



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2006130321/12, 21.01.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.01.2005(30) Конвенционный приоритет:  
01.03.2004 EP 04075603.3

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2008

(45) Опубликовано: 10.08.2009 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2141986 C1, 27.11.1999. SU 1497199  
A1, 30.07.1989. WO 01/79332 A1, 25.10.2001.  
EP 0818506 A1, 14.01.1998. WO 03/051988 A2,  
26.06.2003. EP 1364972 A1, 26.11.2003. WO  
00/35971 A1, 22.06.2000.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 02.10.2006(86) Заявка РСТ:  
US 2005/001845 (21.01.2005)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/092520 (06.10.2005)

Адрес для переписки:  
125009, Москва, Романов пер., 4, стр. 2,  
Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС,  
пат.пов. О.М.Безруковой

(72) Автор(ы):

ДАДАЛАС Майкл С. (US),  
ХИНТЦЕР Клаус (US),  
ЛЕР Гернот (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

RU  
2 363 549  
C2

**(54) СПОСОБ ПОКРЫТИЯ ПОДЛОЖКИ ДИСПЕРСИЕЙ ФТОРПОЛИМЕРА**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для покрытия кухонной посуды, пропитки нетканых или тканых материалов, например стеклоткани, для покрытия бумажных или полимерных подложек. В способе покрытия дисперсией фторполимера поверхность подложки характеризуется слоем фторполимера. В данном способе используется водная дисперсия, содержащая частицы перерабатываемого в расплаве фторполимера в количестве от 30 до 70% весовых. Кроме того,

используется фторированное поверхностно-активное вещество в количестве не более чем 250 ppm, основываясь на содержании твердого фторполимера в указанной водной дисперсии, и неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт, в количестве от 2 до 15% весовых, основываясь на общем содержании сухого вещества в указанной водной дисперсии. Указанная водная дисперсия не содержит или практически не содержит неионогенные

поверхностно-активные вещества, содержащие ароматические группы. Для приготовления облицовочной композиции указанная водная дисперсия может факультативно разбавляться и/или смешиваться с дополнительными компонентами. Затем указанная облицовочная композиция может наноситься по меньшей

мере на часть поверхности для получения фторполимерного слоя. Техническим результатом изобретения является получение облицовочной композиции, обладающей хорошей смачивающей способностью и хорошими пленкообразующими свойствами. б з.п. ф-лы.

R U 2 3 6 3 5 4 9 C 2

R U 2 3 6 3 5 4 9 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*B05D 7/02* (2006.01)*B05D 5/08* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006130321/12, 21.01.2005**(24) Effective date for property rights:  
**21.01.2005**(30) Priority:  
**01.03.2004 EP 04075603.3**(43) Application published: **10.04.2008**(45) Date of publication: **10.08.2009 Bull. 22**(85) Commencement of national phase: **02.10.2006**(86) PCT application:  
**US 2005/001845 (21.01.2005)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/092520 (06.10.2005)**

Mail address:  
**125009, Moskva, Romanov per., 4, str. 2, Skvajr,  
Sanders ehnd Dempsti (Moskva) LLS, pat.pov.  
O.M.Bezrukovoj**

(72) Inventor(s):

**DADALAS Majkl S. (US),  
KhINTTsER Klaus (US),  
LER Gernot (US)**

(73) Proprietor(s):

**ZM Innovejtiv Propertiz Kompani (US)**

**(54) METHOD FOR SUBSTRATE COATING BY FLUOROPOLYMER DISPERSION**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention may be used for coating of kitchen ware, impregnation of nonwoven or woven materials, for instance glass tissue, for coating of paper or polymer substrates. In method for coating by fluoropolymer dispersion, substrate surface is characterised by layer of fluoropolymer. In this method water dispersion is used, which contains the following components: particles of fluoropolymer processed in melt in amount from 30 to 70 wt %. Moreover, fluoridised surfactant is used in amount of not more than 250 ppm, based on content of hard fluoropolymer in specified water dispersion; and

nonionic surfactant containing ethoxylated aliphatic alcohol, in amount from 2 to 15 wt %, based on common content of dry substance in specified water dispersion. Specified water dispersion does not contain or practically does not contain nonionic surfactants, containing aromatic groups. In order to prepare tiling composition, specified water dispersion may optionally be diluted and/or mixed with additional components. Then specified tiling composition may be applied at least on part of surface to produce fluoropolymer layer.

EFFECT: production of tiling composition with proper wetting ability and film-forming properties.

7 cl, 2 ex

## 1. Область изобретения

Предметом настоящего изобретения является способ покрытия подложки, имеющей поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера. В частности, предметом настоящего изобретения является способ покрытия подложки перерабатываемым в расплаве фторполимером, более конкретно термопластичным фторполимером.

## 2. Предпосылки изобретения

Фторполимеры, т.е. полимеры, имеющие фторированную полимерную цепочку, давно известны и давно применяются в различных целях благодаря ряду ценных свойств, например термостойкости, химической стойкости, стойкости к воздействию атмосферных условий, стойкости к УФ-облучению и т.д. Различные фторполимеры описаны, например, в монографии "Modern Fluoropolymers" (Современные фторполимеры) под редакцией John Scheirs, Wiley Science, 1997 г. Указанные фторполимеры могут иметь частично фторированную полимерную цепочку, обычно, по меньшей мере, фторированную на 40% по весу, или полностью фторированную полимерную цепочку. Примеры фторполимеров включают, в частности, политетрафторэтилен (PTFE), сополимеры тетрафторэтилена (TFE) и гексафторпропилена (HFP) (FEP-полимеры), перфторалкоксисополимеры (PFA), этилентетрафторэтиленовые (ETFE) сополимеры, тримеры тетрафторэтилена, гексафторпропилена и фтористого винилидена (THV) и полимеры фтористого винилидена (PVDF).

Фторполимеры могут использоваться для покрытия подложек с целью придания последним требуемых свойств, таких как, к примеру, химическая стойкость, стойкость к воздействию атмосферных условий, антиадгезионные, грязе-, водо- и маслоотталкивающие свойства и т.д. Например, водные дисперсии фторполимеров могут быть использованы для покрытия кухонной посуды, пропитки нетканых или тканых материалов, например стеклоткани, для покрытия бумажных или полимерных подложек. Чтобы не допустить возможного в случае нанесения слишком толстого фторполимерного покрытия возникновения проблем, в частности образования трещин, было также предложено использовать многослойные покрытия.

Широко используемый способ получения водных дисперсий фторполимеров включает водную эмульсионную полимеризацию одного или нескольких фторированных мономеров с последующей стадией концентрирования для повышения содержания сухого вещества в исходной дисперсии, полученной после эмульсионной полимеризации. Водная эмульсионная полимеризация фторированных мономеров обычно включает использование фторированного поверхностно-активного вещества. Часто используемые фторированные поверхностно-активные вещества включают перфторкаприловые кислоты и их соли, в частности перфторкаприлат аммония. К другим используемым фторированным поверхностно-активным веществам относятся перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества.

Дисперсии политетрафторэтилена (PTFE), содержащие от 35 до 65% весовых PTFE и от 2 до 10% весовых относительно PTFE неионогенного поверхностно-активного вещества на основе полиоксиэтиленового эфира алкильных спиртов обладают тем преимуществом, что не содержат поверхностно-активных веществ, имеющих ароматические группы, при этом все еще проявляя хорошие кроющие свойства, поскольку имеют низкую вязкость при комнатной температуре. Однако такие дисперсии, несомненно, готовятся с использованием фторированных поверхностно-активных веществ, и, следовательно, считается, что они содержат большое количество фторированных поверхностно-активных веществ.

Фторированные поверхностно-активные вещества, обычно используемые в водной эмульсионной полимеризации, такие как перфторкаприловая кислота или перфторсульфоновые кислоты, дороги и экологически вредны. Соответственно требуется предпринять меры, чтобы либо полностью удалить фторированные

5 низкомолекулярные поверхностно-активные вещества из водной дисперсии, либо, по меньшей мере, свести их содержание в водной дисперсии к минимуму. Например, традиционно используются способы, в которых часть фторированного

10 поверхностно-активного вещества удаляется путем ультрафильтрации. В последнем случае также увеличивается количество сухого фторполимера в дисперсии, т.е. одновременно с удалением фторированного поверхностно-активного вещества дисперсия концентрируется. Кроме того, количество фторированного

15 поверхностно-активного вещества может быть уменьшено путем контактирования указанной дисперсии фторполимера с анионообменной смолой.

Однако дисперсии фторполимеров, характеризующиеся уменьшенным содержанием фторированного поверхностно-активного вещества или не содержащие

20 фторированное поверхностно-активное вещество, могут в определенных случаях обладать некоторыми недостатками или нежелательными свойствами. Например, чтобы не допустить нежелательного увеличения вязкости, которое может наблюдаться при концентрировании указанных дисперсий, к дисперсии фторполимера, не содержащей или практически не содержащей фторированное

25 поверхностно-активное вещество, может добавляться неионогенное углеводородное поверхностно-активное вещество.

Было обнаружено, что водные дисперсии перерабатываемых в расплаве фторполимеров, не содержащие или содержащие только небольшое количество фторированного поверхностно-активного вещества, могут обладать плохой

30 смачивающей способностью, особенно в отношении поверхностей с низкой энергией, таких как поверхности, имеющие слой фторполимера. Поэтому покрытие такими дисперсиями поверхностей, характеризующихся наличием слоя фторполимера, может представлять трудности.

### 3. Сущность изобретения

Таким образом, желательно решить или уменьшить вышеупомянутые проблемы.

Желательно, чтобы такое решение было бы также экологически безвредным,

35 экономичным и совместимым с существующими способами покрытия и используемыми при этом компонентами. Желательно также, чтобы указанная дисперсия перерабатываемого в расплаве фторполимера обладала хорошими

40 кроющими характеристиками в промышленно достижимом диапазоне рабочих условий, особенно в отношении внешних условий. Решение, предлагаемое настоящим изобретением, позволяет получать покрытие, обладающее хорошими

45 пленкообразующими свойствами, сопоставимыми с таковыми или лучшими, чем имеющиеся у дисперсий, содержащих большие количества фторированного

поверхностно-активного вещества.

Предметом настоящего изобретения является способ покрытия подложки, имеющей поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера, включающий

(i) получение водной дисперсии, содержащей:

50 (a) частицы перерабатываемого в расплаве фторполимера в количестве от 30 до 70% весовых;

(b) фторированное поверхностно-активное вещество в количестве, не превышающем 250 ppm, основываясь на количестве сухого фторполимера в указанной

водной дисперсии;

(с) неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт в количестве от 2 до 15% весовых, основываясь на общем количестве сухого вещества в указанной водной дисперсии;

причем указанная водная дисперсия не содержит или практически не содержит неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие ароматические группы,

(ii) факультативное разбавление указанной водной дисперсии и/или добавление к ней дополнительных компонентов для приготовления облицовочной композиции;

(iii) нанесение указанной облицовочной композиции по меньшей мере на часть указанной поверхности указанной подложки, характеризующейся указанным слоем указанного фторполимера.

Термин "перерабатываемый в расплаве" означает, что фторполимер приобретает текучесть при нагревании до температуры, достаточно превышающей температуру стеклования, или, в случае полукристаллического фторполимера, до температуры, превышающей температуру плавления, и затвердевает при охлаждении. Кроме того, такой фторполимер должен быть пригоден для переработки в расплавленном состоянии с использованием стандартного оборудования для переработки расплавов.

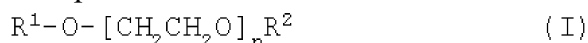
Термин "слой фторполимера", используемый в контексте настоящего изобретения, включает не только слои, состоящие только из фторполимеров, но и слои, состоящие из фторполимеров и иных факультативных компонентов. Обычно слой фторполимера содержит указанный фторполимер в количестве не менее 10% весовых, предпочтительно в количестве не менее 30% весовых, основываясь на весе указанного слоя фторполимера.

Термин "практически не содержит неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие ароматические группы" обычно означает, что таковые поверхностно-активные вещества не содержатся в количествах, которые могли бы отрицательно сказаться на кроющих свойствах указанной дисперсии. Обычно содержание неионогенных поверхностно-активных веществ, содержащих ароматические группы, не должно превышать 0.1% весовых, основываясь на общем весе неионогенных поверхностно-активных веществ, предпочтительно не более чем 0.05% весовых.

Использование неионогенного поверхностно-активного вещества, содержащего этоксилированные алифатические спирты, позволяет получить водную дисперсию, обладающую хорошей смачивающей способностью, особенно в отношении поверхностей с низкой энергией, таких как поверхности, имеющие слой фторполимера. Более того, после высыхания, на различных подложках, имеющих слой фторполимера, образующий покрываемую поверхность, могут достигаться отличные пленкообразующие свойства.

#### 4. Подробное описание

Указанное неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в указанной дисперсии, содержит этоксилированный алифатический спирт. Согласно конкретному варианту реализации настоящего изобретения указанное неионогенное поверхностно-активное вещество соответствует общей формуле (I):



где  $R^1$  представляет линейную или разветвленную алифатическую углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере, 6 атомов углерода,  $R^2$  представляет водород или алкильную группу  $C_1-C_3$ , а  $n$  имеет значение от 2 до 40, предпочтительно от 3

до 25, более предпочтительно от 5 до 12.

Указанная алифатическая углеводородная группа R<sup>1</sup> включает насыщенные и ненасыщенные алифатические группы, содержащие, по меньшей мере, 6 атомов углерода, предпочтительно содержащие от 6 до 40 атомов углерода, более предпочтительно содержащие от 8 до 18 атомов углерода. Такие алифатические группы могут быть линейными или разветвленными и могут содержать циклические структуры. Указанная алифатическая углеводородная группа должна не содержать или практически не содержать ароматические группы. Неионогенные

поверхностно-активные вещества, содержащие этоксилированный алифатический спирт, не содержащийся в структуре ароматических колец, являются экологически приемлемыми, поскольку при термическом разложении они не превращаются во вредные органические ароматические соединения и не загрязняют воздух.

Указанное неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт, обычно присутствует в указанной водной дисперсии в количестве от 2% весовых до 15% весовых, основываясь на общем содержании сухого вещества в указанной водной дисперсии.

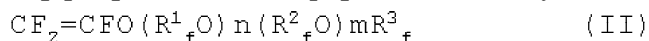
Некоторые неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие этоксилированный алифатический спирт, выпускаются промышленно, например Genapol® X-080, изотридеканол, этоксилированный примерно 8 этоксигруппами, Genapol® UD-070 и UD-080, ундецил, этоксилированный примерно 7 и 8 этоксигруппами соответственно, выпускаемые компанией Clariant GmbH; Tergitol™ 15-S, этоксилаты вторичного спирта, и Tergitol™ 15-S, этоксилаты разветвленного вторичного спирта, выпускаемые компанией Dow.

Указанный фторполимер, содержащийся в указанной водной дисперсии, является перерабатываемым в расплаве фторполимером. Указанный фторполимер обычно содержит повторяющиеся блоки, являющиеся производными фторолефина, например тетрафторэтилена (TFE) или хлортрифторэтилена (CTFE), и повторяющиеся блоки, являющиеся производными по меньшей мере одного сомономера, такого как другой фторированный мономер и (или) нефторированный мономер. Примеры фторированных мономеров включают перфторалкилвиниловые мономеры, например, гексафторпропилен (HFP), фторированные аллиловые эфиры и фторированные виниловые эфиры, в особенности перфторированные виниловые эфиры (PVE), фтористый винилиден и фтористый винил. Примеры нефторированных сомономеров включают олефины, такие как этилен и пропилен.

Конкретные примеры PVE-мономеров включают соединения, соответствующие формуле:



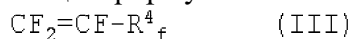
где R<sub>f</sub> представляет перфторированную алифатическую группу, которая может содержать один или несколько атомов кислорода. Предпочтительные перфторвиниловые эфиры соответствуют общей формуле:



где R<sub>f</sub><sup>1</sup> и R<sub>f</sub><sup>2</sup> являются разными линейными или разветвленными перфторалкиленовыми группами, содержащими от 2 до 6 атомов углерода, значения m и n равняются, независимо, от 0 до 10, и R<sub>f</sub><sup>3</sup> является перфторалкильной группой, содержащей от 2 до 6 атомов углерода. Примеры перфторвиниловых эфиров, соответствующих приведенным выше формулам, включают перфтор-н-пропилвиниловый эфир (PPVE-1), перфтор-2-пропоксипропилвиниловый

эфир (PPVE-2), перфтор-3-метокси-н-пропилвиниловый эфир, перфтор-2-метокси-этилвиниловый эфир, перфторметилвиниловый эфир (PMVE) и  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ .

Возможные алкилвиниловые мономеры включают соединения, соответствующие общей формуле:



или



где  $\text{R}_f^4$  представляет перфторалкильную группу, содержащую от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. Типичным примером является гексафторпропилен.

Перерабатываемый в расплаве фторполимер может являться аморфным фторполимером (именуемым специалистами также и эластомером) или полукристаллическим фторполимером (именуемым специалистами также и термопластом). К особенно подходящим перерабатываемым в расплаве фторполимерам относятся полукристаллические фторполимеры.

Полукристаллические фторполимеры или фтортермопласты являются полимерами, как правило, характеризующимися выраженными точками плавления и, как правило, обладающими кристаллическостью. Обычно фтортермопласты имеют температуру плавления в диапазоне от 100 до 330°C, предпочтительно в диапазоне от 140 до 310°C. Примеры фтортермопластов включают сополимеры, состоящие преимущественно из TFE и содержащие один или несколько сомономеров, например от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 10% мольных. Примеры фтортермопластов включают полукристаллические сополимеры тетрафторэтилена (TFE) и этилена (ETFE), сополимеры TFE и HFP (FEP), сополимеры TFE, HFP и VDF (THV), сополимеры TFE и фторалкокси-сомономеров, например PPVE-1 (PFA), и сополимеры TFE, E, HFP и винилового эфира. Примеры перерабатываемых в расплаве фторэластомеров включают сополимеры TFE и PVE и сополимеры VDF и HFP.

Указанная водная дисперсия содержит частицы перерабатываемого в расплаве фторполимера. Как правило, средний размер частиц указанного перерабатываемого в расплаве фторполимера составляет от 30 до 400 нм, обычно от 40 до 350 нм.

Указанная водная дисперсия, используемая в способе, являющемся предметом настоящего изобретения, обычно получается из так называемой исходной дисперсии перерабатываемого в расплаве фторполимера, которая может получаться в результате водной эмульсионной полимеризации фторированных мономеров. В процессе указанной эмульсионной полимеризации фторированные мономеры и факультативные дополнительные нефторированные сомомеры полимеризуются в водной фазе, обычно в присутствии свободнорадикальных инициаторов и фторированного поверхностно-активного вещества, предпочтительно нетелогенного поверхностно-активного вещества. Можно использовать любое фторированное поверхностно-активное вещество, используемое или подходящее для использования в водной эмульсионной полимеризации фторсодержащих мономеров. Особенно подходящими фторированными поверхностно-активными веществами обычно являются аниогенные фторированные поверхностно-активные вещества, которые являются нетелогенами, включая вещества, соответствующие формуле:



где Q представляет водород, Cl или F, причем Q может находиться как в конечном

положении, так и не в конечном положении,  $R^5_f$  представляет линейный или разветвленный перфторированный алкилен, содержащий от 4 до 15 атомов углерода, Z представляет  $\text{COO}^-$  или  $\text{SO}_3^-$ ,  $M_a$  представляет катион, включая ион щелочного металла или ион аммония.

Представительными примерами поверхностно-активных веществ, соответствующих вышеуказанной формуле (V), являются перфторалкановые кислоты и их соли, такие как перфторкаприловая кислота и ее соли, в частности аммониевые соли. Другие фторированные поверхностно-активные вещества включают перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, такие как описанные в европейских патентах EP 1059342, EP 712882, EP 752432, EP 816397 и патентах США №№6025307, 6103843 и 6126849. Прочие возможные поверхностно-активные вещества описаны в патентах США №№5229480, 5763552, 5688884, 5700859, 5804650, 5895799 и в публикациях WO 00/22002 и WO 00/71590.

Поскольку присутствие фторированных поверхностно-активных веществ, обычно используемых при водной эмульсионной полимеризации, поднимает ряд вопросов, связанных с охраной окружающей среды, и поскольку такие поверхностно-активные вещества достаточно дороги, разработаны способы удаления и выделения указанных фторированных поверхностно-активных веществ из водных дисперсий фторсодержащих полимеров. Количество фторированного поверхностно-активного вещества в водной дисперсии фторполимера может быть уменьшено рядом способов.

В соответствии с одним из вариантов реализации настоящего изобретения для уменьшения количества фторированного поверхностно-активного вещества к дисперсии фторсодержащего полимера добавляется неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт, например, соответствующий описанному выше, а затем дисперсия фторсодержащего полимера приводится в контакт с анионообменной смолой. Такой способ подробно описан в публикации WO 00/35971. Такой анионообменный процесс предпочтительно выполняется в сильно щелочной среде. Соответственно ионообменная смола будет предпочтительно иметь ОН-форму, хотя можно использовать и такие анионы, как фторид, хлорид или сульфат. Конкретная основность ионообменной смолы не является особо важной. Предпочтительно использовать сильно щелочные смолы, поскольку они обладают более высокой эффективностью удаления фторированного поверхностно-активного вещества. Данный процесс может осуществляться путем пропускания дисперсии фторсодержащего полимера через колонку, содержащую ионообменную смолу, или, альтернативно, путем перемешивания дисперсии фторсодержащего полимера с ионообменной смолой, после чего дисперсия фторсодержащего полимера может быть отделена путем фильтрования. Используя такой способ, количество фторированного поверхностно-активного вещества можно уменьшить до концентраций, меньших, чем 250 ppm, или даже меньших, чем 100 ppm.

Если указанное фторированное поверхностно-активное вещество в форме свободной кислоты отгоняется с паром, для уменьшения количества указанного фторированного поверхностно-активного вещества можно альтернативно использовать следующий способ. Отгоняющееся с паром фторированное поверхностно-активное вещество в форме свободной кислоты можно удалить из водной дисперсии фторсодержащего полимера путем добавления к указанной водной дисперсии фторсодержащего полимера неионогенного поверхностно-активного вещества, предпочтительно неионогенного поверхностно-активного вещества,

содержащего этоксилированный спирт, при значениях рН указанной водной дисперсии фторсодержащего полимера, меньших, чем 5, удаляя отгоняющееся с паром фторированное поверхностно-активное вещество перегонкой до тех пор, пока концентрация указанного отгоняющегося с паром фторированного

5 поверхностно-активного вещества не достигнет требуемого уровня. Такой способ описан в немецком патенте DE 10018853.

Кроме того, количество фторированного поверхностно-активного вещества может быть уменьшено до требуемого уровня путем использования ультрафильтрации, как

10 это описано в патенте США №4369266.

Как правило, этот способ будет одновременно также увеличивать количество сухого вещества в указанной дисперсии и, следовательно, может использоваться для одновременного удаления фторированного поверхностно-активного вещества и

15 концентрирования дисперсии.

Содержание сухого полимера, которое может быть получено в конце эмульсионной полимеризации, обычно колеблется между 10% и 45% весовыми. В целях экономии и удобства дисперсии фторполимеров обычно предпочтительно должны содержать от 30% до 70% весовых фторполимера. Обычно содержание сухого полимера в

20 указанной дисперсии фторполимера составляет от 40 до 65% весовых. Если содержание сухого вещества, достигнутое в конце полимеризации, является слишком низким, дисперсия обычно подвергается концентрированию для получения требуемого содержания сухого вещества. Обычно после уменьшения содержания фторированного поверхностно-активного вещества водную дисперсию можно

25 подвергнуть концентрированию. Однако можно также уменьшать количество фторированного поверхностно-активного вещества и в подвергнутой концентрированию дисперсии или одновременно с концентрированием, как описано выше.

Для увеличения количества твердого фторсодержащего полимера можно использовать любой подходящий или известный способ концентрирования. Подходящие способы концентрирования включают ультрафильтрацию, термическое концентрирование, термическую декантацию и электродекантацию как описано в патенте Великобритании GB 642025. Концентрирование обычно выполняется в

35 присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества, которое добавляется для стабилизации дисперсии в процессе концентрирования. В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения концентрирование выполнялось в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества, содержащего

40 этоксилированный алифатический спирт. Количество указанного неионогенного поверхностно-активного вещества, которое обычно должно присутствовать в дисперсии при ее концентрировании, обычно составляет от 2% весовых до 15% весовых, предпочтительно от 3% весовых до 10% весовых.

Способ ультрафильтрации включает стадии (а) добавления в дисперсию, которую

45 требуется сконцентрировать, неионогенного поверхностно-активного вещества и (b) пропускания указанной дисперсии через полупроницаемую ультрафильтрационную мембрану для разделения дисперсии на сконцентрированную дисперсию фторсодержащего полимера и проходящую через мембрану воду и водорастворимые

50 вещества. Пропускание обычно производится со скоростью подачи от 2 до 7 метров в секунду и зависит от насосов, которые не допускают контакта фторсодержащего полимера с деталями, приводящего к возникновению сил трения.

Для увеличения содержания сухого фторированного полимера в водной дисперсии

можно также использовать термическую декантацию. В этом способе к дисперсии фторсодержащего полимера, которую требуется сконцентрировать, добавляется неионогенное поверхностно-активное вещество, и затем дисперсия нагревается так, чтобы образовывался всплывающий слой, который затем можно декантировать и который обычно содержит воду и некоторое количество неионогенного поверхностно-активного вещества, а другой слой будет содержать сконцентрированную дисперсию. Этот способ описан, например, в патенте США 3037953 и в европейском патенте EP 818506. Термическое концентрирование включает нагревание дисперсии и удаление воды под уменьшенным давлением до тех пор, пока не будет достигнута требуемая концентрация.

После уменьшения содержания фторированного поверхностно-активного вещества и факультативного концентрирования дисперсии фторполимера получается дисперсия фторполимера, содержащая фторированное поверхностно-активное вещество в количестве, не превышающем 250 ppm, предпочтительно не превышающем 100 ppm, основываясь на весе сухого фторполимера в указанной дисперсии. Часто концентрация фторированного поверхностно-активного вещества может быть уменьшена до 50 ppm или менее, или даже до 30 ppm или менее. Указанная дисперсия будет далее содержать неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт. Его количество должно, как правило, составлять от 2 до 15% весовых, основываясь на весе сухого фторполимера. Обычно содержание указанного неионогенного поверхностно-активного вещества составляет от 3 до 10% весовых. Количество неионогенного поверхностно-активного вещества, содержащего этоксилированный алифатический спирт, может зависеть от количества стабилизирующего поверхностно-активного вещества, использованного во время удаления фторированного поверхностно-активного вещества, и (или) во время факультативного концентрирования дисперсии. Однако количество неионогенного поверхностно-активного вещества, содержащего этоксилированный алифатический спирт, можно скорректировать путем добавления дополнительного неионогенного поверхностно-активного вещества для достижения требуемого количества неионогенного поверхностно-активного вещества в рамках указанного выше его содержания в дисперсии.

Содержание сухого перерабатываемого в расплаве фторполимера в водной дисперсии, использованной в настоящем способе, обычно составляет от 30 до 70% весовых, предпочтительно от 40 до 65% весовых. Однако при приготовлении конечного облицовочного раствора указанная водная дисперсия может разбавляться водой и (или) растворителями и (или) может объединяться с дополнительными компонентами или ингредиентами покрытия.

Например, для покрытия изделий из металлов, в частности для покрытия кухонной утвари, такая окончательная облицовочная композиция может быть получена путем последующего смешивания указанной водной дисперсии с термостойкими полимерами, такими как имиды полиамидов, полиимиды, сульфиды полиимидов или полиариленов. Для получения готовой облицовочной композиции могут добавляться и другие дополнительные компоненты, например пигменты и слюда. Такие дополнительные компоненты обычно диспергируются в органических растворителях, например в толуоле, ксилоле или N-метилпирролидоне. Указанные дисперсии фторсодержащих полимеров обычно составляют от 10 до 95% весовых окончательной композиции. Облицовочные композиции для покрытия металлов и использованные в них компоненты описаны, например, в публикациях WO 02/78862, WO 94/14904, в

европейском патенте EP 22257 и в патенте США №3489595.

Водная облицовочная композиция, использованная в способе, являющемся предметом настоящего изобретения, содержащая перерабатываемый в расплаве фторполимер, фторированное поверхностно-активное вещество в количестве, не превышающем 250 ppm, основываясь на весе сухого фторполимера в указанной водной дисперсии, и неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный спирт, а также факультативные дополнительные компоненты, обычно обладает хорошей смачивающей способностью и хорошими пленкообразующими свойствами при покрытии подложек, имеющих поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера. Эти свойства лучше таковых у аналогичной дисперсии, содержащей имеющие ароматические группы неионогенные поверхностно-активные вещества, такие как Triton™ X-100.

Указанная водная дисперсия может использоваться для покрытия различных подложек, имеющих поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера. Примеры подходящих подложек включают металл, часто алюминий или нержавеющей сталь, используемые для изготовления кухонной утвари или для промышленного применения, полимерные подложки, такие как полиэфирные и полипропиленовые подложки, или бумажные подложки. Подложки также могут являться ткаными или неткаными материалами, в частности стекловолокном или стеклотканью. Указанные подложки далее характеризуются наличием поверхности, имеющей слой фторполимера.

Указанный фторполимер на поверхности указанной подложки может являться любым фторполимером, имеющим частично или полностью фторированную основную цепочку. Указанный фторполимер указанного слоя, образующего указанную поверхность указанной подложки, может быть как перерабатываемым в расплаве, так и иным. Обычно указанный фторполимер является полимером, имеющим основную цепь, фторированную, по меньшей мере, на 40% по весу, предпочтительно фторированную, по меньшей мере, на 50% по весу, более предпочтительно фторированную, по меньшей мере, на 60% по весу. Указанный фторполимер может также иметь полностью фторированную основную цепочку, примером чего может служить ПТФЭ (PTFE). Указанный фторполимер может являться гомо- или сополимером, а также смесью разных фторполимеров. Примеры фторполимеров включают сополимеры тетрафторэтилена, в особенности сополимеры тетрафторэтилена/гексафторпропилена, тетрафторэтилена/перфтор(алкилвиниловых) эфиров с перфторалкильными радикалами, содержащими от 1 до 5 атомов C, в частности перфтор(н-пропилвиниловых) эфиров, тетрафторэтилена/этилена, тетрафторэтилена/трифторхлорэтилена, трифторхлорэтилена/этилена, тетрафторэтилена/фтористого винилидена и гексафторпропилена/фтористого винилидена, и тройные сополимеры тетрафторэтилена/перфтор(алкилвинилового) эфира/гексафторпропилена, тетрафторэтилена/этилена/гексафторпропилена, тетрафторэтилена/фтористого винилидена/гексафторпропилена, или четверными сополимерами тетрафторэтилена/фтористого винилидена/гексафторпропилена/перфтор(алкилвиниловых) эфиров и тетрафторэтилена/этилена/гексафторпропилена/перфтор(алкилвиниловых) эфиров. Другие фторполимеры включают поливинилфторид, поливинилиденфторид и политрифторхлорэтилен. Предпочтительным фторполимером является гомополимер TFE.

Для нанесения облицовочной композиции можно использовать множество

различных способов нанесения покрытия, например нанесение кистью, распыление, погружение, нанесение валиком, промазка и т.п. Предпочтительным способом нанесения покрытия является погружение (окунание). Покрываемая подложка обычно может приводиться в контакт в водной облицовочной композиции при комнатной температуре (как правило, примерно 20-25°C). После нанесения обработанная поверхность может высушиваться при комнатной или повышенной температуре. Например, обработанная поверхность может высушиваться в конвейерной печи, температура на входе которой равняется 70°C и повышается по мере продвижения по печи вплоть до, например, 400°C на выходе печи.

Следующие примеры более подробно иллюстрируют настоящее изобретение, однако настоящее изобретение не ограничивается приведенными примерами.

#### ПРИМЕРЫ

##### Сокращения

PTFE: политетрафторэтилен

APFOA: аммониевая соль перфторкаприловой кислоты

Genapol™ X-080: неионогенный этоксилированный спирт, серийно выпускаемый компанией Clariant GmbH

TFX 5060: дисперсия PTFE, серийно выпускаемая компанией 3M, Dyneon

TFX 5065: дисперсия PTFE, серийно выпускаемая компанией 3M, Dyneon

##### Методы испытаний

- Показатель текучести расплава (MFI) определялся согласно ASTM D1238 при 372°C/5 кг. MFI выражался в г/10 мин.

- Температура плавления определялась согласно ASTM D4591.

- Поверхностное натяжение измерялось согласно DIN 53914 (plate method) при 25°C.

##### Стеклоткань, предварительно покрытая PTFE

Стеклоткань (тип US 2116, 105 г/м<sup>2</sup>, выпускаемая компанией PD-Interglas Technologies AG) покрывалась TFX 5060 способом погружения в два приема, после чего покрывалась TFX 5065 способом погружения в два приема, с получением конечного веса покрытия в 206 г/м<sup>2</sup>. В промежутке между каждым погружением стеклоткань высушивалась и обжигалась в печи при температуре, начинающейся с 70°C и повышающейся до 400°C.

##### Пример 1

Дисперсия фторполимера TFE/PPVE-1 (96/4% весовых, MFI=16, температура плавления=310°C) с размером частиц около 200 нм, содержащая 30% весовых сухого вещества, получалась способом эмульсионной полимеризации. К указанной дисперсии добавляли 5% весовых Genapol™ X-080, основываясь на количестве сухого вещества в дисперсии. Указанная дисперсия содержала примерно 0.1% весовых APFOA, основываясь на общем весе дисперсии (=4350 ppm, основываясь на весе сухого полимера). Указанная эмульсия полимера приводилась в контакт с анионообменной смолой для снижения содержания APFOA в дисперсии до 7 ppm, основываясь на общем весе дисперсии (=30 ppm, основываясь на весе сухого полимера). Дисперсия подвергалась термическому концентрированию. Полученная таким способом дисперсия использовалась для покрытия стеклоткани, предварительно покрытой PTFE, способом погружения. Дисперсия обладала хорошими смачивающими свойствами в отношении стеклоткани, предварительно покрытой PTFE. Было получено ровное покрытие с весом покрытия 13 г/см<sup>2</sup>. Измеренное поверхностное натяжение указанной дисперсии равнялось 28.7 мН/м.

##### Сравнительный пример С-1

Сравнительный пример 1 осуществлялся, в сущности, аналогично примеру 1, однако с использованием 5% Triton™ X-100, этоксилированного п-изооктилфенола вместо Genapol™ X-080, наблюдалось очень плохое смачивание предварительно покрытой PTFE стеклоткани. Поверхностное натяжение полученной дисперсии

равнялось 34 мН/м.

Сопоставительный пример 2

Повторялся Сопоставительный пример 1 с тем исключением, что из дисперсии не удалялся APFOA. Было получено хорошее покрытие, и поверхностное натяжение дисперсии равнялось 29.6 мН/м.

#### Формула изобретения

1. Способ покрытия подложки, имеющей поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера, включающий

(i) подложку, имеющую поверхность, характеризующуюся слоем фторполимера, (ii) получение водной дисперсии, содержащей:

(a) частицы перерабатываемого в расплаве фторполимера в количестве от 30 до 70 вес.%;

(b) фторированное поверхностно-активное вещество в количестве, не превышающем  $250 \text{ млн}^{-1}$ , основываясь на количестве сухого фторполимера в указанной водной дисперсии;

(c) неионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее этоксилированный алифатический спирт в количестве от 2 до 15 вес.%, основываясь на общем количестве сухого вещества в указанной водной дисперсии;

причем указанная водная дисперсия не содержит или практически не содержит неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие ароматические группы, (iii) факультативное разбавление указанной водной дисперсии и (или) добавление к ней дополнительных компонентов для приготовления облицовочной композиции; и (iv) нанесение указанной облицовочной композиции, по меньшей мере, на часть указанной поверхности указанной подложки, характеризующейся указанным слоем указанного фторполимера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная подложка является металлической подложкой или тканью.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный перерабатываемый в расплаве фторполимер является фтортермопластом.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что указанный фтортермопласт имеет температуру плавления в интервале от 100 до  $330^\circ\text{C}$ .

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный фторполимер выбирается из группы, включающей сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена и фтористого винилидена, сополимер тетрафторэтилена и фторированного винилового эфира, сополимер тетрафторэтилена, этилена и гексафторпропилена и сополимер тетрафторэтилена, гексафторпропилена и перфторированного винилового эфира.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный этоксилированный алифатический спирт соответствует формуле



где  $\text{R}^1$  представляет линейную или разветвленную алифатическую углеводородную группу, содержащую, по меньшей мере, 6 атомов углерода,  $\text{R}^2$  представляет водород или алкильную группу  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , а  $n$  имеет значение от 2 до 40.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что  $n$  имеет значение от 5 до 12, и тем, что  $R^1$  содержит от 8 до 18 атомов углерода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50