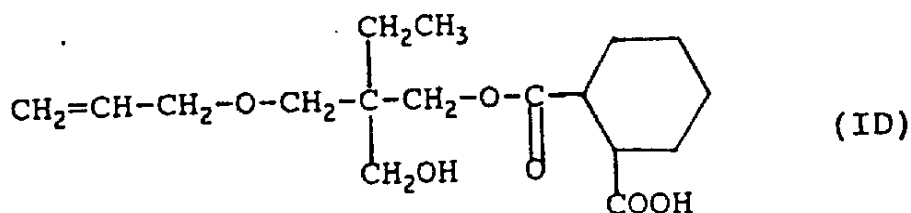
$mn=2700$

$COOH=0.59 \times 10^{-3}$ 当量/克

摩尔组成是 $C_2H_2F_2/C_2F_6/(IC)=65/35/5.5$

### 实施例8

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后于真空下加入1.9升叔丁醇、50克下述化学式的化合物：



215 克  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ，然后加入 84 克  $\text{C}_2\text{F}_4$ 。

将压力釜加热到  $70^\circ\text{C}$ ，生成的压力是 20 巴。然后加入 10 克过新戊酸叔丁酯。

通过加入摩尔组成 65/35 的  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  混合物将压力保持在 20 巴。

每次加入 44 克  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  65/35 混合物时都加入 9.37 克化学式 (ID) 化合物。为保持共聚合的动力学，每个小时都加入 4 克过新戊酸叔丁酯。

在 6 小时 30 分后按下加入：

46.9 克化学式 (ID) 的化合物，

20 克过新戊酸叔丁酯，

265 克  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2-\text{C}_2\text{F}_4$  (摩尔比 65/35) 混合物。

压力釜冷却与脱气。

将共聚合的产物在搅拌下倒入 10 升水中。继续搅拌 3 小时，然后过滤已沉淀的共聚物。

共聚物在  $70^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 14 小时。干燥后回收 381 克共聚物，其颗粒大小是  $200\mu$  至 3 mm。

该共聚物还具有以下特性：

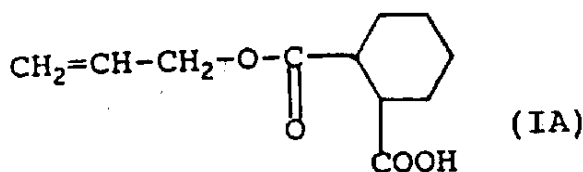
$M_n=4300$

$\text{COOH}=0.57 \times 10^{-3}$  当量/克

摩尔组成是 $C_2H_2F_2/C_2F_4/(ID) = 65/35/5.4$

### 实施例9

在一个 3.3 升装有搅拌的压力釜中，脱气后于真空下加入 2.1 升叔丁醇、13.5 克化学式 (IA) 化合物：



215 克 $C_2H_2F_2$ 、84 克 $C_2F_4$ ，然后加入 20 克 $C_3F_6$ 。

将压力釜加热到 $50^{\circ}C$ ，生成的压力是 15 巴。然后加入 10 克在乙酸乙酯中的 33% 过氧二碳酸异丙酯溶液。

通过加入摩尔组成为 65/35 的 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ 混合物压力保持在 15 巴。每次加入 44 克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  65/35 混合物时都加入 6.6 克化学式 (IA) 化合物。为保持共聚合的动力学，每小时加入 5 克过氧二碳酸异丙酯 (IPP) 溶液。

在 5 小时 30 分后按下加入：

59.4 克化学式 (IA) 化合物，

20 克 IPP 溶液，

433 克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  (摩尔比 65/35) 的混合物。

将压力釜冷却并脱气。

共聚合的产物在搅拌下倒入 10 升水中。继续搅拌 3 小时，过滤已沉淀的共聚物。

共聚物在 $70^{\circ}C$ 烘箱中干燥 14 小时。干燥后回收 497 克粗颗粒粉

末，其颗粒大小是 $500\mu$ 至 $3\text{ mm}$ 。

该共聚物还具有以下特性：

$M_n=8000$

$\text{COOH}=0.66\times 10^{-3}$ 当量/克

其摩尔组成是 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{F}_6/(\text{IA})=64/34/2/6$

### 实施例10 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后于真空下加入2升叔丁醇和30克1,2-烯丙基氧丙二醇、215克 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 、84克 $\text{C}_2\text{F}_4$ 。温度升到 $70^\circ\text{C}$ ，压力为20巴。

在加入5g新戊酸叔丁酯以启动聚合后，压力出现降低，通过加入摩尔比为65/35的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$ 混合物予以补偿。每次加入89克 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  65/35混合物时都还加入11克1,2-烯丙基氧丙二醇。

在聚合1小时30分后，加入2.5克过新戊酸叔丁醇以便加速聚合动力学。

在聚合4小时30分后，同样加入445克 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  (摩尔比65/35)混合物和44克1,2-烯丙基氧丙二醇。

降低温度，并使反应器脱气。共聚合的产物在10升水中沉淀，并过滤而回收。在低于 $35^\circ\text{C}$ 的温度下干燥该共聚物是必要的，当在更高温度下干燥时则产生聚结。

在温度 $35^\circ\text{C}$ 下于65毫巴真空下进行干燥几天。

回收呈分散状的这种共聚物损失很大。

在 $30^\circ\text{C}$ 干燥后回收465克共聚物，它具有以下特性：

$M_n=9000$



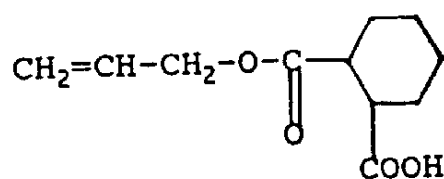
OH=每克共聚物为 $1.6 \times 10^{-3}$ 当量

摩尔组成是 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ /烯丙基氧丙二醇 = 65/35/6.9

该共聚物只能在低温下在低温磨碎机中磨碎。

### 实施例11 (对比)

在一个3.3升装有搅拌的压力釜中，脱气后于真空下加入2升叔丁醇、20克1,2-烯丙基氧丙二醇、8克化学式IA的化合物



然后加入215克 $C_2H_2F_2$ 和84克 $C_2F_4$ 。将温度升到70°C，压力达到17巴。

在加入10克过新戊酸叔丁酯以启动聚合反应后，压力出现降低，这可通过加入 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  65/35混合物予以补偿。

每次加入22克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  65/35混合物以保持压力时都要加入4.5克1,2-烯丙基氧丙二醇和1.5克化合物IA。

在反应6小时30分后，加入445克 $C_2H_2F_2/C_2F_4$  65/35混合物、85.5克烯丙基氧丙二醇和28.5克化学式IA化合物。为了加速聚合速度，在聚合过程中加入10克过新戊酸叔丁酯。

然后降低温度并将反应器脱气。

在10升水中沉淀共聚合产物，并过滤而回收。

不可能在70°C干燥后得到呈分散状的共聚物。该共聚物完全熔融，在温度70°C为粘稠的液体。

干燥后回收500克具有下述特性的共聚物：

$M_n=6000$

OH=每克为 $1.7 \times 10^{-3}$ 当量

COOH=每克为 $0.31 \times 10^{-3}$ 当量

共聚物的摩尔组成是 $C_2H_2F_2/C_2F_4$ /烯丙基氧丙二醇/化合物IA=65/  
35/7.9/2.9。

该共聚物在室温下不能磨碎。

### 实施例12

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>型磨机在室温下磨碎实施例5的共聚物，得到平均粒度为35微米的粉末。

以相同的方法分别磨碎三缩水甘油基异氰尿酸盐(TGIC)，得到平均粒度为35微米的粉末。

将下列物料以1000转/分混合90秒钟而制备粉末涂料：

300克实施例5磨碎的共聚物

21克磨碎的TGIC

0.35克氧化铝

32.1克GX绿色氧化铬，

将得到的混合物过筛以除去超过280微米的颗粒。

采用RANSBURG GEMA PGCL<sup>®</sup>静电喷枪将该粉末喷涂到厚度为0.7 mm 的镀铬铝板上。

采用的电压是-50 KV，空气压力为 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ ，空气流量为 $6\text{m}^3/\text{h}$ 。

将板于 $200^\circ\text{C}$ 烘12分钟，然后冷却到室温，得到的膜厚度为65微米。

根据NFT 30-016测量的Persoz硬度是160 S。

根据ASTM D 523-85测定在 $60^\circ$  反射光泽(brillant specular)是35%。

抗甲乙酮超过100次往复。

根据NFT 30-038评价附着力是0级。

### 实施例13

在HENSCHELL<sup>®</sup>混合器中相继加入：

6000克实施例5的共聚物

420克TGIC

7克氧化铝

642克GX绿色氧化铬，

以830转/分粗略预混合90秒钟。

将预混合物送入Clextral bi-vis BC 21<sup>®</sup>配有搅拌部件的挤压机中。旋转速度是400转/分。套管温度是100°C，挤压模的温度是120°C。

将挤出物浸入20°C水中冷却，再在LANCELIN<sup>®</sup>制粒。

采用PALLMAN PPL 18<sup>®</sup>磨机在室温下磨碎该颗粒，以得到平均粒度为35微米的粉末。

得到的粉末过筛以除去大于280微米的颗粒。

用RANSBURG GEMA PGCI<sup>®</sup>静电喷枪将粉末喷涂到厚度为0.7 mm的镀铬铝板上。

喷涂的电压是-50 KV，空气压力是2kg/cm<sup>2</sup>，空气流量为6 m<sup>3</sup>/h。

将板在200°C烘10分钟，然后冷却到室温，得到的膜厚度为65微米。

根据NET 30-016测定的Persoz硬度是160 S。

根据ASTM D 523-85测定的在60°反射光泽是35%。

抗甲乙酮超过100次往复。

根据NFT 30-038评价附着力为0级。

#### 实施例14

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>磨机在室温下磨碎实施例5的共聚物，得到平均粒度为35微米的粉末。

以同样的方法分别磨碎 双(N,N-二羟乙基) 己二酰二胺，以得到平均粒度为35微米的粉末。

将下列物料以1000转/分混合90秒钟制备粉末涂料：

300克实施例1磨碎的共聚物

15.8克磨碎的HEA

0.35克氧化铝

31.5克GX绿色氧化铬，

将得到的混合物过筛除去大于280微米的颗粒。

采用RANSBURG GEMA PGCl<sup>®</sup>型静电喷枪将粉末喷涂在厚度为0.7 mm 的镀铬铝板上。

喷涂的电压是-50 KV，空气压力为2kg/cm<sup>2</sup>，空气流量为6 m<sup>3</sup>/h。

将板在150°C烘25分钟，然后冷却到室温，得到的膜厚度为70微米。

根据NFT 30-016测定Persox 硬度是165 S。

根据ASTM D 523-85测定的在60° 反射光泽是38%。

抗甲乙酮超过100次往复。

根据NFT 30-038评价的附着力为0级。

#### 实施例15

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>型磨机在室温下磨碎实施例6的共聚物，得到平均粒度为35微米的粉末。

以同样的方法分别磨碎三缩水甘油基异氰尿酸盐 (TGIC), 得到平均粒度为35微米的粉末。

将下列物料以1000转/分混合90秒钟制备粉末涂料:

300克实施例6磨碎的共聚物

21克磨碎的TGIC

0.35克氧化铝

32.1克GX绿色氧化铬,

所得到的混合物过筛除去大于280微米的颗粒。

采用RANSBURG GEMA PGC1<sup>®</sup>型静电喷枪将粉末喷涂到厚度为0.8 mm 的镀锌钢板上, 该钢板预先涂复8 μm 按前面限定的以环氧树脂为主要成分的底料。

喷涂的电压是-50 KV, 空气压力为2kg/cm<sup>2</sup>, 空气流量为6 m<sup>3</sup>/h。

该板在200°C烘12分钟, 然后冷却到室温, 得到的膜厚度为65微米。

根据NFT 30-016测定Persox 硬度是185 S。

根据ASTM D 523-85测定的在60° 反射光泽是40%。

抗甲乙酮超过100次往复。

根据NFT 30-038评价附着力为0级。

### 实施例16

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>型磨机在室温下磨碎实施例7的共聚物, 得到平均粒度为27微米的粉末。

以同样的方法分别磨碎三缩水甘油基异氰尿酸盐 (TGIC), 得到平均粒度为35微米的粉末。

将下列物料以1000转/分混合90秒钟制备粉末涂料:

300克实施例7磨碎的共聚物

18.6克磨碎的TGIC

0.35克氧化铝

31.8克GX绿色氧化铬,

所得到的混合物过筛除去大于280微米的颗粒。

采用RANSBURG GEMA PGCI<sup>®</sup>型静电喷枪将粉末喷涂在厚度为0.7 mm 的镀铬铝板上。

喷涂的电压是-50 KV, 空气压力为2kg/cm<sup>2</sup>, 空气流量为6 m<sup>3</sup>/h。  
将该板在200°C烘15分钟, 然后冷却到室温, 得到的膜厚度为58微米。

根据NFT 30-016测定Persoz 硬度是140 S。

根据ASTM D 523-85测定的在60° 反射光泽是20%。

抗甲乙酮的次数超过100次往复。

根据NFT 30-038评价附着力为0级。

### 实施例17

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>型磨机在室温下磨碎实施例8的共聚物, 得到平均粒度为30微米的粉末。

以同样的方法分别磨碎三缩水甘油基异氰尿酸盐(TGIC), 得到平均粒度为35微米的粉末。

将下列物料以1000转/分混合90秒钟制备粉末涂料:

300克实施例8的磨碎共聚物

18克磨碎的TGIC

0.35克氧化铝

31.8克GX绿色氧化铬,

得到的混合物过筛除去大于280微米的颗粒。

采用RANSBURG GEMA PGCl<sup>®</sup>型静电喷枪将粉末喷涂到厚度为0.7 mm 的镀铬铝板上。

喷涂的电压是-50 KV, 空气压力为2kg/cm<sup>2</sup>, 空气流量为6 m<sup>3</sup>/h。

将该板在200°C烘15分钟, 然后冷却到室温, 得到的膜厚度为60微米。

根据NFT 30-016测定Persoz 硬度是150 S。

根据ASTM D 523-85测定的在60° 反射光泽是25%。

抗甲乙酮的次数超过100次往复。

根据NFT 30-038评价附着力为0级。

### 实施例18

采用HENSHELL<sup>®</sup>混合器相继加入:

6000克实施例9的共聚物

414克的TGIC

7克氧化铝

642克GX绿色氧化铬

以830转/分粗略地预混合约90秒钟

将这种预混合物送入Clexfral bi-vis BC 21<sup>®</sup>配有搅拌部件的挤压机中。旋转速度是400转/分。套管温度是100°C, 挤压膜的温度是120°C。

挤出物浸入20°C水中冷却, 然后在LANCELIN<sup>®</sup>上制粒。

采用PALLMAN PPL18<sup>®</sup>磨机在室温下磨碎其颗粒, 得到平均颗粒为35微米的粉末。

采用RANSBURG GEMA PGCl<sup>®</sup>型静电喷枪将粉末喷涂在厚度为0.7

mm 的镀铬铝板上。

喷涂的电压是 -50 KV, 空气压力为  $2\text{kg}/\text{cm}^2$ , 空气流量为  $6\text{ m}^3/\text{h}$ 。

该板在  $200^\circ\text{C}$  烘 12 分钟, 然后冷却到室温, 得到的膜厚度为 65 微米。

根据 NFT 30-016 测定 Persoz 硬度是 190 S。

根据 ASTM D 523-85 测定的在  $60^\circ$  反射光泽是 33%。

抗甲乙酮的次数超过 100 次往复。

根据 NFT 30-038 评价的附着力为 0 级。