



(10) 授权公告号 CN 114630874 B

(45) 授权公告日 2023.12.05

(21) 申请号 202080075706.8

(22) 申请日 2020.10.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114630874 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(30) 优先权数据  
62/930,360 2019.11.04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2020/060061 2020.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/090111 EN 2021.05.14

(73) 专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 景乃勇 谷澄 克劳斯·辛策  
涛·Q·阮 彼得·J·斯科特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.  
C09D 127/18 (2006.01)  
C08F 214/26 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 110088211 A, 2019.08.02  
CN 101111538 A, 2008.01.23  
WO 2019018352 A1, 2019.01.24  
CN 101679562 A, 2010.03.24  
US 2014066572 A1, 2014.03.06

审查员 冯雪

权利要求书3页 说明书29页

(54) 发明名称

包含具有烯键式不饱和基团和电子供体基团的固化剂的含氟聚合物组合物及用其涂覆的基底

(57) 摘要

本发明描述了一种制备交联的含氟聚合物的方法。该方法包括将组合物施加到基底,其中该组合物包含含氟聚合物和氟化溶剂、一种或多种固化剂,该一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体。该方法还包括去除该溶剂并且用光化(例如,紫外线“UV”)辐射来固化该含氟聚合物。本发明还描述了一种组合物,该组合物包含:溶解于氟化溶剂中的含氟聚合物,以及一种或多种固化剂,该一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体;以及描述了包含该交联的含氟聚合物的制品。

1. 一种制备交联的含氟聚合物的方法,所述方法包括:
  - i) 将组合物施加到基底,其中所述组合物包含:  
氟化溶剂和含氟聚合物,其中所述含氟聚合物包含:  
至少90重量%的来源于全氟化单体的聚合单元,使得所述含氟聚合物溶解于所述氟化溶剂中;以及  
选自碘、溴和氯的固化位点;以及  
一种或多种固化剂,所述一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体;  
其中所述组合物缺乏有机过氧化物;
  - ii) 去除所述溶剂;
  - iii) 用光化辐射固化所述含氟聚合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光化辐射包括紫外线辐射。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物具有小于5重量%的VDF的聚合单元。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物具有小于4重量%的VDF的聚合单元。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物具有小于3重量%的VDF的聚合单元。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物具有小于2重量%的VDF的聚合单元。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物具有小于1重量%的VDF的聚合单元。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述全氟化单体选自四氟乙烯(TFE)和一种或多种不饱和全氟化烷基醚。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述含氟聚合物的所述不饱和全氟化烷基醚具有以下通式
$$R_f-O-(CF_2)_n-CF=CF_2$$
其中n为1或0,并且 $R_f$ 为全氟烷基或全氟醚基团。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中包含所述电子供体基团的所述固化剂为胺化合物。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述胺化合物为伯胺、仲胺或叔胺。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述胺化合物为氨基有机硅烷酯化合物或酯等同物。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固化剂包含至少两个烯键式不饱和基团。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固化剂包含至少一个烯键式不饱和基团和至少一个烷氧基硅烷基团。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烯键式不饱和基团选自(甲基)丙烯酰基或烯基。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固化剂为直链的、支链的或包含环状基团。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物还包含缺乏一个或多个胺基团的烷氧基硅烷化合物。

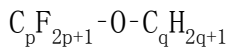
18. 根据权利要求1所述的方法,其中基于所述含氟聚合物的总重量计,所述含氟聚合物包含40重量%至60重量%的TFE的聚合单元。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物包含0重量%至5重量%的来源于非氟化或部分氟化单体的聚合单元。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中基于所述含氟聚合物和所述氟化溶剂的重量计,所述组合物包含0.01重量%至25重量%的所述含氟聚合物。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氟化溶剂为部分氟化的醚。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氟化溶剂具有下式:



其中 $q$ 为1至5的整数,并且 $p$ 为5至11的整数。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中 $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$ -单元为支链的。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氟化溶剂具有小于1000的GWP。

25. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物还包含第二含氟聚合物。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述第二含氟聚合物缺乏选自碘、溴和氯的固化位点。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中所述第二含氟聚合物不溶解于所述氟化溶剂中。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述第二含氟聚合物包含结晶含氟聚合物颗粒。

29. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基底为剥离衬垫、有机基底或无机基底。

30. 一种组合物,所述组合物包含氟化溶剂和含氟聚合物,

其中所述含氟聚合物包含:

至少90重量%的来源于全氟化单体的聚合单元,使得所述含氟聚合物溶解于所述氟化溶剂中;以及

选自碘、溴和氯的固化位点;

一种或多种固化剂,所述一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体;

其中所述组合物缺乏有机过氧化物。

31. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述含氟聚合物、氟化溶剂、包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体的固化剂进一步根据权利要求2至28中任一项进行表征。

32. 一种制品,所述制品包含交联的含氟聚合物组合物,基于所述含氟聚合物的总重量计,所述交联的含氟聚合物组合物包含至少90重量%的来源于全氟化单体的聚合单元;其中所述含氟聚合物与烯键式不饱和基团、烷氧基硅烷基团或它们的组合交联,并且所述交联的含氟聚合物组合物包含具有电子供体基团或其残基的化合物;其中所述组合物缺乏有机过氧化物;其中所述含氟聚合物的一部分包含选自碘、溴、氯或它们的组合的一个或多个固化位点。

33. 根据权利要求32所述的制品,其中在5g交联的含氟聚合物/95g溶剂的浓度下,95%至100%的所述交联的含氟聚合物在25°C下12小时内不溶解于3-乙氧基全氟化2-甲基己烷溶剂中。

34. 根据权利要求32所述的制品,其中所述制品为所述交联的含氟聚合物组合物的片材。

35. 根据权利要求32所述的制品,其中所述制品还包括基底,并且所述交联的含氟聚合物设置在所述基底的表面上。

36. 根据权利要求32所述的制品,其中所述含氟聚合物进一步根据权利要求2至28中任一项进行表征。

## 包含具有烯键式不饱和基团和电子供体基团的固化剂的含氟聚合物组合物及其涂覆的基底

### 发明内容

[0001] 在一个实施方案中,描述了一种制备交联的含氟聚合物的方法。该方法包括将组合物施加到基底,其中该组合物包含含氟聚合物和氟化溶剂、一种或多种固化剂,该一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体。该方法还包括去除该溶剂并且用光化(例如,紫外线“UV”)辐射来固化该含氟聚合物。

[0002] 在另一个实施方案中,描述了一种组合物,该组合物包含:溶解于氟化溶剂中的含氟聚合物,以及一种或多种固化剂,该一种或多种固化剂包含烯键式不饱和基团和电子供体基团或其前体。

[0003] 在这些实施方案中的每个实施方案中,含氟聚合物包含足量(例如,至少90重量%)来源于全氟化单体的聚合单元,使得含氟聚合物溶解于氟化溶剂中。含氟聚合物还包含选自碘、溴和氯的固化位点。

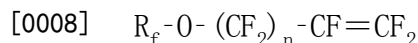
[0004] 还描述了制品,诸如包含本文所述交联的含氟聚合物组合物的片材或经涂覆的基底。

### 具体实施方式

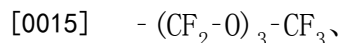
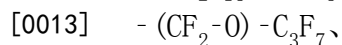
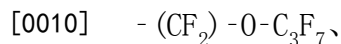
[0005] 本文描述了包含溶解于氟化溶剂中的含氟聚合物的组合物、诸如膜和经涂覆的基底之类的制品以及制备交联剂含氟聚合物的方法。

[0006] 本文所述的含氟聚合物是主要包含或仅包含来源于两种或更多种全氟化共聚单体的(例如,重复的)聚合单元的共聚物。共聚物是指由两种或更多种单体的同时聚合得到的聚合物材料。在一些实施方案中,共聚单体包括四氟乙烯(TFE)和一种或多种不饱和全氟化(例如,烯基、乙烯基)烷基醚。

[0007] 在一些有利的实施方案中,所述一种或多种不饱和全氟化烷基醚选自以下通式:



[0009] 其中n为1(烯丙基醚)或0(乙烯基醚),并且 $R_f$ 表示全氟烷基残基,其可被氧原子间断一次或多于一次。 $R_f$ 可含有至多10个碳原子,例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个碳原子。优选地 $R_f$ 含有至多8个、更优选地至多6个碳原子、并且最优选地3个或4个碳原子。在一个实施方案中, $R_f$ 具有3个碳原子。在另一个实施方案中, $R_f$ 具有1个碳原子。 $R_f$ 可以是直链或支链的,并且它可以含有或不含有环状单元。 $R_f$ 的具体示例包括具有一个或多个醚官能团的残基,包括但不限于:



[0016]  $-(CF_2CF_2-O)-C_3F_7$ 、

[0017]  $-(CF_2CF_2-O)_2-C_2F_5$ 、

[0018]  $-(CF_2CF_2-O)_3-CF_3$ 。

[0019]  $R_f$ 的其他具体示例包括不含醚官能团的残基,并且包括但不限于 $-C_4F_9$ ;  $-C_3F_7$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-CF_3$ 的残基,其中 $C_4$ 和 $C_3$ 残基可为支链的或直链的,但优选地为直链的。

[0020] 合适的全氟化烷基乙烯基醚(PAVE)和全氟化烷基烯丙基醚(PAAE)的具体示例包括但不限于全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、全氟(正丙基乙烯基)醚(PPVE-1)、全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚、 $CF_2=CF-O-CF_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-O-CF_2-O-C_3F_7$ 、 $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ 和其烯丙基醚同源物。烯丙基醚的具体示例包括 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_3$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-(CF_3)_3-O-CF_3$ 。

[0021] 其他示例包括但不限于欧洲专利申请EP 1,997,795 B1中所描述的乙烯基醚。

[0022] 如上所述的全氟化醚是可商购获得的,例如购自俄罗斯圣彼得堡的安联公司(Anles Ltd. St. Petersburg, Russia)和其他公司,或者可以根据美国专利4,349,650(Krespan)或欧洲专利1,997,795中描述的方法制备或通过技术人员已知的方法的修改来制备。

[0023] 在一些实施方案中,所述一种或多种不饱和全氟化烷基醚包括不饱和环状全氟化烷基醚,诸如2,2-双三氟甲基-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯。在其他实施方案中,含氟聚合物基本上不含不饱和环状全氟化烷基醚,诸如2,2-双三氟甲基-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯。所谓“基本上不含”意指量为零或足够低,使得含氟聚合物特性大致相同。

[0024] 在一些有利的实施方案中,含氟聚合物主要或仅来源于全氟化共聚单体,该全氟化共聚单体包括四氟乙烯(TFE)和上述一种或多种不饱和全氟化烷基醚。如本文所用,“主要”是指基于含氟聚合物的总重量计至少90重量%的含氟聚合物的聚合单元来源于此类全氟化共聚单体,诸如四氟乙烯(TFE)和一种或多种不饱和全氟化烷基醚。在一些实施方案中,含氟聚合物包含基于该含氟聚合物的总重量计至少91重量%、92重量%、93重量%、94重量%、95重量%、96重量%或97重量%或更多的此类全氟化共聚单体。含氟聚合物可含有至少40重量%、45重量%或50重量%的来源于TFE的聚合单元。在一些实施方案中,来源于TFE的聚合单元的最大量不大于60重量%。

[0025] 含氟聚合物通常包含来源于不饱和全氟化烷基醚(PAVE)(例如,PMVE、PAAE或它们的组合)中的一种或多种的聚合单元,其量为基于含氟聚合物的总聚合单体单元计至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、45重量%或50重量%。在一些实施方案中,基于含氟聚合物的总聚合单体单元计,含氟聚合物包含不大于50重量%、45重量%、40重量%或35重量%的来源于不饱和全氟化烷基醚(PMVE、PAAE或它们的组合)中的一种或多种的聚合单元。来源于TFE的单元与上述全氟化烷基醚的摩尔比可为例如1:1至5:1。在一些实施方案中,摩尔比在1.5:1至3:1的范围内。

[0026] 含氟聚合物可为热塑性的,但在一个优选的实施方案中,含氟聚合物为无定形的。如本文所用,无定形含氟聚合物是基本上不含结晶度或不具有显著熔点(峰最大值)的材料,所述熔点根据DIN EN ISO11357-3:2013-04在氮气流且加热速率为 $10^{\circ}C/min$ 下通过差示扫描量热法测定。通常,无定形含氟聚合物具有小于 $26^{\circ}C$ 、小于 $20^{\circ}C$ 或小于 $0^{\circ}C$ ,以及例

如-40℃至20℃、或-50℃至15℃、或-55℃至10℃的玻璃化转变温度(Tg)。含氟聚合物通常可具有约2至约150、例如10至100、或20至70的门尼粘度(在121℃下为ML 1+10)。对于包含环状全氟化烷基醚单元的无定形聚合物,玻璃化转变温度通常为至少70℃、80℃或90℃,并且范围可为至高220℃、250℃、270℃或290℃。MFI(297℃/5kg)介于0.1g/10min和1000g/10min之间。

[0027] 在其他实施方案中,含氟聚合物可具有小于150℃或100℃的熔点。

[0028] 含氟聚合物优选地为含有一个或多个固化位点的可固化含氟聚合物。固化位点是在固化剂或固化体系存在下反应以交联聚合物的官能团。固化位点通常通过共聚固化位点单体来引入,固化位点单体是已经含有固化位点或固化位点的前体的官能性共聚单体。交联的一个迹象是干燥和固化的涂料组合物不溶于涂料的氟化溶剂。

[0029] 固化位点可通过使用固化位点单体引入聚合物中,所述固化位点单体即如下文将描述的官能单体、官能链转移剂和启动分子。含氟弹性体可含有对多于一类固化剂具有反应性的固化位点。

[0030] 可固化含氟弹性体还可含有主链中的固化位点、作为侧基的固化位点或末端位置处的固化位点。含氟聚合物主链内的固化位点可通过使用合适的固化位点单体引入。固化位点单体是含有一个或多个可充当固化位点的官能团的单体,或含有可转化成固化位点的前体。

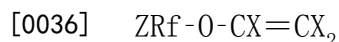
[0031] 在一些实施方案中,固化位点包含碘原子或溴原子。

[0032] 可通过在聚合中使用含碘链转移剂来引入含碘固化位点端基。含碘的链转移剂更详细描述于下文中。可使用如下所述的卤代氧化还原体系来引入碘端基。

[0033] 除了碘固化位点之外,还可存在其他固化位点,例如含Br固化位点或含有一个或多个腈基的固化位点。含Br固化位点可由含Br固化位点单体引入。

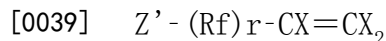
[0034] 固化位点共聚单体的示例包括例如:

[0035] (a) 溴(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚或碘(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚,例如包括具有下式的那些:



[0037] 其中,每个X可相同或不同并表示H或F,Z为Br或I,Rf为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>(全)氟亚烷基,其任选地含有氯和/或醚氧原子。合适的示例包括ZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CFZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>或ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>,其中Z表示I的Br;以及

[0038] (b) 溴代全氟烯烃或碘代全氟烯烃,诸如具有下式的那些:



[0040] 其中每个X独立地表示H或F,Z'为Br或I,Rf为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>全氟亚烷基,其任选地含有氯原子,并且r为0或1;以及

[0041] (c) 非氟化溴烯烃和非氟化碘烯烃,诸如溴乙烯、碘乙烯、4-溴-1-丁烯和4-碘-1-丁烯。

[0042] 具体示例包括但不限于符合(b)的化合物,其中X为H,例如X为H并且Rf为C<sub>1</sub>至C<sub>3</sub>全氟亚烷基的化合物。特定示例包括:溴代或碘代三氟乙烯、4-溴-全氟丁烯-1、4-碘-全氟丁烯-1、或溴代或碘代氟烯烃,诸如1-碘,2,2-二氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、4-碘-3,3,4,

4,-四氟丁烯-1和4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;6-碘-3,3,4,4,5,5,6,6-八氟己烯-1。

[0043] 在一些实施方案中,固化位点包含氯原子。此类固化位点单体包括由以下通式表示的那些: $CX_1X_2=CY_1Y_2$ ,其中 $X_1$ 、 $X_2$ 独立地为H和F; $Y_1$ 为H、F或Cl;并且 $Y_2$ 为Cl、具有至少一个Cl取代基的氟代烷基基团( $R_F$ )、具有至少一个Cl取代基的氟代醚基团( $OR_F$ )、或 $-CF_2-OR_F$ 。氟代烷基基团( $R_F$ )通常为部分或完全氟化的 $C_1-C_5$ 烷基基团。具有氯原子的固化位点单体的示例包括 $CF_2=CFC1$ 、 $CF_2=CF-CF_2C1$ 、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_n-C1$ , $n=1-4$ ;  $CH_2=CHCl$ 、 $CH_2=CCl_2$ 。

[0044] 通常,相对于含氟聚合物的总重量,含氟聚合物中的碘或溴或氯或其组合的量介于0.001重量%和5重量%之间,优选地介于0.01重量%和2.5重量%之间,或为0.1重量%至1重量%,或为0.2重量%至0.6重量%。在一个实施方案中,基于含氟聚合物的总重量计,可固化的含氟聚合物含有介于0.001重量%和5重量%之间,优选地介于0.01重量%和2.5重量%之间,或0.1重量%至1重量%,更优选地介于0.2重量%至0.6重量%之间的碘。

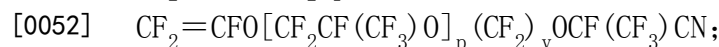
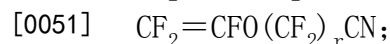
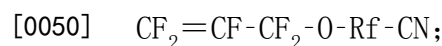
[0045] 该组合物可任选地还包含缺乏卤素固化位点的第二含氟聚合物。缺乏卤素固化位点的含氟聚合物的量通常小于总含氟聚合物的50重量%、45重量%、40重量%、35重量%、30重量%、25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。因此,该组合物具有足量带卤素固化位点的含氟聚合物,使得实现充分交联。

[0046] 在一个实施方案中,该组合物还包含主要或仅来源于两种或更多种全氟化共聚单体的第二含氟聚合物,所述两种或更多种全氟化共聚单体包括四氟乙烯(TFE)和一种或多种不饱和环状全氟化烷基醚,诸如2,2-双三氟甲基-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯。此类含氟聚合物可以“TEFLON™AF”、“CYTOP™”和“HYFLON™”商购获得。

[0047] 在一些实施方案中,第二含氟聚合物包含含腈固化位点。当利用具有不同固化位点的含氟聚合物的组合时,该组合物可表征为双重固化,其包含对不同固化体系具有反应性的不同固化位点。

[0048] 具有含腈固化位点的含氟聚合物是已知的,诸如美国专利6,720,360中所述。

[0049] 含腈固化位点可对其他固化体系具有反应性,这些固化体系例如但不限于双酚固化体系、过氧化物固化体系、三嗪固化体系,尤其是胺固化体系。含腈固化位点单体的示例符合下式:



[0054] 其中,r表示2至12的整数;p表示0至4的整数;k表示1或2;v表示0至6的整数;u表示1至6的整数, $R_f$ 为全氟亚烷基或二价全氟醚基团。含腈氟化单体的具体示例包括但不限于全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $CF_2=CF_2(CF_2)_5CN$ 和 $CF_2=CF_2(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$ 。

[0055] 在一些实施方案中,含腈固化位点共聚单体的量为通常至少0.5重量%、1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%或5重量%且通常不大于10重量%;以上均基于含氟聚合物的总重量计。用于腈固化位点的合适的固化剂是本领域已知的,并且包括但不限于脒、酰胺脒和以引用的方式并入本文的W02008/094758A1中所述的其他者。

[0056] 在其他实施方案中,该组合物基本上不含具有含腈固化位点的含氟聚合物。

[0057] 在其他实施方案中,可利用卤代链转移剂来提供末端固化位点。链转移剂为能够与增长的聚合物链反应并且终止链增长的化合物。报导用于产生含氟弹性体的链转移剂的示例包括具有式 $RI_x$ 的那些,其中R为具有1至12个碳原子的x价氟烷基或氟亚烷基,其可插入有一个或多个醚氧,并且也可含有氯和/或溴原子。R可以为Rf,并且Rf可以为可被醚氧间断一次或多于一次的x价(全)氟烷基或(全)氟亚烷基基团。示例包括 $\alpha$ - $\omega$ 二碘烷烃、 $\alpha$ - $\omega$ 二碘氟烷烃和 $\alpha$ - $\omega$ 二碘全氟烷烃,其可含有一个或多个悬链醚氧。“ $\alpha$ - $\omega$ ”表示碘原子位于分子的末端位置。此类化合物可由通式X-R-Y表示,X和Y为I,并且R如上所述。具体示例包括二碘甲烷、 $\alpha$ - $\omega$ (或1,4-)二碘丁烷、 $\alpha$ - $\omega$ (或1,3-)二碘丙烷、 $\alpha$ - $\omega$ (或1,5-)二碘戊烷、 $\alpha$ - $\omega$ (或1,6-)二碘己烷和1,2-二碘全氟乙烷。其他示例包括下式的氟化二碘醚化合物:

[0058]  $R_f-CF(I)-(CX_2)_n-(CX_2CXR)_m-O-R''f-O_k-(CXR'CX_2)_p-(CX_2)_q-CF(I)-R'f$

[0059] 其中X独立地选自F、H和Cl;R<sub>f</sub>和R'<sub>f</sub>独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;R为F或者包含1至3个碳的部分氟化或全氟化烷烃;R''<sub>f</sub>为具有1至5个碳的二价氟代烷亚基或具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化烷亚基醚;k为0或1;并且n、m和p独立地选自0-5的整数,其中,n加m为至少1,并且p加q为至少1。

[0060] 含氟聚合物可能含有或可能不含来源于至少一种改性单体的单元。改性单体可将支化位点引入聚合物体系结构中。通常,改性单体为双烯烃、双烯烃醚或聚醚。双烯烃和双烯烃(聚)醚可为全氟化的、部分氟化的或非氟化的。优选地,它们是全氟化的。合适的全氟化双烯醚包括由以下通式表示的那些:

[0061]  $CF_2=CF-(CF_2)_n-O-(Rf)-O-(CF_2)_m-CF=CF_2$

[0062] 其中n和m彼此独立地为1或0,并且其中Rf表示可插入有一个或多个氧原子并且包含至多30个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂族或芳族烃残基。特定合适的全氟化双烯醚为由下式表示的二乙烯基醚:

[0063]  $CF_2=CF-O-(CF_2)_n-O-CF=CF_2$

[0064] 其中n为介于1和10之间,优选地2至6的整数,例如n可为1、2、3、4、5、6或7。更优选地,n表示非偶整数,例如1、3、5或7。

[0065] 其他具体示例包括根据以下通式的双烯醚:

[0066]  $CF_2=CF-(CF_2)_n-O-(CF_2)_p-O-(CF_2)_m-CF=CF_2$

[0067] 其中n和m独立地为1或0,并且p为1至10或2至6的整数。例如,可以选择n以表示1、2、3、4、5、6或7,优选地1、3、5或7。

[0068] 其他合适的全氟化双烯醚可由下式表示:

[0069]  $CF_2=CF-(CF_2)_p-O-(R_{af}O)_n-(R_{bf}O)_m-(CF_2)_q-CF=CF_2$

[0070] 其中R<sub>af</sub>和R<sub>bf</sub>为具有1-10个碳原子,尤其2至6个碳原子且可能插入有或可能未插入有一个或多个氧原子的不同的直链或支链全氟亚烷基基团。R<sub>af</sub>和/或R<sub>bf</sub>还可以是全氟化苯基或被取代苯基;n为介于1和10之间的整数,并且m为介于0和10之间的整数,优选地m为0。此外,p和q独立地为1或0。

[0071] 在另一个实施方案中,全氟化双烯醚可由刚才描述的式表示,其中m、n和p为零并且q为1-4。

[0072] 改性单体可通过本领域中已知的方法制备,并且可例如从俄罗斯圣彼得堡的安联

公司(Anles Ltd., St. Petersburg, Russia)商购获得。

[0073] 优选地,不使用或仅以较低量使用改性剂。基于含氟聚合物的总重量计,典型的量包括0重量%至5重量%或0重量%至1.4重量%。基于含氟聚合物的总重量计,改性剂可以例如约0.1重量%至约1.2重量%或约0.3重量%至约0.8重量%的量存在。也可以使用改性剂的组合。

[0074] 含氟聚合物可含有部分氟化或非氟化的共聚单体以及部分氟化或非氟化的共聚单体的组合,但这不是优选的。典型的部分氟化共聚单体包括但不限于1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯,VDF)和氟乙烯(VF)或三氟氯乙烯或三氯氟乙烯。非氟化共聚单体的示例包括但不限于乙烯和丙烯。基于含氟聚合物的总重量计,来源于这些共聚单体的单元的量包括0重量%至8重量%。在一些实施方案中,基于含氟聚合物的总重量计,此类共聚单体的浓度不大于7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%。

[0075] 在优选的实施方案中,可固化含氟聚合物为全氟弹性体,该全氟弹性体包含(仅)来源于全氟化共聚单体的重复单元,但可含有来源于固化位点单体以及视需要改性单体的单元。固化位点单体和改性单体可为部分氟化的、未氟化的或全氟化的,并且优选地为全氟化的。全氟弹性体可含有按重量计69%至73%、74%或75%的氟(基于全氟弹性体的总量计)。氟含量可通过选择共聚单体和其相应的量而实现。

[0076] 此类高度氟化的无定形含氟聚合物通常在室温和标准压力下不溶解于含氢有机液体(例如,其不溶解于甲基乙基酮("MEK")、四氢呋喃("THF")、乙酸乙酯或N-甲基吡咯烷酮("NMP")中的任一种)中达至少1重量%的程度。

[0077] 含氟聚合物可通过本领域已知的方法制备,所述方法诸如本体、悬浮液、溶液或水性乳液聚合。举例来说,可以通过单独或在有机溶剂或水中呈溶液、乳液或分散体形式的单体的自由基聚合反应来实施聚合方法。可以使用或不使用种子聚合。可使用的可固化含氟弹性体还包括可商购获得的含氟弹性体,尤其是全氟弹性体。

[0078] 含氟聚合物可具有单峰或双峰或多峰重量分布。含氟聚合物可能具有或可能不具有核壳结构。核-壳聚合物是在聚合结束时,通常在消耗至少50摩尔%共聚单体之后,共聚单体组成或共聚单体比例或反应速率改变以产生不同组成的壳的聚合物。

[0079] 本文所述的含氟聚合物组合物含有一种或多种烯键式不饱和固化剂。基于含氟聚合物的总重量计,烯键式不饱和固化剂通常以至少1重量%、1.5重量%或2重量%的量存在。对于具有更低交联量的组合物而言,烯键式不饱和固化剂可以以更低的量存在,诸如至少0.005重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.5重量%。基于含氟聚合物的总重量计,烯键式不饱和固化剂的最大量通常不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%。

[0080] 固化剂的烯键式不饱和基团通常为(甲基)丙烯酰基,包括(甲基)丙烯酸酯 $\text{RCH}=\text{CHCOO}-$ 和(甲基)丙烯酰胺 $\text{RCH}=\text{CHCONH}-$ ,其中R为甲基或氢;烯基,包括乙烯基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ );或炔基。

[0081] 可用的多(甲基)丙烯酸酯固化剂包括:

[0082] (a)包含二(甲基)丙烯酰基的单体,诸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧化脂族二丙烯酸酯、烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、

烷氧化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯；

[0083] (b) 包含三(甲基)丙烯酰基的单体, 诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如, 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯(例如, 丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)-异氰脲酸酯三丙烯酸酯；

[0084] (c) 包含更高官能度(甲基)丙烯酰基的单体, 诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0085] 在一些实施方案中, 烯键式不饱和固化剂包含至少两个或三个烯键式不饱和基团。烯键式不饱和基团的最大数量通常为3、4、5或6。在该实施方案中, 烯键式不饱和基团优选为烯基基团。因此, 在一些实施方案中, 该组合物基本上不含(甲基)丙烯酸酯基团。

[0086] 烯键式不饱和固化剂可以为直链的、支链的或包含环状基团。烯键式不饱和固化剂可以为脂族的或芳族的。可用的烯键式不饱和固化剂的示例包括氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、异氰尿酸三(甲基烯丙基)酯、三(二烯丙基胺)-s-三嗪、亚磷酸三烯丙酯、(N,N')-二烯丙基丙烯酰胺、六烯丙基磷酰胺、(N,N,N,N)-四烷基四邻苯二甲酰胺；(N,N,N',N')-四烯丙基丙二酰胺、异氰尿酸三乙烯酯、N,N'-间苯撑双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯。在一些实施方案中, 烯键式不饱和固化剂为杂环的, 诸如就异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)而言。

[0087] 在一些实施方案中, 烯键式不饱和固化剂包含含有有机硅部分, 诸如硅烷或硅氧烷。当固化剂包含含有有机硅部分时, 固化剂还可促进含氟聚合物粘附到基底。

[0088] 包含含有有机硅部分的合适烯键式不饱和固化剂包括例如二烯丙基二甲基硅烷；和1,3-二乙炔基四甲基二硅氧烷。

[0089] 在某个实施方案中, 烯键式不饱和固化剂包含至少一个烯键式不饱和基团和至少一个烷氧基硅烷基团。合适的固化剂包括例如(甲基)丙烯酰烷氧基硅烷, 诸如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷和3-(丙烯酰氧基丙基)二甲氧基硅烷。在一些实施方案中, (甲基)丙烯酰烷氧基硅烷的量为至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%以实现高度交联的含氟聚合物。

[0090] 合适的烯基烷氧基硅烷包括乙炔基二甲基乙氧基硅烷、乙炔基甲基二乙酰氧基硅烷、乙炔基甲基二乙氧基硅烷、乙炔基三乙酰氧基硅烷、乙炔基三乙氧基硅烷、乙炔基三异丙氧基硅烷、乙炔基三甲氧基硅烷、乙炔基三苯氧基硅烷、乙炔基三叔丁氧基硅烷、乙炔基三异丙氧基硅烷、乙炔基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷和烯丙基三乙氧基硅烷。

[0091] 在一些实施方案中, 烯键式不饱和固化剂可具有以下通式

[0092]  $X^1-L^1-SiR_m(OR^1)_{3-m}$ ;

[0093] 其中 $X^1$ 为烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酰基或乙烯基;

[0094]  $L^1$ 为具有1至12个碳原子的有机二价连接基团;

[0095] R独立地为 $C_1$ - $C_4$ 烷基并且最通常为甲基或乙基;

[0096]  $R^1$ 独立地为H或 $C_1$ - $C_4$ 烷基并且最通常为甲基或乙基;以及

[0097] m在0至2的范围内。

[0098] 在典型的实施方案中, $L^1$ 为亚烷基基团。在一些实施方案中, $L^1$ 为具有1、2或3个碳原子的亚烷基基团。在其他实施方案中, $L^1$ 包含芳族基团或由芳族基团组成,芳族基团诸如苯基或(例如 $C_1$ - $C_4$ )烷基苯基。

[0099] 该组合物可包含刚才所述的单种烯键式不饱和固化剂或烯键式不饱和固化剂的组合。

[0100] 本文所述的组合物还包含电子供体基团或其前体。电子供体基团可存在于相同化合物上,诸如就氨基烯炔或乙烯基苯胺而言,或电子供体基团可以以单独化合物的形式存在。

[0101] 含氟聚合物和/或固化剂包含发色团,即以指定频率吸收光的原子或基团。在一些实施方案中,含氟聚合物和/或固化剂独自可能不具有足够的吸光度,但彼此组合时具有足够的吸光度。

[0102] 在一些实施方案中,含氟聚合物、固化剂或它们的组合在190nm至400nm范围内的波长下具有至少0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0的吸光度。在一些实施方案中,此类吸光度在至少200nm、210nm、220nm、230nm或240nm的波长下测得。在一些实施方案中,此类吸光度在不大于350nm、340nm、330nm、320nm、310nm或290nm的波长下测得。在其他实施方案中,含氟聚合物、固化剂或它们的组合在150nm至200nm范围内的波长下具有至少0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0的吸光度。

[0103] 尽管无意于受理论的束缚,但据推测在暴露于光化(例如,紫外线)辐射的合适波长和强度时,含氟聚合物的固化位点的卤素原子会变为激发态并离子化。离子化的卤素原子与电子供体基团反应,从而使质子化的固化位点取代以前的卤素原子。此类质子化的固化位点与固化剂的烯键式不饱和基团共价结合。

[0104] 尽管可利用其他电子供体基团,但是包含电子供体基团的化合物通常是胺或其前体。合适的胺包括伯胺、仲胺、叔胺和它们的组合。胺可以为脂族的或芳族的。

[0105] 例示性胺化合物包括二氨基己烷、 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,4-二氨基丁烷(TMDAB); $N,N$ -二甲基苯胺;三亚乙基四胺;和三亚乙基三胺。在一些实施方案中,胺基团由具有至少3、4、5或6个(例如,碳)原子的亚烷基基团间隔开。通常,(例如,碳)原子的数量不大于12。当胺化合物具有不足的链长时,其可为不太有效的电子供体基团。亚烷基基团可任选地包含取代基,诸如硅氧烷,前提条件是该化合物是电子供体或其前体。

[0106] 在一些实施方案中,电子供体化合物可表征为电子供体前体,意味着当该化合物一开始与含氟聚合物混合时,其不是电子供体。然而,前体化合物在固化之前或期间分解或以其他方式反应而形成(例如,胺)电子供体。

[0107] 电子供体前体包括含氮亲核化合物,诸如杂环仲胺;胍;在介于40°C和330°C之间的温度下原位分解以产生胍的化合物;在介于40°C和330°C之间的温度下原位分解以产生伯胺或仲胺的化合物;式 $R_1-NH-R_2$ 的亲核化合物,其中 $R_1$ 为H-、 $C_1$ - $C_{10}$ 脂族烃基团、或在 $\alpha$ 位具

有氢原子的芳基基团,  $R_2$  为  $C_1$ - $C_{10}$  脂族烃基团、在  $\alpha$  位具有氢原子的芳基基团、 $-\text{CONHR}_3$ 、 $-\text{NHCOR}_3$  或  $-\text{OH}'$ , 并且  $R_3$  为  $C_1$ - $C_{10}$  脂族烃基团; 和式  $\text{HN}=\text{CR}_4\text{NR}_5\text{R}_6$  的被取代脒, 其中  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  独立地为 H-、烷基或芳基基团, 并且其中  $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  中的至少一者不为 H-。

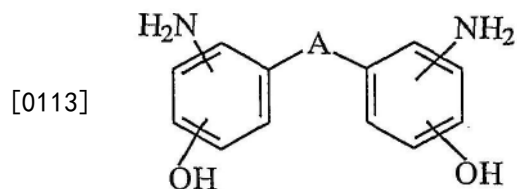
[0108] 如本文所用, “杂环仲胺” 是指具有至少一个含在环内的仲胺氮的芳族或脂族环状化合物。此类化合物包括例如吡咯、咪唑、吡啶、3-吡咯啉和吡咯烷。

[0109] 胍是来源于胍的化合物, 即含有基团  $-\text{NHCNHNH}-$  的化合物, 诸如但不限于二苯基胍、乙酸二苯基胍、氨基丁基胍、双胍、异戊基胍、二  $\sigma$ -甲苯基胍、邻甲苯基双胍和三苯基胍。

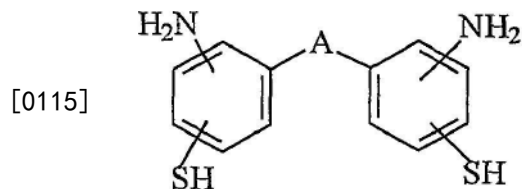
[0110] 在介于  $40^\circ\text{C}$  与  $330^\circ\text{C}$  之间的温度下原位分解以产生伯胺或仲胺的其他化合物包括但不限于二取代或多取代脲 (例如 1,3-二甲基脲);  $N$ -烷基或  $N$ -二烷基氨基甲酸酯 (例如  $N$ -叔丁氧基羰基) 丙胺); 二取代或多取代硫脲 (例如 1,3-二甲基-硫脲); 醛-胺缩合产物 (例如 1,3,5-三甲基六氢-1,3,5-三嗪);  $N,N'$ -二烷基邻苯二甲酰胺衍生物 (例如  $N,N'$ -二甲基邻苯二甲酰胺); 和氨基酸。

[0111] 当如刚才所述的那样利用热活化的电子供体前体化合物时, 通常在固化之前和/或期间加热该组合物。

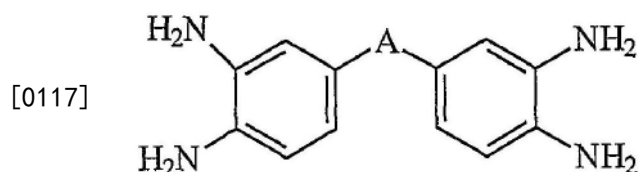
[0112] 其他类型的胺电子供体包括由下式表示的双(氨基苯酚)和双(氨基硫苯酚):



[0114] 以及

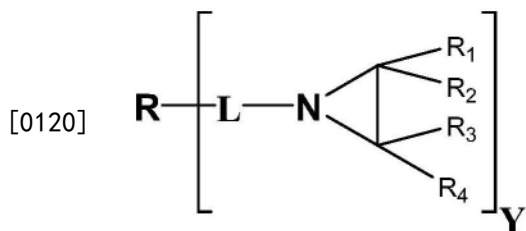


[0116] 以及由下式表示的四胺:



[0118] 其中 A 为  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的全氟烷基或连接两个芳环的碳-碳键。上式中的氨基和羟基基团可在相对于基团 A 的间位和对位中互换。

[0119] 在一些实施方案中, 胺电子供体化合物为氮丙啶化合物。在一些实施方案中, 氮丙啶化合物包含至少两个氮丙啶基团。氮丙啶化合物可包含 3、4、5、6 个或大于 6 个氮丙啶基团。氮丙啶化合物可由以下结构表示:



[0121] 其中R为具有Y化合价的芯部分；

[0122] L为化学键、二价原子或二价连接基团；

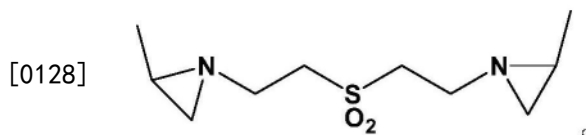
[0123]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 独立地为氢或 $C_1$ - $C_4$ 烷基(例如甲基)；以及

[0124] Y通常为2、3或更大。

[0125] 在一些实施方案中,R为 $-SO_2-$ 。在一些实施方案中,R-L是多(甲基)丙烯酸酯化合物的残基。在一些实施方案中,L是 $C_1$ - $C_4$ 亚烷基,其任选被一个或多个(例如邻接或侧接)氧原子取代,由此形成醚键或酯键。在典型的实施方案中, $R_1$ 为甲基并且 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 为氢。

[0126] 代表性的氮丙啶化合物包括三羟甲基丙烷三[ $\beta$ -(N-氮丙啶基)-丙酸酯]、2,2-双羟甲基丁醇三[3-(1-氮丙啶)丙酸酯]；1-(氮丙啶-2-基)-2-氧杂丁-3-烯；和4-(氮丙啶-2-基)-丁-1-烯；和5-(氮丙啶-2-基)-戊-1-烯。

[0127] 在一些实施方案中,聚氮丙啶化合物可以通过使二乙烯基砜与亚烷基(例如亚乙基)亚胺反应来制备,如US 3,235,544(Christena)中所描述的。一种代表性的化合物是二(2-亚丙基亚胺乙基)砜,如以下所描述:

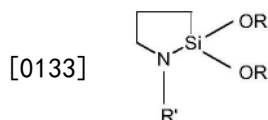


[0129] 上述聚氮丙啶化合物在所述化合物被加入到涂料组合物中时包含至少两个氮丙啶基团。在其他实施方案中,聚氮丙啶化合物在所述化合物被加入到组合物中时不包含两个氮丙啶基团,其仍原位形成聚氮丙啶。例如,包含单个氮丙啶基团和单个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物可通过(甲基)丙烯酸酯基团的反应形成二聚体或低聚化,从而形成聚氮丙啶(即二氮丙啶)化合物。

[0130] 在一些实施方案中,组合物包含具有至少一个(例如伯、仲、叔)胺基团和至少一个有机硅烷(例如烷氧基硅烷)基团的电子供体化合物。此类化合物可改善键合并且独立地交联本文所述的含氟弹性体,从而提供第二种含氟聚合物交联机制。通过联合使用烯键式不饱和固化剂与氨基取代的有机硅烷,可利用更低浓度的固化剂和电子供体化合物提供高度交联的含氟聚合物。

[0131] 在一些实施方案中,胺可表征为氨基取代的有机硅烷酯或酯等同物,它们在硅原子上携带至少1个、优选2个或3个酯或酯等同物基团。酯等同物是本领域技术人员已知的,并包括化合物诸如硅烷酰胺( $RNR'Si$ ),硅烷链烷酸酯( $RC(O)OSi$ )、 $Si-O-Si$ 、 $SiN(R)-Si$ 、 $SiSR$ 和 $CONR'Si$ 化合物,其是经过热和/或催化而被 $R''OH$ 所替换。 $R$ 和 $R'$ 经独立选择并且可包括氢、烷基、芳烷基、烯基、炔基、环烷基和取代的类似物,诸如烷氧基烷基、氨基烷基和烷基氨基烷基。 $R''$ 可与 $R$ 和 $R'$ 相同,除了其可不为H。这些酯等同物也可以是环状的,诸如来源于乙二醇、乙醇胺、乙二胺(例如,N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙烯]亚乙基二胺)以及它们的酰胺的那些。

[0132] 酯等同物的另一个此类环状示例是



[0134] 在此环状示例中, R' 如前述句子中所定义, 除了其可不为芳基。熟知3-氨基丙基烷氧基硅烷在加热时环化且这些RNHSi化合物将可用于本发明中。优选的氨基-取代的有机硅烷酯或酯等同物具有酯基团诸如甲氧基, 其很容易以甲醇挥发。经氨基取代的有机硅烷必须具有至少一个酯等同物; 例如, 其可为三烷氧基硅烷。

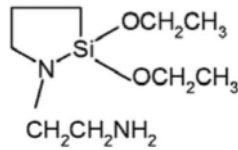
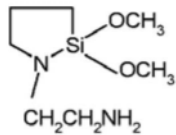
[0135] 例如, 氨基取代的有机硅烷可具有下式:

[0136]  $(Z_2N-L-SiX'X''X''')$ , 其中

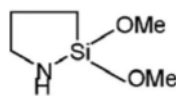
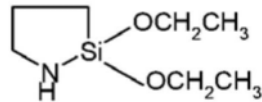
[0137] Z为氢、烷基或者取代的芳基或烷基, 包括氨基取代的烷基; 并且L为二价直链C1-12亚烷基或者可包含C3-8亚环烷基、3-8元环杂环亚烷基、C2-12亚烯基、C4-8亚环烯基、3-8元环杂环亚烯基或亚杂芳基单元; 并且X'、X''和X'''中的每一者为C1-18烷基、卤素、C1-8烷氧基、C1-8烷基羰基氧基或氨基基团, 前提条件是X'、X''和X'''中的至少一者为不稳定基团。另外, X'、X''和X'''中的任意两者或者全部可通过共价键接合。氨基基团可为烷基氨基基团。

[0138] L可为二价芳族或可插入有一个或多个二价芳族基团或杂原子基团。芳族基团可包括杂芳族。杂原子优选地为氮、硫或氧。L任选地被以下基团取代: C1-4烷基、C2-4烯基、C2-4炔基、C1-4烷氧基、氨基、C3-6环烷基、3-6元杂环烷基、单环芳基、5-6元环杂芳基、C1-4烷基羰基氧基、C1-4烷基氧基羰基、C1-4烷基羰基、甲酰基、C1-4烷基羰基氨基或C1-4氨基羰基。L还任选地插入有-O-、-S-、-N(Rc)-、-N(Rc)-C(O)-、-N(Rc)-C(O)-O-、-O-C(O)-N(Rc)-、-N(Rc)-C(O)-N(Rd)-、-O-C(O)-、-C(O)-O-或-O-C(O)-O-。Rc和Rd中的每一者独立地为氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基烷基、氨基烷基(伯、仲或叔)或卤代烷基。

[0139] 氨基取代的有机硅烷的示例包括3-氨基丙基三甲氧基硅烷(SILQUEST A-1110)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(SILQUEST A-1100)、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)n-甲胺、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷(SILQUEST A-1120)、SILQUEST A-1130、(氨基乙基氨基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、(氨基乙基氨基甲基)苯乙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(SILQUEST A-2120)、双-( $\gamma$ -三乙氧基甲硅烷基丙基)胺(SILQUEST A-1170)、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三丁氧基硅烷、6-(氨基己基氨基丙基)三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷、对-(2-氨基乙基)苯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、低聚氨基硅烷诸如DYNASYLAN 1146、3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷, 以及以下环状化合物:



[0140]



[0141] 双-甲硅烷基脲  $[\text{RO}]_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{NR}]_2\text{C}=\text{O}$  为氨基取代的有机硅烷酯或酯等同物的另一个示例。

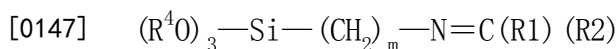
[0142] 在一些实施方案中,固化剂可包含具有潜在官能团的氨基。此类固化剂的一个示例为封端的胺基团,诸如



[0144] 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地选自包含 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基基团。在典型的实施方案中,  $\text{R}^1$  为甲基,并且  $\text{R}^2$  为包含至少 2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基基团。 $\text{R}^3$  通常为有机基团(例如,具有小于 500g/mol、450g/mol、400g/mol、350g/mol、300g/mol 或 250g/mol 的分子量)。

[0145] 封端胺可被吸附在待涂覆基底的面上的水或湿气提供的水分活化。解封在几分钟内开始,并且一般在数小时(例如,两小时)内完成。在解封期间,  $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  基团转化为  $-\text{NH}_2$ , 其然后可与含氟聚合物(例如,脲固化位点)反应。

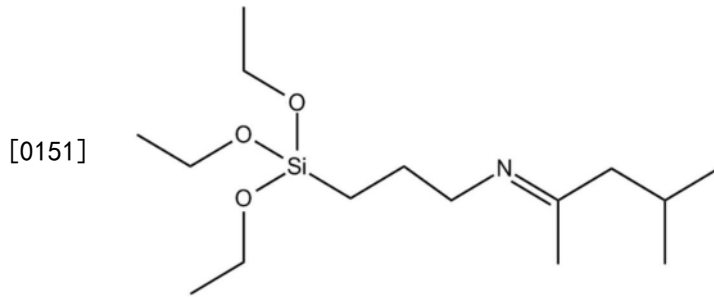
[0146] 在一些实施方案中,固化剂包含封端的胺基团和烷氧基硅烷基团。此类封端的胺固化剂可通过以下通式来表征:



[0148] 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地选自如前所述的包含 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基基团;

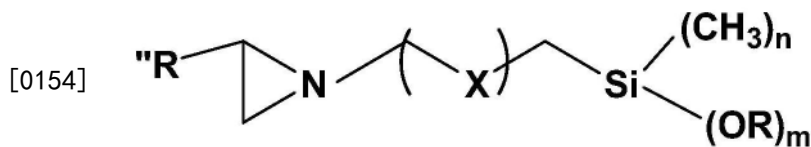
[0149]  $\text{R}^1$  独立地选自包含 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基基团,  $m$  为 1 至 4 的整数,并且每个  $\text{R}^4$  独立地为 C1 或 C2 烷基基团。

[0150] 包含封端的胺基团和烷氧基硅烷基团的一种示例性固化剂为 N-(1,3-二甲基亚丁基)氨基丙基三乙氧基硅烷,如下所示:



[0152] 此类固化剂可以“3M™Dynamer™橡胶固化剂RC5125”购自盖勒斯特公司(Gelest)和3M公司(3M)。封端的胺是电子供体前体的附加示例。

[0153] 在一些实施方案中,胺固化剂包含氮丙啶基团和烷氧基硅烷基团。此类化合物是已知的,例如来自US 3,243,429;该文献以引用方式并入本文。氮丙啶烷氧基硅烷化合物可以具有以下通式结构:



[0155] 其中R”为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基(例如甲基);

[0156] X为化学键、二价原子或二价连接基团;

[0157] n为0、1或2;

[0158] m为1、2或3;以及

[0159] 并且n+m的和为3。

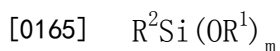
[0160] 一种代表性化合物是3-(2-甲基氮丙啶基)乙基羧基丙基三乙氧基硅烷。

[0161] 各种其他合适的氮丙啶交联剂是已知的,诸如在如下文献中所述的:W02014/075246;该专利在2014年5月22日公布,以引用方式并入本文;以及“新一代多官能交联剂(NEW GENERATION OF MULTIFUNCTIONAL CROSSLINKERS)”(参见<https://www.pstc.org/files/public/Milker00.pdf>)。

[0162] 该组合物包含单种(例如,胺)电子供体化合物或可存在胺电子供体化合物的组合。

[0163] (例如,胺)电子供体化合物的量通常为至少0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.05重量%、0.06重量%、0.07重量%、0.08重量%、0.09重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4或0.5重量%固体(即,不包括涂料组合物的溶剂)。在一些实施方案中,(例如,胺)电子供体化合物的量不大于5重量%、4.5重量%、4重量%、3.5重量%或3重量%固体。

[0164] 在一些实施方案中,含氟聚合物组合物还包含缺乏胺官能度的烷氧基硅烷化合物。在一些实施方案中,此类烷氧基硅烷可被表征为具有以下化学式的“非官能的”:



[0166] 其中R<sup>1</sup>独立地为先前所述的烷基;

[0167] R<sup>2</sup>独立地为氢、烷基、芳基、芳烷基或OR<sup>1</sup>;以及

[0168] m为1-3,并如先前所述通常为2或3。

[0169] 合适的式R<sup>2</sup>Si(OR<sup>1</sup>)<sub>m</sub>的烷氧基硅烷包括但不限于四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或

二烷氧基硅烷,以及它们的任意组合或混合物。代表性的烷氧基硅烷包括丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、庚基三甲氧基硅烷、庚基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷和二甲基二乙氧基硅烷。

[0170] 优选地,烷氧基硅烷的烷基基团包含1至6个、更优选地1至4个碳原子。用于本文的优选的烷氧基硅烷选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、以及它们的任何混合物。用于本文的优选的烷氧基硅烷包括四乙氧基硅烷(TEOS)。用于制备涂料组合物的方法中的缺乏有机官能团的烷氧基硅烷可被部分水解,诸如在以商品名“MS-51”购自三菱化学公司(Mitsubishi Chemical Company)的部分水解的四甲氧基硅烷(TMOS)的情况下。

[0171] 当存在时,缺乏(胺/电子供体)官能度的烷氧基硅烷化合物(例如,TEOS)的量通常为至少0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.05重量%、0.06重量%、0.07重量%、0.08重量%、0.09重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%固体(即,不包括涂料组合物的溶剂)。在一些实施方案中,缺乏官能度的烷氧基硅烷化合物的量不大于5重量%、4.5重量%、4重量%、3.5重量%或3重量%固体。

[0172] 在典型的实施方案中,本文所述的组合物包含固化体系,该固化体系在不存在有机过氧化物的情况下包含烯键式不饱和化合物与电子供体化合物(诸如胺)的组合。有机过氧化物是电子受体并因此会与离子化的卤素原子竞争,从而减少含氟聚合物的交联。在一些实施方案中,该组合物还基本上不含其他会减少交联的电子受体。

[0173] 含氟聚合物(涂料溶液)组合物包含至少一种溶剂。溶剂能够溶解含氟聚合物。基于涂料溶液组合物的总重量计,溶剂通常以至少25重量%的量存在。在一些实施方案中,基于涂料溶液组合物的总重量计,溶剂以至少30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或更大的量存在。

[0174] 基于总涂料溶液组合物的重量计,含氟聚合物(涂料溶液)组合物通常包含至少0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.04重量%、0.05、0.06重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或1重量%的含氟聚合物。在一些实施方案中,含氟聚合物涂料溶液组合物包含至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的含氟聚合物。在一些实施方案中,含氟聚合物涂料溶液组合物包含至少6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的含氟聚合物。基于全部涂料溶液组合物的重量计,含氟聚合物涂料溶液组合物通常包含不大于50重量%、45重量%、40重量%、35重量%、30重量%、25重量%或20重量%的含氟聚合物。

[0175] 溶剂和含氟聚合物的最佳量可取决于最终应用,并且可变化。例如,为了提供薄涂层,可能需要在溶剂中非常稀的含氟聚合物溶液,例如量为0.01重量%至5重量%的含氟聚合物。另外,对于在喷涂中的应用而言,低粘度组合物可优于具有高粘度的溶液。溶液中含氟聚合物的浓度影响粘度并且可相应地调节。本公开的一个优点在于,还可制备具有高浓度含氟聚合物的溶液,该溶液仍提供低粘度的澄清液体组合物。

[0176] 在一些实施方案中,含氟聚合物涂料溶液组合物可为液体。液体可具有例如在室

温(20°C+/-2°C)下小于2,000mPas的粘度。在其他实施方案中,含氟聚合物涂料溶液组合物为糊剂。糊剂可具有例如在室温(20°C+/-2°C)下为2,000至100,000mPas的粘度。

[0177] 溶剂在环境条件下为液体,并且通常具有大于50°C的沸点。优选地,溶剂的沸点低于200°C,使得其可容易地去除。在一些实施方案中,溶剂的沸点低于190°C、180°C、170°C、160°C、150°C、140°C、130°C、120°C、110°C或100°C。

[0178] 溶剂是部分氟化的或全氟化的。已知多种部分氟化或全氟化的溶剂,包括全氟化碳(PFC)、氢氯氟烃(HCFC)、全氟聚醚(PFPE)和氢氟烃(HFC),以及氟化酮和氟化烷基胺。

[0179] 在一些实施方案中,溶剂具有小于1000、900、800、700、600、500、400、300、200或100的全球变暖潜能(GWP,100年ITH)。GWP通常大于0并且可为至少10、20、30、40、50、60、70或80。

[0180] 如本文所用,GWP为基于化合物结构的化合物的全球变暖潜能的相对量度。由政府间气候变化委员会(IPCC)于1990年定义且于随后的报告中更新的化合物的GWP计算为在指定积分时间范围(ITH)内,相对于由于释放1千克CO<sub>2</sub>引起的变暖,由于释放1千克化合物引起的变暖。

$$[0181] \quad GWP_x = \frac{\int_0^{ITH} F_x C_{x_0} \exp(-t / \tau_x) dt}{\int_0^{ITH} F_{CO_2} C_{CO_2}(t) dt}$$

[0182] 其中F为每单位质量的化合物的辐射强迫(由于该化合物的IR吸收引起的穿过大气的辐射通量的改变),C<sub>0</sub>为化合物在初始时间的大气浓度,τ为化合物的大气寿命,t为时间,并且x为受关注的化合物。

[0183] 在一些实施方案中,溶剂包含部分氟化的醚或部分氟化的聚醚。部分氟化的醚或聚醚可以是直链的、环状的或支链的。优选地,它是支链的。优选地,它包含非氟化烷基基团和全氟化烷基基团,并且更优选地,全氟化烷基基团是支链的。

[0184] 在一个实施方案中,部分氟化的醚或聚醚溶剂符合下式:

[0185] R<sub>f</sub>-O-R

[0186] 其中R<sub>f</sub>为全氟化或部分氟化的烷基或(聚)醚基团,并且R为非氟化或部分氟化的烷基基团。通常,R<sub>f</sub>可具有1至12个碳原子。R<sub>f</sub>可为伯、仲或叔氟化或全氟化烷基残基。这意味着,当R<sub>f</sub>为伯烷基残基时,连接到醚原子上的碳原子含有两个氟原子并且键合到氟化或全氟化烷基链的另一个碳原子上。在这种情况下,R<sub>f</sub>将对应于R<sub>f</sub><sup>1</sup>-CF<sub>2</sub>-并且聚醚可由以下通式描述:R<sub>f</sub><sup>1</sup>-CF<sub>2</sub>-O-R。

[0187] 当R<sub>f</sub>为仲烷基残基时,连接到醚原子上的碳原子也连接到部分氟化和/或全氟化烷基链的一个氟原子和两个碳原子并且R<sub>f</sub>符合(R<sub>f</sub><sup>2</sup>R<sub>f</sub><sup>3</sup>)CF-。聚醚将符合(R<sub>f</sub><sup>2</sup>R<sub>f</sub><sup>3</sup>)CF-O-R。

[0188] 当R<sub>f</sub>为叔烷基残基时,连接到醚原子上的碳原子也连接到三个部分和/或全氟化烷基链的三个碳原子并且R<sub>f</sub>符合(R<sub>f</sub><sup>4</sup>R<sub>f</sub><sup>5</sup>R<sub>f</sub><sup>6</sup>)-C-。聚醚随后符合(R<sub>f</sub><sup>4</sup>R<sub>f</sub><sup>5</sup>R<sub>f</sub><sup>6</sup>)-C-OR。R<sub>f</sub><sup>1</sup>、R<sub>f</sub><sup>2</sup>、R<sub>f</sub><sup>3</sup>、R<sub>f</sub><sup>4</sup>、R<sub>f</sub><sup>5</sup>、R<sub>f</sub><sup>6</sup>符合R<sub>f</sub>的定义并且为可被醚氧间断一次或多于一次的全氟化或部分氟化的烷基基团。它们可以是直链或支链的或环状的。也可使用聚醚的组合,并且还可使用伯烷基残基、仲烷基残基和/或叔烷基残基的组合。

[0189] 包含部分氟化的烷基基团的溶剂的示例包括 $C_3F_7OCHF_3$  (CAS No.3330-15-2)。

[0190] 其中Rf包含聚氟化(聚)醚的溶剂的示例为 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHF_3$  (CAS No.3330-14-1)。

[0191] 在一些实施方案中,部分氟化的醚溶剂符合下式:

[0192]  $C_pF_{2p+1}-O-C_qH_{2q+1}$

[0193] 其中q为1至5,例如1、2、3、4或5的整数,并且p为5至11,例如5、6、7、8、9、10或11的整数。优选地, $C_pF_{2p+1}$ 为支链的。优选地, $C_pF_{2p+1}$ 为支链的,并且q为1、2或3。

[0194] 代表性的溶剂包括例如1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基)戊烷和3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷。此类溶剂可以例如以商品名NOVEC购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。

[0195] 氟化(例如,醚和聚醚)溶剂可单独使用,或者它们可与其他溶剂组合使用,所述溶剂可以是含氟化合物溶剂或非含氟化合物溶剂。当非含氟化合物溶剂与氟化溶剂组合时,非含氟化合物溶剂的浓度相对于溶剂的总量通常小于30重量%、25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。代表性的非含氟化合物溶剂包括酮,诸如丙酮、MEK、甲基异丁基酮、甲基戊基酮和NMP;醚,诸如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和甲基四氢糠基醚;酯,诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯;环酯,诸如 $\delta$ -戊内酯和 $\gamma$ -戊内酯。

[0196] 在一些实施方案中,该组合物还包含结晶含氟聚合物颗粒。

[0197] 在一个实施方案中,此类涂料组合物通过将含有结晶含氟聚合物颗粒的胶乳与含有无定形含氟聚合物颗粒的胶乳共混来制备。含氟聚合物颗粒通常具有小的平均粒径,例如小于400nm,但如果特别是当所施加的涂层在固化之后将被摩擦时,则该含氟聚合物颗粒可能更大。例如,含氟聚合物粒度范围可为约50至约1000nm、或约50至约400nm、或约50至约200nm。

[0198] 胶乳可通过任何合适的方式组合,诸如通过涡旋混合1-2分钟。该方法还包括使胶乳颗粒凝结的混合物。凝结可例如通过冷却(例如,冷冻)共混的胶乳或通过添加合适的盐(例如,氯化镁)来实施。冷却对于将用于半导体制造和其中不希望引入盐的其他应用中的涂层而言是尤其期望的。该方法还包括任选地洗涤无定形含氟聚合物颗粒和结晶含氟聚合物颗粒的凝结的混合物。洗涤步骤可从混合物中基本上去除乳化剂或其他表面活性剂,并且可有助于获得基本上未团聚的干燥颗粒的充分混合的共混物。在一些实施方案中,所得干燥颗粒混合物的表面活性剂含量可例如小于0.1重量%、小于0.05重量%或小于0.01重量%。该方法还包括干燥凝结的胶乳混合物。凝结的胶乳混合物可通过任何合适的方式(诸如空气干燥或烘箱干燥)来干燥。在一个实施方案中,可将凝结的胶乳混合物在100°C下干燥1-2小时。

[0199] 干燥的凝结胶乳混合物可溶解于适用于溶解无定形含氟聚合物颗粒的溶剂中,以形成稳定的涂料组合物,该涂料组合物含有结晶含氟聚合物颗粒在无定形含氟聚合物溶液中的均匀分散体。

[0200] 涂料溶液可用于通过将涂料组合物的层施加到基底表面并干燥(即,通过蒸发去除氟化溶剂)涂料组合物而在基底上提供涂层。

[0201] 在一些实施方案中,该方法还包括摩擦(例如,抛光)干燥层,从而形成含有结晶亚微米含氟聚合物颗粒的无定形含氟聚合物粘结剂层。

[0202] 在涂层表面处的亚微米结晶含氟聚合物颗粒形成薄的、连续的或几乎连续的含氟聚合物表面层,该含氟聚合物表面层设置在由无定形含氟聚合物构成的下面的涂层上。在优选的实施方案中,薄的结晶含氟聚合物层相对均匀地涂抹在下面的涂层上,并且看起来比含氟聚合物颗粒仅经历原纤化(例如,由于取向或其他拉伸)的情况更薄且更均匀。

[0203] 表面的平均粗糙度(Ra)是从均值平面测得的表面高度偏差的绝对值的算术平均值。在一些实施方案中,摩擦前Ra为至少40nm或50nm,范围可达100nm。在一些实施方案中,摩擦后的表面更光滑至少10%、20%、30%、40%、50%或60%。在一些实施方案中,在摩擦后,Ra小于35微米、30微米、25微米或20微米。

[0204] 在涂层形成时或稍后使用或即将使用经涂覆的制品时,可采用多种摩擦技术。使用粗棉布或其他合适的织造、非织造或针织织物简单地擦拭或打磨涂层几次通常将足以形成所需的薄层。本领域的技术人员将会知道,可使用许多其他摩擦技术。摩擦也可降低经固化的涂层中的雾度。

[0205] 可采用多种结晶含氟聚合物颗粒,包括不同的结晶含氟聚合物颗粒的混合物。结晶含氟聚合物颗粒通常具有高结晶度并因此具有显著熔点(峰最大值),所述熔点根据DIN EN ISO 11357-3:2013-04在氮气流且加热速率为10°C/min下通过差示扫描量热法测定。

[0206] 例如,结晶含氟聚合物颗粒可包括 $T_m$ 为至少100°C、110°C、120°C或130°C的含氟聚合物颗粒。在一些实施方案中,结晶含氟聚合物颗粒可包括 $T_m$ 不大于350°C、340°C、330°C、320°C、310°C或300°C的含氟聚合物颗粒。

[0207] 结晶含氟聚合物颗粒通常具有大于约50重量%的氟含量。另外,含氟聚合物颗粒可包括氟含量介于约50重量%和约76重量%之间、介于约60重量%和约76重量%之间、或介于约65重量%和约76重量%之间的含氟聚合物颗粒。

[0208] 代表性的结晶含氟聚合物包括例如全氟化含氟聚合物,诸如3M™ Dyneon™ PTFE分散体TF 5032Z、TF 5033Z、TF 5035Z、TF 5050Z、TF 5135GZ和TF 5070GZ;以及3M™ Dyneon™含氟热塑性分散体PFA 6900GZ、PFA 6910GZ、FEP 6300GZ和THV 340Z。

[0209] 其他合适的含氟聚合物颗粒购自供应商诸如旭硝子玻璃公司(Asahi Glass)、苏威苏莱克斯公司(Solvay Solexis)和大金工业公司(Daikin Industries),并且是本领域技术人员熟悉的。

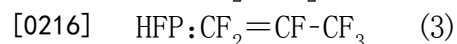
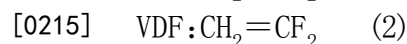
[0210] 商业水性分散体通常包含浓度为至多5重量%至10重量%的非离子和/或离子表面活性剂。这些表面活性剂通过洗涤凝结的共混物而基本上被去除。可存在小于1重量%、0.05重量%或0.01重量%的残余表面活性剂浓度。通常更方便的是使用“原生态聚合的”水性含氟聚合物胶乳,因为它们不含如此高含量的非离子/离子表面活性剂。

[0211] 如前所述,结晶含氟聚合物具有可通过DSC测定的熔点。结晶度取决于含氟聚合物的聚合单体的选择和浓度。例如,PTFE均聚物(含有100%TFE单元)具有高于340°C的熔点( $T_m$ )。共聚单体如不饱和(全)氟化烷基醚的加入降低 $T_m$ 。例如,当含氟聚合物含有约3重量%-5重量%的此类共聚单体的聚合单元时, $T_m$ 为约310°C。又如,当含氟聚合物含有约15重量%-20重量%的HFP的聚合单元时, $T_m$ 为约260°C-270°C。又如,当含氟聚合物含有30重量%的(全)氟化烷基醚(例如PMVE)或降低结晶度的其他共聚单体的聚合单元时,含氟聚合物不再具有可通过DSC检测到的熔点,因此其特征在于无定形的。

[0212] 在一些实施方案中,结晶含氟聚合物颗粒含有至少40重量%、45重量%、50重

量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或100重量%的TFE的氟化单元。此外,结晶含氟聚合物颗粒通常包含比无定形含氟聚合物更低浓度的不饱和(全)氟化烷基醚(例如PMVE)。在典型的实施方案中,结晶含氟聚合物颗粒含有小于30重量%、25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%的(全)氟化烷基醚(例如PMVE)的聚合单元。

[0213] 在一些实施方案中,结晶含氟聚合物是由已知为如四氟乙烯(“TFE”)、六氟丙烯(“HFP”)和偏二氟乙烯(“VDF”、“VF2”)的组分单体形成的共聚物。这些组分的单体结构如下所示:



[0217] 在一些实施方案中,结晶含氟聚合物由所述组分单体中的至少两组分单体(HFP和VDF),并且在一些实施方案中,由所述组分单体中的所有三种组分单体以不同的量组成。

[0218]  $T_m$ 取决于TFE、HFP和VDF的量。例如,包含约45重量%的TFE的聚合单元、约18重量%的HFP的聚合单元和约37重量%的VDF的聚合单元的含氟聚合物具有约120°C的 $T_m$ 。又如,包含约76重量%的TFE的聚合单元、约11重量%的HFP的聚合单元和约13重量%的VDF的聚合单元的含氟聚合物具有约240°C的 $T_m$ 。通过增加HFP/VDF的聚合单元,同时减少TFE的聚合单元,含氟聚合物变为无定形的。结晶含氟聚合物和无定形含氟聚合物的概述在以下文献中给出:《乌尔曼的工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)(第7版,2013,威利出版社,10.1002/14356007,all 393pub 2)章节:含氟聚合物,有机物(Fluoropolymers,Organic)。

[0219] 结晶含氟聚合物颗粒和无定形含氟聚合物颗粒可以多种比率混合。例如,基于固体的总重量百分比(即,不包括溶剂)计,涂料组合物含有约5重量%至约95重量%的结晶含氟聚合物颗粒和约95重量%至约5重量%的无定形含氟聚合物。在一些实施方案中,涂料组合物含有约10重量%至约75重量%的结晶含氟聚合物颗粒和约90重量%至约25重量%的无定形含氟聚合物。

[0220] 在一些实施方案中,涂料组合物含有约10重量%至约50重量%的结晶含氟聚合物颗粒和约90重量%至约50重量%的无定形含氟聚合物。在一些实施方案中,涂料组合物含有约10重量%至约30重量%的结晶含氟聚合物颗粒和约90重量%至约70重量%的无定形含氟聚合物。

[0221] 含有可固化含氟弹性体的组合物还可含有如本领域已知的添加剂。示例包括酸受体。此类酸受体可为无机酸受体或无机酸受体与有机酸受体的共混物。无机受体的示例包括氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二碱式磷酸铅、氧化锌、碳酸钡、氢氧化锶、碳酸钙、水滑石等。有机受体包括环氧化物、硬脂酸钠和草酸镁。尤其合适的酸受体包括氧化镁和氧化锌。也可使用酸受体的共混物。酸受体的量通常将取决于所用酸受体的性质。通常,所用酸受体的量介于每100份氟化聚合物0.5份和5份之间。

[0222] 含氟聚合物组合物可含有另外的添加剂,诸如稳定剂、表面活性剂、紫外线(“UV”)吸收剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、填料以及通常用于含氟聚合物加工或配混的加工助剂,前提条件是它们在预期的使用条件下具有足够的稳定性。添加剂的特定示例包括碳粒,如

炭黑、石墨、煤烟。另外的添加剂包括但不限于颜料,例如氧化铁、二氧化钛。其他添加剂包括但不限于粘土、二氧化硅、硫酸钡、二氧化硅、玻璃纤维或本领域中已知和使用的其他添加剂。

[0223] 含氟聚合物组合物可通过将聚合物、包含至少一种烯键式不饱和固化剂的固化剂、具有电子供体基团的至少一种化合物、任选的添加剂和氟化溶剂混合来制备。在一些实施方案中,首先将含氟聚合物溶解于氟化溶剂中,然后加入其他添加剂,包括固化剂和电子供体化合物。

[0224] 本文所述的包含氟化溶剂的涂料组合物是“稳定的”,意指该涂料组合物在室温下于密封容器中储存至少24小时保持均匀。在一些实施方案中,涂料组合物稳定一周或更长时间。“均匀”是指当刚振摇、置于100ml玻璃容器中并使其在室温下静置至少4小时,不表现出明显分离的沉淀或明显分离的层的涂料组合物。

[0225] 在一些实施方案中,含氟聚合物首先与其他固体成分混合,特别是与本文所述的电子供体(例如,胺)化合物和烯键式不饱和固化剂混合。含氟聚合物和胺化合物可在常规橡胶加工设备中进行混合以提供固体混合物,即含有附加成分的固体聚合物,本领域中也称为“配混物”。典型的设备包括橡胶磨、密炼机(诸如班伯里混炼机)和混合挤出机。混合过程中,组分和添加剂均匀分布在整个所得的氟化聚合物“配混物”或聚合物薄片。然后优选地粉碎(例如通过切割成较小的片)配混物,并然后溶解在溶剂中。

[0226] 本文提供的含氟聚合物涂料溶液组合物适用于涂覆基底。取决于溶剂和含氟聚合物含量以及任选添加剂的存在或不存在,含氟聚合物涂料溶液组合物可被配制成具有不同的粘度。含氟聚合物涂料溶液组合物通常含有或为含氟聚合物的溶液,并且可为液体或糊剂的形式。然而,所述组合物可含有分散的或悬浮的材料,但这些材料优选地为添加剂且并非如本文所述类型的含氟聚合物。优选地,所述组合物是液体,并且更优选地,它们是含有如本文所述溶解于如本文所述溶剂中的一种或多种含氟聚合物的溶液。

[0227] 本文提供的含氟聚合物组合物适用于涂覆基底,并且可(通过溶剂含量)调节至允许通过不同的涂覆方法施加的粘度,所述涂覆方法包括但不限于喷涂或印刷(例如但不限于喷墨印刷、3D-印刷、丝网印刷)、涂漆、浸渍、辊涂、棒涂、浸涂和溶剂浇铸。

[0228] 可通过将含氟聚合物组合物添加到基底并移除溶剂来制备涂覆基底和制品。固化可在移除溶剂时、期间或之后发生。可减少或完全移除溶剂,例如通过蒸发、干燥或通过将其煮去。移除溶剂后,可将组合物表征为“干燥的”。

[0229] 制备本文所述交联的含氟聚合物的方法包括用(例如紫外线或电子束)光化辐射来固化含氟聚合物。含氟聚合物组合物、基底或两者均可透射固化辐射。在一些实施方案中,利用UV固化和热(例如,后)固化的组合。在有效温度和有效时间下进行固化,以产生经固化的含氟弹性体。可通过检查含氟弹性体的机械和物理特性来测试最佳条件。固化可在烤箱中在压力下或无压力下进行。可施加在升高的温度和或压力下的后固化循环,以确保固化过程完全完成。固化条件取决于所用的固化体系。

[0230] 在一些实施方案中,通过紫外线固化来固化该组合物。此处所述的组合物的含氟聚合物包含很少或没有偏二氟乙烯(VDF)(即, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ )或与六氟丙烯(HFP)偶联的VDF的聚合单元。VDF的聚合单元可发生脱氟化氢(即,HF消除反应),如US2006/0147723中所述。该反应受到与含氟聚合物中所含的HFP基团偶联的聚合VDF基团的数量限制。然后因脱氟化氢

而形成的双键可(经由迈克尔加成)与氨基烷氧基硅烷反应,从而将氟化侧链烷氧基硅烷基团接枝到含氟聚合物主链上。当用紫外光照射时,此类侧基可与多官能(甲基)丙烯酸酯化合物发生自由基共聚。

[0231] 然而,由于此处所述的组合物的含氟聚合物包含很少或没有与HFP基团偶联的VDF(即, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ )的聚合单元,因此含氟聚合物不易受到刚才所述的反应方案的影响。如接下来的实施例所证实,单独的胺化合物可在不存在自由基光引发剂的情况下引发紫外线固化。加入自由基光引发剂通常不会增加含氟聚合物的交联。该结果表明,含氟聚合物不經由自由基机制来交联。

[0232] 虽然不需要常规的自由基引发剂,但该组合物还可任选地包含光引发剂。在其他实施方案中,该组合物基本上不含自由基引发剂,包括此类自由基光引发剂。

[0233] 在一些实施方案中,紫外线辐射在至少190nm、200nm、210nm、220nm、230nm或240nm的波长下可具有足够的强度。在一些实施方案中,紫外线辐射在不大于350nm、340nm、330nm、320nm、310nm或290nm的波长下可具有足够的强度。在一些实施方案中,(例如,紫外线)光化辐射在270nm-290nm范围内的波长下具有足够的强度,使得在存在(例如,胺)电子供体的情况下,波长诱导的单电子转移反应可发生在C-I键之间。在一些实施方案中,紫外线辐射在低于240nm(例如,150-200nm)范围内的波长下可具有足够的强度,使得在存在(例如,胺)电子供体的情况下,波长诱导的单电子转移反应可发生在C-Cl或C-Br键之间。

[0234] UV光源可具有各种类型。诸如黑光灯的低强度光源通常提供在 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 或 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ (毫瓦/平方厘米)至 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 范围内的强度(根据美国国家标准技术学会批准的程序测量,如例如使用由位于维吉尼亚州斯特林的电子仪器与技术公司(Electronic Instrumentation&Technology, Inc., Sterling, VA)制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计)。高强度光源通常提供大于 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ 或 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ,范围高达 $450\text{mW}/\text{cm}^2$ 或更大的强度。在一些实施方案中,高强度光源提供高达 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $800\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $900\text{mW}/\text{cm}^2$ 或 $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度。使烯键式不饱和单体聚合的紫外光可由各种光源提供,诸如发光二极管(LED)、荧光黑光灯、弧光灯(诸如氙弧灯)以及中压和低压汞灯(包括杀菌灯)、微波驱动灯、激光等或它们的组合。该组合物还可以用得自Fusion UV Systems Inc.的更高强度的光源进行聚合。发射紫外光或蓝光的灯通常是优选的。聚合和固化的UV暴露时间可根据所用光源的强度而变化。例如,利用低强度光过程的完全固化可在约30秒至300秒范围内的暴露时间下完成;而利用高强度光源的完全固化可在约5秒至20秒范围内的较短暴露时间下完成。利用高强度光源的部分固化通常可在约2秒至约5秒或10秒范围内的暴露时间下完成。在一些实施方案中,可在介于 $170^\circ\text{C}$ 和 $250^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行后固化持续0.1小时至24小时的时间。

[0235] 在一些实施方案中,含氟聚合物的后固化可任选地在较低温度下进行。在较低温度下的后固化适用于涂覆热敏基底。在一些实施方案中,后固化发生在 $100^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $135^\circ\text{C}$ 或 $140^\circ\text{C}$ 至最高 $170^\circ\text{C}$ 的温度范围内,持续5-10分钟至24小时的时间。在一些实施方案中,温度不高于 $169^\circ\text{C}$ 、 $168^\circ\text{C}$ 、 $167^\circ\text{C}$ 、 $166^\circ\text{C}$ 、 $165^\circ\text{C}$ 、 $164^\circ\text{C}$ 、 $163^\circ\text{C}$ 、 $162^\circ\text{C}$ 、 $161^\circ\text{C}$ 或 $160^\circ\text{C}$ 。在一些实施方案中,该温度不大于 $135^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $125^\circ\text{C}$ 或 $120^\circ\text{C}$ 。在有利的实施方案中,在固化之后,含氟聚合物充分交联,使得至少80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或100重量%或更多不能以5克含氟聚合物在95重量%的氟化溶剂中的重量比(在 $25^\circ\text{C}$

下12小时内)溶解于氟化溶剂(例如3-乙氧基全氟化2-甲基己烷)中。

[0236] 组合物可用于浸渍基底、在基底上印刷(例如丝网印刷)、或涂布基材,例如但不限于喷涂、涂漆浸涂、辊涂、棒涂、溶剂浇铸、糊剂涂布。基底可为有机的、无机的或它们的组合。合适的基底可包括任何固体表面,并且可包括选自玻璃、塑料(例如,聚碳酸酯)、复合材料、金属(不锈钢、铝、碳钢)、金属合金、木材、纸材以及其他的基底。如果组合物含有颜料,例如二氧化钛或黑色填料(如石墨或煤烟),则涂层可为有色的,或者如果不存在颜料或黑色填料,则其可为无色的。

[0237] 可在涂布之前使用粘结剂和底漆来预处理基底的表面。例如,可通过施加粘结剂或底漆来改善涂料与金属表面的粘结。示例包括商业底漆或粘结剂,例如可以商品名CHEMLOK商购获得的那些。含有来自本文提供的组合物的涂层的制品包括但不限于浸渍的纺织物,例如防护服。纺织物可包括织造或非织造织物。其他制品包括暴露于腐蚀性环境的制品,例如用于化学加工的密封件和密封件及阀门的部件,例如但不限于化学反应器、模具、化学加工设备(例如用于蚀刻)的部件或衬里,或阀门、泵和管道,尤其是用于腐蚀性物质或烃燃料或溶剂的管道;内燃机、电极、燃料运输、用于酸和碱的容器和用于酸和碱的运输系统、电子电池、燃料电池、电解电池和用于或蚀刻的制品。

[0238] 本文所述的涂料组合物的优点在于,这些涂料组合物可用于制备高厚度或低厚度的涂层或含氟聚合物片材。在一些实施方案中,干燥和固化的含氟聚合物具有0.1微米至1或2密耳的厚度。在一些实施方案中,干燥和固化的含氟聚合物厚度为至少0.2微米、0.3微米、0.4微米、0.5微米或0.6微米。在一些实施方案中,干燥和固化的含氟聚合物厚度为至少1微米、2微米、3微米、4微米、5微米或6微米。

[0239] 在典型的实施方案中,干燥和固化(即,交联)的组合物具有低介电常数(Dk),其通常小于2.75、2.70、2.65、2.60、2.55、2.50、2.45、2.40、2.35、2.30、2.25、2.20、2.15、2.20、2.15。在一些实施方案中,介电常数为至少2.02、2.03、2.04、2.05。干燥和固化(即,交联)的组合物具有低介电损耗,其通常小于0.01、0.009、0.008、0.007、0.006、0.005、0.004、0.003、0.002、0.001、0.0009、0.0008、0.0007、0.0006、0.0005、0.0004、0.0003。在一些实施方案中,介电损耗为至少0.00022、0.00023、0.00024、0.00025。

[0240] 干燥和固化的涂层可表现出对各种基底(例如,玻璃、聚碳酸酯)的良好粘附性,如根据实施例中所述的沸水测试表现出2以及优选地3或4的涂层所证实的。在有利的实施方案中,干燥和固化的涂层是耐用的,如根据PCT/US2019/036460中所述的磨耗测试表现出2以及优选地3或4的涂层所证实的;该文献以引用方式并入本文。在一些实施方案中,根据在经受沸水测试之后的磨耗测试,涂层是耐用的。

[0241] 在一些实施方案中,干燥和固化的涂层根据先前引用的PCT/US2019/036460中所述的黑色永久性标记耐性测试(即标记液珠)具有良好的疏水性和疏油性,并且易于用纸巾或布去除。

[0242] 在一些实施方案中,干燥和固化的涂层具有良好的疏水性和疏油性,如通过接触角测量所确定(如根据实施例中所述的测试方法所确定)。在一些实施方案中,与水的前进和/或后退接触角可为至少100度、105度、110度、115度、120度、125度或130度。在一些实施方案中,与十六烷的前进和/或后退接触角可为至少60度、65度、70度或75度。在一些实施方案中,涂层在经受沸水测试之后或在经受沸水测试和磨耗测试之后(如根据先前引用的

PCT/US2019/036460中所述的测试方法所测定)表现出此类接触角。

[0243] 在一些实施方案中,根据先前引用的PCT/US2019/036460中所述的酸/碱腐蚀测试,干燥和固化的涂层表现出良好的耐蚀性(即,未腐蚀)。

[0244] 如本文所用,术语“部分氟化烷基”是指其中一些但并非所有键合到碳链的氢已被氟置换的烷基基团。例如, $F_2HC-$ 或 $FH_2C-$ 基团为部分氟化甲基。术语“部分氟化烷基”也涵盖其余氢原子已被其他原子(例如其他卤素原子,如氯、碘和/或溴)部分或完全置换的烷基基团,只要至少一个氢被氟置换即可。例如,式 $F_2C1C-$ 或 $FHC1C-$ 的残基也是部分氟化的烷基残基。

[0245] “部分氟化的醚”是含有至少一个部分氟化基团的醚或含有一个或多个全氟化基团和至少一个非氟化或至少一个部分氟化基团的醚。例如, $F_2HC-O-CH_3$ 、 $F_3C-O-CH_3$ 、 $F_2HC-O-CFH_2$ 和 $F_2HC-O-CF_3$ 是部分氟化的醚的示例。术语“部分氟化烷基”也涵盖其余氢原子已被其他原子(例如其他卤素原子,如氯、碘和/或溴)部分或完全置换的醚基,只要至少一个氢被氟置换即可。例如,式 $F_2C1C-O-CF_3$ 或 $FHC1C-O-CF_3$ 的醚也是部分氟化的醚。

[0246] 本文使用术语“全氟化烷基”或“全氟烷基”描述键合到烷基链的所有氢原子已被氟原子置换的烷基基团。例如, $F_3C-$ 表示全氟甲基基团。

[0247] “全氟化醚”是其中所有氢原子已被氟原子置换的醚。全氟化醚的示例为 $F_3C-O-CF_3$ 。

[0248] 提供以下实施例以进一步说明本公开,而绝不旨在将本公开限于所提供的具体实施例和实施方案。

[0249] 实施例

[0250] 除非另外指明或从上下文中容易看出,否则在实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。

[0251] 表1.材料:

[0252]

缩写	名称	来源
PFE-1	30 重量%固体的水性全氟弹性体胶乳-50.4 重量% PMVE、49.6 重量% TFE 和 0.4 重量%碘, 具有 40 门尼值, 如可根据 WO2015/088784 或 WO2015/134435 制备的	3M Dyneon
PFE-2	34 重量%固体的水性全氟弹性体胶乳-49 重量% PMVE、51 重量% TFE、0.4 重量%溴, 具有 60 门尼值	3M Dyneon
Novec 7500 (HFE-7500)	3-乙氧基全氟化 2-甲基己烷	3M EMSD
Novec 7300 (HFE-7300)	3-甲氧基全氟化 4-甲基戊烷	3M EMSD
APES/APS	(3-氨丙基)三乙氧基硅烷	奥德里奇公司(Aldrich)
TMDAB	N,N,N',N'-四甲基-1,4-二氨基丁烷	奥德里奇公司(Aldrich)
BTEPA	双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
BTMP-Me-A	双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-n-甲胺	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
胺	二氨基己烷、N,N-二甲基苯胺、三亚乙基四胺、二亚乙基三胺	奥德里奇公司(Aldrich)
ATES	烯丙基三乙氧基硅烷	奥德里奇公司(Aldrich)
DADMS	二烯丙基二甲基硅烷	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
DVTM-D-硅氧烷	1,3-二乙氧基四甲基二硅氧烷	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
Me-Ac-PTMS	3-(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
N-Me-APMS	N-甲基氨丙基三甲氧基硅烷	盖勒斯特公司 (Gelest Corporation)
TAIC	异氰脲酸三烯丙酯	
TMOS	四甲基原硅酸盐	奥德里奇公司(Aldrich)
Darocure 1173 或 1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮光引发剂	巴斯夫公司 (BASF)
THV340	3M™、Dyneon™氟塑料分散体 THV 340Z, Tm=140℃, 50 重量%固体, 稀释到 30 重量%固体	
THV-2	30 重量%固体的水性聚合物胶乳-59 重量%TFE、19 重量%HFP、22 重量%VDF, Tm=165℃, 如可根据 EP1155055 制备的	

[0253]	THV-1	30 重量%固体的水性聚合物胶乳-76 重量%TFE、11 重量%HFP、13 重量%VDF, T <sub>m</sub> =236°C, 如可根据 EP1155055 制备的	
	PFA	30 重量%固体的水性胶乳-96 重量%TFE、4 重量%PPVE, T <sub>m</sub> 为 308°C	
	PTFE	20 重量%固体的水性 PTFE 均聚物胶乳, T <sub>m</sub> =342°C, 如可根据 EP1155055 制备的	

[0254] 氟化醚二烯的制备

[0255] 使如US5384374中所述具有1500平均分子量和1.8平均羟基官能度的氟化醚二醇 HO-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH(0.16摩尔)与甲醇钠(0.34摩尔)反应,随后在配有冷凝器的250mL 3颈烧瓶中与烯丙基溴(40g,0.36mol)在60°C下反应过夜。反应后,用水洗涤反应混合物并且先将淡黄色液体经CaCl<sub>2</sub>干燥,再进行旋转蒸发以去除烯丙基溴的任何残余物。

[0256] 一般程序-用多官能烯烃/氨基硅烷酯光交联剂制备全氟弹性体PFE涂料溶液:

[0257] 通过以下方式制备全氟弹性体PFE 40、60或90溶液:将PFE 40、60、90树胶单独地切割成小片并且将它们加入到HFE溶剂(HFE-7300或HFE-7500)中,从而制备含10重量%PFE的HFE溶液(10g PFE和90g HFE)。用PTFE胶带和石蜡膜密封这些容器。将该溶液剧烈摇动过夜(约12小时),使之变得完全均匀。

[0258] 将所有氨基硅烷、引发剂溶解或分散于HFE中以形成1重量%或5重量%溶液或悬浮液(例如,将0.5g TAIC加入到小瓶中的9.5g HFE中以形成5重量%悬浮液)。向PFE溶液中添加胺(例如,氨基硅烷)、烯烃和任选地光引发剂。例如,通过将0.3157g TAIC悬浮液(HFE中的5重量%)、0.0606g APES悬浮液(HFE中的5重量%)和0.1224gTMOS溶液(7500中的5重量%)加入到3g PFE 40溶液(PFE 40中的10重量%)中来制备样品(5%TAIC、1%APES、2%TMOS)。许多硅烷在HFE中形成悬浮液,而不是溶液。使用涡旋摇动器将此类悬浮液在1000rpm下匀化10秒以形成充分分散的浆液,然后将该浆液添加到PFE-HFE溶液中。另外,该配方中的百分比(例如,5%、3%、1%)是基于PFE固体含量的质量分数(例如,PFE 40+5%APES+2%1173意指:PFE40的固体含量/APES=95:5并且PFE40的固体含量/1173=98:2)。

[0259] 一般程序-用氟化烯烃/氨基硅烷酯光交联剂制备全氟弹性体PFE涂料溶液:

[0260] 按照如上所述的类似方式,通过以下步骤制备全氟弹性体PFE 40、60或90溶液:将PFE 40、60、90树胶单独地切割成小片并且将它们放入玻璃广口瓶中的HFE溶剂中,从而获得含10重量%PFE的HFE溶液。用特氟龙胶带和石蜡膜密封玻璃广口瓶。将该溶液剧烈摇动过夜(约12小时),直到完全均匀。大多数烯烃溶解或分散于HFE中而形成1重量%或5重量%溶液或悬浮液。当烯烃和HFE溶液之间存在快速相分离时以及当烯烃样品在室温下为固体并且无法完全分散于HFE7500中时,将烯烃替代地溶解于甲醇或甲氧基丙醇中。这些烯烃包括4,4'-双((1,2,2-三氟乙基)氧基)-1,1'-联苯(溶解于甲醇中)、氯-1,2-亚苯基二丙烯酸酯(溶解于甲醇中)、全氯-1,2-亚苯基二丙烯酸酯(溶解于甲氧基丙醇中)、2,4,6-三溴苯-1,3,5-三基三丙烯酸酯(溶解于甲氧基丙醇中)。除了烯烃之外,还将所有硅烷和光引发剂溶解或分散于HFE中以形成1重量%或5重量%溶液或悬浮液。向PFE中添加烯烃或多官能烯烃和其他化学品(包括如表中所指示的硅烷和引发剂)。

[0261] 表2.固化的含氟聚合物的交联收率

[0262] 对于交联收率研究而言,通过以下方式制备样品:将3g溶液沉积到PET膜上。将经涂覆的膜在环境温度下干燥2小时并在50℃下干燥20min。在样品完全干燥之后,将PET膜样品放在木板或不锈钢板上并且置于单个500瓦H灯泡或500瓦D灯泡紫外灯下以30英尺/分钟的速度运行5至10次来进行固化(如表中所指示)。在紫外线固化之后,还将许多样品置于烘箱中在120℃下热固化5min(如表中所指示)。还使这些样品中的一些样品经受热固化条件而不进行紫外线固化。

[0263] 将紫外线固化的样品(厚度为1至2密耳)从PET膜剥离,称重,然后放入小瓶中用HFE溶解。固化的PFE样品/HFE溶剂的质量比为5/95。在记录任何观察结果之前,使小瓶经受剧烈摇动过夜(约12小时),如下表所述。收集HFE溶液中沉淀的样品(即,交联的PFE),干燥并称重。在一些情况下,收集凝胶(即,交联度更低的PFE),干燥并称重。

交联程度	说明
可溶	完全可溶或大多数样品溶解
粘度积聚	部分可溶的 HFE 溶液变得粘稠, 少量沉淀(如小薄片或丝绸), 不可分离
溶胀, 低收率	明显的沉淀, 大部分~中等溶胀, 然而显著量的样品溶解
[0264] 胶凝	样品呈现凝胶的外观, 大部分溶胀, 不可分离或难以分离
溶胀	不溶性、表观溶胀和体积增加, HFE 溶液是粘稠的、不可分离的或难以分离的
溶胀重量%	不溶性、表观溶胀和体积增加, HFE 溶液是粘稠的、不可分离的
沉淀	完全不溶解, 稍微溶胀至不溶胀, 完整的膜, HEF 具有非常低的粘度, 可分离

[0265] 表3.氨基硅烷酯对PFE-1与TAIC的光化学交联的影响

比较例	TAIC 或氨基硅烷对照	在 120℃ 下热固化 5 分钟	紫外线固化 10 次+ 120℃ 5 分钟
A	% TAIC	-	胶凝
B	2.5% TAIC	可溶	溶胀
C	1% APES	可溶	溶胀, 低收率
实施例	TAIC + 伯胺		
[0266] 3.1	2% TAIC 0.5% APES	-	沉淀 97.42 重量%
3.2	2.5% TAIC 1% APES	可溶	沉淀 96.74 重量%
3.3	5% TAIC 0.5% APES	可溶	沉淀 97.37 重量%
3.4	5% TAIC 1% APES	可溶	沉淀 97.51 重量%
3.5	5% TAIC 1% APES 2% TMOS	可溶	沉淀 97.85 重量%
3.6	5% TAIC 3% APES	-	沉淀 98.89 重量%
	TAIC + 仲胺		

[0267]	3.7	5% TAIC 1% BTEPA	-	沉淀 95.52 重量%
	3.8	5% TAIC 0.5% BTEPA	-	沉淀 97.45 重量%
	3.9	2% TAIC 0.5% BTEPA		沉淀 95.84 重量%
	3.10	2.5% TAIC 2.5% N-Me-APMS	可溶	沉淀 93.44 重量%
	3.11	5% TAIC 0.5% N-Me-APMS	-	沉淀 98.28 重量%
	3.12	5% TAIC 1% N-Me-APMS	可溶	沉淀 96.72 重量%
	3.13	5% TAIC 1% N-Me-APMS	-	沉淀 92.86 重量%
	3.14	2% TAIC 0.5% N-Me-APMS	-	沉淀 90.35 重量%
		TAIC +叔胺		
	3.15	5% TAIC 0.5% BTMP-Me-A	-	沉淀 98.62 重量%
	3.16	5% TAIC 1% BTMP- Me-A	-	沉淀 98.40 重量%
	3.17	2% TAIC 0.5% BTMP-Me-A	-	沉淀 93.27 重量%
	3.18	5% TAIC 1% N,N-DIME-APMS	-	沉淀 89.33 重量%

[0268] 表4. 有机胺对PFE-1与TAIC的光化学交联的影响

[0269]	实施例	TAIC+有机伯胺	紫外线固化10次+120℃5分钟
	4.1	5%TAIC 1%二氨基己烷	沉淀81.33重量%
		TAIC+有机叔胺	
	4.2	5%TAIC 1%TMDAB	沉淀87.14重量%
	4.3	5%TAIC 1%N,N-二甲基苯胺	溶胀75.44重量%
		TAIC+有机伯胺+有机仲胺	
	4.4	5%TAIC 1%三亚乙基四胺	沉淀98.95重量%
	4.5	5%TAIC 1%二亚乙基三胺	溶胀80.05重量%

[0270] 表5. 烯烃对PFE-1与TAIC的光化学交联的影响

[0271]	实施例	烯丙基硅烷	120℃ 5分钟	紫外线固化 10 次+ 120℃5分钟
	5.1	5% DADMS 1% APES 2% 1173	可溶	溶胀 61.39 重量%
	5.2	5% DADMS 1% APES	-	溶胀 72.76 重量%
		烯丙基		
	5.3	5% ATEs 对照	可溶	溶胀 56.95 重量%
	5.4	5% ATEs 0.5% APES	可溶	沉淀 90.69 重量%
	5.5	5% ATEs 1% APES	可溶	沉淀 86.17 重量%
	5.6	5% ATEs 1% BTEPA	-	沉淀 85.07 重量%
	5.7	5% ATEs 1% BTMP-Me-A	-	溶胀 65.13 重量%
		丙烯酸硅烷		
	5.8	5% Me-Ac-PTMS 5% APES 2% 1173	-	沉淀
	5.9	5% Me-Ac-PTMS 5% APES 5%	-	沉淀

	1173		
5.10	5% Me-Ac-PTMS 2% 1173 对照	-	溶胀 57.63 重量%
5.11	5% Me-Ac-PTMS 1% APES	-	溶胀 62.90 重量%
5.12	5% Me-Ac-PTMS 1% APES 2% 1173	-	溶胀 61.02 重量%
[0272]	多官能烯烃		
5.13	5%三烯丙胺 1% APES	可溶	沉淀 67.62 重量%
5.14	5%三烯丙胺 0.5% APES 2% 1173	可溶	溶胀 63.06 重量%
5.15	5%三烯丙胺 1% APES 2% 1173	可溶	溶胀 67.89 重量%
	乙烯基硅氧烷		
5.16	5% DVTM-D-硅氧烷 1% APES 2% 1173	可溶	溶胀 83.01 重量%

[0273] 表6. 波长(H灯泡和D灯泡) 和紫外线固化运行次数对PFE-1+TAIC+APES的紫外线交联的影响

实施例		H 灯泡	D 灯泡
6.1	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 2 次+ 120℃5 分钟)	沉淀 89.04 重量%	沉淀 88.02 重量%
6.2	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 4 次+ 120℃5 分钟)	沉淀 97.72 重量%	沉淀 96.80 重量%
6.3	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 4 次)	沉淀 86.50 重量%	沉淀 86.65 重量%
6.4	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 6 次+ 120℃5 分钟)	沉淀 98.00 重量%	沉淀 95.46 重量%
6.5	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 8 次+ 120℃5 分钟)	沉淀 99.03 重量%	沉淀 98.12 重量%
6.6	5% TAIC 1% APES (紫外线固化 10 次+ 120℃5 分钟)	沉淀 98.29 重量%	沉淀 99.08 重量%

[0275] 表7. 波长(H灯泡和D灯泡) 对PFE-1+烯烃+胺的紫外线交联的影响

比较例		H 灯泡, 紫外线固 化 10 次 + 120℃5 分钟	D 灯泡, 紫外线固 化 10 次 + 120℃5 分钟
D	5%氟化醚二烯 2% 1173 对照	粘度积聚	可溶
[0276]	实施例		
7.1	5% TAIC 0.5% APES	沉淀 96.98 重量%	沉淀 97.02 重量%
7.2	5% TAIC 1% APES	沉淀 98.29 重量%	沉淀 99.08 重量%

	7.3	5% TAIC 0.5% N-Me-APMS	沉淀 94.77 重量%	沉淀 91.47 重量%
	7.4	5% TAIC 1% N-Me-APMS	沉淀 95.98 重量%	沉淀 97.88 重量%
	7.5	5% TAIC 0.5% N,N-DiMe-APMS	沉淀 97.85 重量%	沉淀 98.36 重量%
	7.6	5% TAIC 1% N,N-DiMe-APMS	沉淀 98.37 重量%	沉淀 98.28 重量%
	7.7	5%氟化醚二烯 1% APES	沉淀 90.64 重量%	沉淀 87.25 重量%
	7.8	5%氟化醚二烯 1% N-Me-APMS	沉淀 87.13 重量%	沉淀 84.30 重量%
	7.9	5%氟化醚二烯 1% N,N-DiMe-APMS	沉淀 91.95 重量%	沉淀 88.62 重量%
[0277]	7.10	5%氟化醚二烯 0.5% APES 2% 1173	沉淀 88.11 重量%	沉淀 85.92 重量%
	7.11	5%氟化醚二烯 1% APES 2% 1173	沉淀 94.40 重量%	沉淀 95.17 重量%
	7.12	5%氟化醚二烯 0.5% N-Me-APMS 2% 1173	沉淀 81.26 重量%	沉淀 81.39 重量%
	7.13	5%氟化醚二烯 1% N-Me-APMS 2% 1173	沉淀 89.13 重量%	沉淀 88.61 重量%
	7.14	5%氟化醚二烯 0.5% N,N-DiMe-APMS 2% 1173	沉淀 90.33 重量%	沉淀 91.51 重量%
	7.15	5%氟化醚二烯 1% N,N-DiMe-APMS 2% 1173	沉淀 92.82 重量%	沉淀 94.89 重量%

[0278] 表8. 氨基硅烷酯对PFE-2与烯烃的光化学交联的影响

[0279]	实施例	烯丙基硅烷	在 120°C 下热固 化 5 分钟	紫外线固化 10 次+ 120°C 5 分钟
	8.1	5% ATES 1% APES	可溶	溶胀 81.19 重量%

[0280] 表9. 波长(H灯泡和D灯泡)对PFE-2+TAIC的紫外线交联的影响

[0281]	实施例		H 灯泡, 紫外线固化 10 次 + 120°C 5 分钟	D 灯泡, 紫外线固化 10 次 + 120°C 5 分钟
	9.1	5% TAIC 1% APES	溶胀, 82.28 重量%	溶胀, 83.87 重量%

[0282] 表10. 120°C下5分钟光化学交联的PFE-1(仅紫外线固化或紫外线固化+热固化)

[0283]	实施例		仅紫外线固化	紫外线固化+ 120°C 5 分钟
	10.1	5% TAIC 1% APES(紫外 线固化 4 次)	沉淀 86.50 重量%	沉淀 97.72 重量%

[0284] 经PFE 40涂覆的分散结晶含氟聚合物颗粒的制备:

[0285] 将全氟弹性体胶乳PFE-1分别与结晶含氟聚合物胶乳PFA、PTFE或与THV以表11中所述的重量比混合。将溶液涡旋混合1-2分钟。随后,将充分混合的溶液在-20°C温度下冷冻4小时,然后取出并在温水中解冻。解冻后,将沉淀物过滤并用去离子(DI)水洗涤。然后将获得的固体在烘箱中在100°C下干燥1至2小时。将干燥的凝聚固体与HFE混合以形成HFE中的10重量%溶液。还将TAIC和APS加入到HFE组合物中,如表11中所指示。将每种组合物置于摇

动器中3-4小时,从而获得稳定且均匀分散的均匀组合物。

[0286] 通过以下方式制备样品:将3g溶液沉积到PET膜上。将经涂覆的膜在环境温度下干燥2小时并在50℃下干燥20min。在样品完全干燥之后,将PET膜样品放在木板或不锈钢板上并且置于单个500瓦H灯泡下以30英尺/分钟的速度运行5至10次来进行固化(如表中所指示)。在紫外线固化之后,还将一些样品置于烘箱中在120℃下热固化5min(如表11中所指示)。

[0287] 将紫外线固化的样品(厚度为1至2密耳)从PET膜剥离,称重,然后放入小瓶中用HFE溶解。固化的PFE样品/HFE溶剂的质量比为5/95。在记录任何观察结果之前,使小瓶经受剧烈摇动过夜(约12小时),如下表所述。收集HFE溶液中沉淀的样品(即,交联的PFE),干燥并称重。

[0288] 表11. 用光化学交联的PFE-1涂覆的结晶含氟聚合物颗粒

实施例		紫外线固化 10次	紫外线固化 10次+ 120℃5分钟
11.1	PFE-1/THV340(70:30)2.5% TAIC 1% APS	82.34 重量%	92.81 重量%
[0289] 11.2	PFE-1/THV-2(70:30)2.5% TAIC 1% APS	89.92 重量%	94.30 重量%
11.3	PFE-1/THV-1(70:30)2.5% TAIC 1% APS	91.35 重量%	96.32 重量%
11.4	PFE-1PFA(70:30)2.5% TAIC 1% APS	93.58 重量%	96.65 重量%
11.5	PFE-1/PTFE(70:30)2.5% TAIC 1% APS	92.11 重量%	94.21 重量%