[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 27/12 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580016810.5

[43] 公开日 2007 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1957038A

[22] 申请日 2005.5.27
[21] 申请号 200580016810.5
[30] 优先权
[32] 2004. 5.28 [33] US [31] 60/575,176
[86] 国际申请 PCT/US2005/018987 2005.5.27
[87] 国际公布 WO2005/118714 英 2005.12.15
[85] 进入国家阶段日期 2006.11.24
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 A·弗兰西斯 L·W·麦基恩
O·哈亚卡瓦 A·L·M·塞弗斯
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 李连涛
权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

含微浆粕的耐磨含氟聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供包含含氟聚合物和有效量微浆粕的耐磨组合物，目的是使由该组合物形成的制品如薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的薄膜提高至少 25%。 在特别优选的实施方案中，该组合物还含有效量的颜料，以使由该组合物所形成的薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的薄膜有进一步的提高。 本发明特别适用于在熔化辊上形成的薄膜。

1.包含含氟聚合物和有效量微浆粕的组合物，目的是使由所述组合物所形成制品的表面的耐磨性较之由含氟聚合物本身形成的同类制品的表面提高至少 25%。

2.权利要求 1 的组合物，其中由包含含氟聚合物和有效量微浆粕的组合物所形成的所述制品的所述表面的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的所述制品的表面提高至少 50%。

3.权利要求 1 的组合物，其中所述微浆粕是芳族聚酰胺。

4.权利要求 1 的组合物，其中所述含氟聚合物是熔体可加工的或非熔体可加工的。

5.权利要求 3 的组合物，其中所述芳族聚酰胺是聚对苯二甲酰对苯二胺或聚间苯二甲酰间苯二胺或它们的混合物。

6.权利要求 1 的组合物，其中所述制品是薄膜。

7.权利要求 6 的组合物，还含有效量的导电颗粒材料。

8.权利要求 7 的组合物，其中所述导电颗粒材料是涂有导电材料的云母。

9.权利要求 6 的组合物，还含有效量的颜料，以使由所述组合物形成的薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身形成的薄膜有进一步的提高。

10.权利要求 9 的组合物，其中所述颜料是沸石。

11.权利要求 6 的组合物，同时含有导电颗粒材料和颜料。

12.权利要求 11 的组合物，其中所述微浆粕、导电颗粒材料和颜料的总量是这些组分与含氟聚合物总重量的至少 5 重量%，与含氟聚合物本身相比，其耐磨性提高至少 50%，所述薄膜脱模性的特点在于，当用作熔化辊的薄膜涂层时，复印机的调色剂不会粘在所述薄膜上。

13.权利要求 1 的组合物，其中所述微浆粕的特征在于体均纤维长度为 0.01～125 μm。

14.权利要求 1 的组合物，其中所述微浆粕的特征在于体均纤维长度为 5～30 μm。

15.权利要求 6 的组合物，其中所述薄膜在熔化辊上。

16.分散在液态介质内的权利要求 1 的组合物。

17.呈粉末状的权利要求 1 的组合物。

18.权利要求 1 的组合物的薄膜。

19.作为熔化辊上薄膜涂层的权利要求 17 的薄膜。

含微浆粕的耐磨含氟聚合物组合物

发明领域

本发明涉及含氟聚合物组合物，它含有提高由组合物所形成制品的耐磨性的添加剂。

发明背景

含氟聚合物树脂具有对光、热、溶剂、化学侵蚀和电应力等异常的稳定性，使由这类聚合物所形成的制品或涂有这类聚合物的基材具有理想的性能。这类树脂，尤其全氟聚合物树脂，以其低表面能和脱模性/不粘性而著称。其力学性能如耐磨性，能通过在这类树脂中加入添加剂而得以提高，由此延长它们的使用寿命，但这种加入会使聚合物的脱模性降低。

含氟聚合物的一项重要应用是在静电照相复印中，其中静电荷调色剂被熔化到接受器(如纸和薄膜)上，形成可见的静电潜象。把含氟聚合物树脂薄膜用在加热的金属熔化辊上提供具有脱模表面的耐热聚合物薄膜，防止调色剂粘在熔化辊上并允许更多的调色剂固定在接受器上，以产生高质量的印刷图象。加热熔化辊被加热到高温，通常约200℃，以熔化静电沉积在接受器上的调色剂颗粒，然后乘它粘结在接受器上时脱模所得的熔融图象。如果熔融调色剂颗粒保持粘结在熔化辊上，则它们就会沉积到随后供入的接受器上，形成不理想的图象。因此含氟聚合物树脂的熔化辊涂层应用实现了熔融调色剂顺利脱模的关键要求，调色剂，因其熔融性质和粘在接受器上的需要，是一种粘性材料。虽然含氟聚合物树脂涂层已成功地用于这一应用中，但涂层的缺点是逐渐被连续接触熔化辊的接受器，甚至更严重地，被为了从熔化辊上取下接受器而摩擦熔化辊表面的吸纸指所磨耗。

问题是如何提高涂层的耐磨性而不损害其脱模性。

发明概述

本发明解决了上述问题，方法是提供包含含氟聚合物和有效量微浆粕的组合物，以使由该组合物所形成制品的表面的耐磨性较之由含

氟聚合物本身所形成制品的表面提高至少 25%。制品的优选形式是薄膜，不论带载体或不带载体，例如，作为基材如熔化辊上的涂层。本发明下文的说明将参考优选的薄膜形式，但本说明一般可应用于块、板、片和其它模塑形式的制品，从而实现如薄膜所获得的同样改进。本发明的组合物可用来提高含氟聚合物树脂涂层的耐磨性而一般不会损害其脱模性，尤其就静电复印中熔化辊上的脱模层而论。微浆粕是包含横截面宽度小于 10 nm 的微纤的有机纤维状材料。当在基材如熔化辊芯上形成涂层时，涂层表面存在足够量的这些微纤提供更高的耐磨性。尽管微浆粕具有微纤性质，但涂层表面仍保留足够的脱模性，即使随涂层因反复使用而变热。从微浆粕到达涂层摩擦表面上的新鲜微纤会使熔融调色剂颗粒粘在接受器上，而不粘在熔化辊涂层上。

在优选实施方案中，组合物还含有效量的颜料，以使由该组合物所形成薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的薄膜有进一步提高。

在熔化辊涂层应用中，组合物通常将含有少量导电颗粒材料，其量能有效地防止静电荷积聚在熔化辊上，这种静电荷会在调色剂颗粒接触熔化辊并熔化之前把调色剂颗料从接受器吸引过来。这种添加剂对含氟聚合物树脂涂层耐磨性的影响可忽略不计，因此在测定含氟聚合物本身耐磨性的磨耗试验中可以包括在含氟聚合物中。

微浆粕的优选体均长度为 0.01～125 μm。优选微浆粕是合成有机聚合物，最优选芳族聚酰胺，常称之为芳纶。

本发明还涉及由组合物形成的薄膜，尤其在熔化辊上形成的薄膜。

发明详述

本发明组合了良好耐磨性和良好脱模性的改进组合物，用该组合物作为复印机和激光打印机中熔化辊的薄膜涂层最能说明问题。例如，在复印机的静电照相复印中，均匀荷电成象辊被暴露在激光中，以产生一系列静电图象。然后调色剂被涂布到图象辊上的各图象上，以产生一系列对应于静电图象的调色剂图象。调色剂图象被转移到接受器如纸或薄膜上。带调色剂图象的接受器从成象辊上脱模并被喂进熔化设备。熔化设备一般由两个辊组成，它们形成接受器在其中通过

的间隙。上辊一般是涂有含氟聚合物的金属辊，下文称之为“熔化辊”。第二辊，下文称之为“支持辊”，与熔化辊共同形成间隙，且一般由柔性弹性体材料如硅橡胶制成。熔化辊通常靠安装在熔化辊芯内的内部热源加热。

把含氟聚合物树脂薄膜涂层用在加热的金属熔化辊上就产生具有脱模表面的耐热聚合物薄膜，该表面能防止调色剂粘在熔化辊上并允许更多的调色剂固定在接受器上，以生产高质量的印刷图象。但是，大量纸通过复印机和吸纸指对熔化辊表面的压力，对先有技术含氟聚合物涂层有磨耗作用，使涂层逐渐被磨耗，从而失去其作为脱模表面的有效性。正如将在实施例中所示，本发明含有效量微浆粕的含氟聚合物树脂组合物使由该组合物所形成薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的薄膜提高至少 25%，优选提高 50%。

本发明中所用的微浆粕添加剂，当添加剂是芳纶时，体均纤维长度比 U.S 专利 5,811,042 和 U.S.专利 5,474,842(都授予 Hoiness)中用作基体树脂增强剂的传统短芳纶纤维和为提高基体树脂耐磨性的无微纤芳纶微颗粒的尺寸的 1/10 还要小。本发明用全微纤的，即没有无微纤芳纶微颗粒的微浆粕获得了提高的耐磨性，且实现了这种改进而未降低脱模性。进一步，当在该含微浆粕的含氟聚合物组合物中加入某些颜料如沸石时，还意外地存在协同效应，使得由该组合物所形成薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成薄膜的提高远在 100%以上，甚至远在 200%以上。

含氟聚合物

本发明薄膜组合物中的含氟聚合物独立地选自下列一组聚合物和共聚物：三氟乙烯、六氟丙烯、一氯三氟乙烯、二氯二氟乙烯、四氟乙烯、全氟丁基乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)、偏氟乙烯和氟乙烯，以及它们的共混物和所述聚合物与非含氟聚合物的共混物。

本发明中所用的含氟聚合物优选是熔体可加工的。所谓熔体可加工是指聚合物能在熔融态加工(即从熔体制成强度和韧性足以满足它们拟定目的的成形制品，如薄膜、纤维和管道等)。这类熔体可加工含氟聚合物的实例包括四氟乙烯(TFE)和至少一种氟化可共聚单体(共聚单体)的共聚物，共聚单体在聚合物中的存在量足以把共聚物的熔点降到远低于 TFE 均聚物即聚四氟乙烯(PTFE)的熔点，例如，熔融温度降到

不超过 315℃．这类含氟聚合物包括聚一氯三氟乙烯、四氟乙烯(TFE)或一氯三氟乙烯(CTFE)的共聚物．与 TFE 共聚的优选共聚单体是含 3～8 个碳原子的全氟烯烃，如六氟丙烯(HFP)，和/或全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)，其中线形或支化烷基含 1～5 个碳原子．优选的 PAVE 单体是其中的烷基含 1,2,3 或 4 个碳原子的那些，以及共聚物能用数种 PAVE 单体制成．优选的 TFE 共聚物包括 FEP(TFE/HFP 共聚物)、PFA(TFE/PAVE 共聚物)、TFE/HFP/PAVE，其中 PAVE 是 PEVE 和/或 PPVE 和 MFA(TFE/PMVE/PAVE,其中 PAVE 的烷基含至少 2 个碳原子)．熔体可加工共聚物的制造方法是，把一定量的共聚单体加进共聚物，以形成熔体流率一般为约 1～100 g/10 min 的共聚物，熔体流率按 ASTM D-1238 方法在特定共聚物的标准温度下测定．按 U.S.专利 4,380,618 所述改进的 ASTM D 1238 在 372℃下测得的典型熔体粘度为 10^2 Pa·s～约 10^6 Pa·s，优选 10^3 Pa·s～约 10^5 Pa·s．其它熔体可加工含氟聚合物是乙烯或丙烯与 TFE 或 CTFE 的共聚物，特别是 ETFE、ECTFE 和 PCTFE．其它可用的聚合物是聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯的共聚物以及聚氟乙烯(PVF)和氟乙烯的共聚物等成膜聚合物。

虽然优选含氟聚合物组分是熔体可加工的，但也可以把并非熔体可加工的聚四氟乙烯(PTFE)，包括改性 PTFE 在内，与熔体可加工的含氟聚合物一起使用或取代这类熔体可加工含氟聚合物．所谓改性 PTFE 是指含少量共聚单体改性剂的 PTFE，它在焙烘(熔化)期间有更好的成膜性，如全氟烯烃，尤其六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE)，其中烷基含 1～5 个碳原子，优选全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)和全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)．这类改性剂的用量不足以使 PTFE 具有熔体可制造性，一般不超过 0.5 mol%．PTFE，也为简便起见，能具有单一熔体粘度，通常为至少 1×10^9 Pa·s，但可以用熔体粘度不同的 PTFE 的混合物来形成含氟聚合物组分．如此高的熔体粘度说明 PTFE 在熔融态不流动且因此不是熔体可加工的。

本领域的技术人员将认识到，在实践本发明中可以用不同类型的含氟聚合物的混合物。

本发明的组合物包括可涂布到熔化辊上形成覆盖层的组合物、复盖层的组合物，或以更一般的术语，薄膜，如在熔化辊表面形成的薄膜．就用来形成覆盖层的组合物而论，本发明中所用的这类含氟聚合

物呈颗粒状，平均颗粒尺寸从小于 1 μm 直至约 100 μm。许多含氟聚合物都用含水分散体聚合而成，其中聚合而成的含氟聚合物颗粒的典型直径为 0.1～0.3 μm。本文所公开的颗粒尺寸是平均颗粒尺寸。含氟聚合物组分也能以大颗粒尺寸存在，如直径为 5～100 μm，优选 10～20 μm。这种大颗粒尺寸可以从分散体以凝聚法制造或以喷雾干燥法制造，如 U.S.专利 6,518,349 B1(Felix 等)所述，加上任选的研磨步骤，以获得所需的尺寸。在一个优选实施方案中，同时存在亚微观颗粒(分散颗粒)和较大的颗粒(粉末颗粒)。

虽然本发明中所用的含氟聚合物是熔体可加工的，但含有含氟聚合物的组合物的薄膜一般将形成如下：首先以含氟聚合物颗粒分散在有机溶剂或水或它们的混合物中的液体介质提供组合物，把该液态组合物涂布到拟涂布的基材上，然后干燥和焙烘该涂层，以形成在基材上的脱模涂层。优选分散体含有由上述两种颗粒尺寸群构成的含氟聚合物颗粒，例如，约 15 重量%～约 30 重量%亚微观尺寸颗粒和约 10 重量%～约 20 重量%较大尺寸的颗粒。

有机溶剂的实例包括 N-甲基吡咯烷酮、丁内酯、高沸点芳族溶剂，包括醇，如甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇，酮，如丙酮和甲乙酮(MEK)，以及它们的混合物。

在另一个实施方案中，本发明的组合物可以是粉末，用来粉末涂布表面，如熔化辊表面，以形成薄膜。在两种实施方案中，即从液态介质涂布和粉末涂布中，含氟聚合物的熔体可加工性能使含氟聚合物颗粒在焙烘期间熔合在一起，形成连续薄膜(涂层)。

<u>微浆粕</u>

本发明的组合物包含含氟聚合物和有效量纤维状有机材料的微浆粕，目的是使由所述组合物形成薄膜的耐磨性较之由含氟聚合物本身所形成的薄膜提高至少 25%，优选至少 50%。就焙烘组合物即薄膜而论，微浆粕构成包括含氟聚合物在内的干组分总重量的 0.1 重量%～4 重量%，优选约 0.25 重量%～3 重量%。

微浆粕及其制造方法已充分描述在 U.S.专利申请 US 2003/0114641 A1 和 2004/0119948 中，两篇都授予 Kelly 等。本发明中所用的微浆粕一般都是纤维状材料，包括两种或多种纤网状、树枝或支化状、蘑菇状或微纤结构的间隔组合。形成微浆粕的颗粒形状一般都是细微纤

团，如 US 2003/0114641 A1 中图 4 所示。适用于本发明的有机纤维可以由有机合成聚合物，如脂族聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氨酯、聚氟碳、酚醛、聚苯并咪唑、聚苯撑苯基三唑、聚苯硫醚、聚噁二唑、聚酰亚胺、芳族聚酰胺或它们的混合物制成。更优选的聚合物由芳族聚酰胺、聚苯并噁二唑、聚苯并醚唑或它们的混合物制成。又更优选的有机纤维是芳族聚酰胺(聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺或它们的混合物)纤维。

更尤其优选 US 专利 5,811,042; 3,869,430; 3,869,429; 3,767,756 和 2,999,788 中所公开的芳族聚酰胺有机纤维作为制造微浆粕的起始材料，所有这些文献都引于此供参考。如 US 2003/0114641 A1 所详述，微浆粕的制备方法如下：让有机纤维接触含液体和固体组分的介质，并用研磨之类的方法搅拌该介质和有机纤维以把有机纤维转化为分散在介质中的微浆粕。微浆粕可以作为糊料使用或从介质中分离出来使用。适用于作制造微浆粕起始材料的一些商品有机纤维可以纤维形式获自杜邦公司，Wilmington, Delaware。这些纤维的形式可以是连续长丝；直接生产或从长丝切割成的短纤维；浆粕或类纤维。这类短纤维的长度一般为约 1 mm～12 mm 不等。这类芳纶纤维的商品是 Kevlar®Aramid Pulp，1F543、1.5 mm Kevlar®Aramid Floc 6F561、杜邦 Nomex®芳纶 Fibrids F25W。研磨处理把起始纤维的长度减小至少 10 倍同时使纤维微纤化。

适用的其它商品有机合成聚合物纤维包括：Zylon®PBO-AS(聚对苯-2,6-苯并双噁唑)纤维、Zylon®PBO-HM(聚对苯-2,6-苯并双噁唑)纤维、Dyneema®SK60 和 SK71 超高强度聚乙烯纤维，全都由日本 Toyobo 供应。由 Engineering Fibers Technology, Shelton,Connecticut 供应的 Celanese Vectran®HS 浆粕，EFT 1063-178。由 Sterling Fibers Inc, Pace, Florida 供应的 CFF Fibrillated Acrylic Fiber。由 Daicel Chemical Industries, Ltd,1 Teppo-Cho, Sakai City Japan 供应的 Tiara Aramid KY-400S Pulp。

优选本发明含氟聚合物组合物内所含微浆粕的体均长度为 0.01～125 μm,优选 1～50 μm，更优选 5～30 μm。微浆粕内的体均长度越短，则由组合物所形成的薄膜的表面越光滑。随体均长度的增加，所得薄膜表面的粗糙度也增加，由此降低薄膜的脱模性。已经发现，即使长

达 125 μm 的较长体均长度，通过用细砂如 600#砂珩磨由组合物形成薄膜的表面这一外加步骤，在提供改进的耐磨性同时，还能提供良好的脱模性．在薄膜形成熔化辊之类的辊表面时，可以使辊旋转并在此旋转期间使油砥石沿其表面通过，以形成所需的光洁度．虽然珩磨能除去微浆粕和含氟聚合物表层的“峰”，但所得珩磨薄膜仍能提供改进的耐磨性和良好的脱模性，同时含氟聚合物靠微纤状微浆粕留在表面上．薄膜表面所需的光洁度一般用目视法确定，即薄膜表面应具有一般无形貌的光滑表面．已经意外地发现，当微浆粕的体均长度为 5～30 μm 时，可以同时获得最佳的耐磨性和良好脱模性的组合，尤其在熔化辊涂层中．由本发明含这类较小体均长度的组合物形成的薄膜形成光滑的薄膜表面而无需通过珩磨才获得表面光洁度．

如本文所用，用激光衍射法测定并已描述在 US 2003/0114641 A1 的实施例 13 中的体均长度是指：

$$\frac{\sum(\text{给定长度的纤维数})\times(\text{每根纤维的长度})^4}{\sum(\text{给定长度的纤维数})\times(\text{每根纤维的长度})^3}$$

包含纤维状有机材料的微浆粕的平均表面积一般为 25～500 m^2/g，优选 25～200 m^2/g 和更优选 30～80 m^2/g．微浆粕的微纤的长径比(长度与直径之比)一般至少为 10∶1．申请者也已意外地发现，在涂料组合物中包括微浆粕使涂层具有更好的耐磨性和良好的脱模性并能涂布到熔化辊之类的基材上．虽然微浆粕与含氟聚合物颗粒能彼此相互混合，将如下文所述，但它们彼此无相互作用，即使在为使组合物形成薄膜的焙烘条件下．众所周知，含氟聚合物是非极性和无化学反应性的，因此在由组合物形成的薄膜中检测不到含氟聚合物与微浆粕之间的反应．

其它添加剂

除了含氟聚合物和微浆粕之外，组合物还可含有其它添加剂，如颜料和导电颗粒材料．这些添加剂相对于含氟聚合物和微浆粕以及在用组合物形成薄膜时也是非反应性的．

一般优选熔化辊上所用的涂料组合物含有效量有助于耗散积聚静电荷的导电颗粒材料．在本发明的优选实施方案中，本发明的组合物内含有云母之类的导电颗粒材料．使云母导电的方法是在云母箔上涂布氧化锑或氧化锡．或者组合物也可含石墨或 Ketjen Black 为导电添

加剂．所谓导电，是指颗粒材料的表面电阻用 Pinion 计测定时小于 10^8 Ω/□．为防止静电积聚，导电颗粒材料的有效用量将取决于所用的具体材料．例如，当颗粒材料是导电碳时，只需要约 1～2 重量%．当材料是导电云母(涂有导电材料的云母)时，一般需要约 3～8 重量%．这些重量都以组合物总干重为基准计算，总干重与焙烘重量相同．在同一组合物内可同时用导电碳和导电云母，以减少导电碳的用量并减少它对组合物颜色的影响．

云母的形状是小片状颗粒．优选小片状云母颗粒的平均颗粒尺寸为约 10～200 μm，优选 20～100 μm，而且平均颗粒尺寸超过约 300 μm 的箔状颗粒不超过 50%．带氧化物涂层的云母颗粒是 U.S.专利 3,087,827(Klenke 和 Stratton); 3,087,828(Linton); 和 3,087,829(Linton) 中所述的那些．

已经发现，在含有含氟聚合物的组合物内，某些颜料与微浆粕的组合对耐磨性的提高超过了预期．尤其如下文进一步定义的沸石颜料特别理想．本发明包含含氟聚合物和微浆粕的优选组合物还含有效量的颜料，目的是使由该组合物所形成薄膜的耐磨性较之单由含氟聚合物形成的薄膜有更进一步的提高．由包含含氟聚合物、微浆粕和颜料的组合物所形成薄膜的耐磨性提高至少 50%，优选至少 100%，更优选至少 200%，以及最优选至少 300%．

在特别优选的实施方案中，本发明的组合物是含氟聚合物、微浆粕和颜料的液态分散体，其中颜料占干膜总重量的约 1～约 12 重量%．在组合物形成薄膜时，微浆粕、导电颗粒材料和颜料的总量是这些组分和含氟聚合物总重量的至少约 4 重量%，优选约 4 重量%～约 14 重量%．组合物之所以能含有如此大量的颜料和导电材料，是因为它们比含氟聚合物的密度低，使这类添加剂的体积%小得多．因此，虽然本发明的组合物含约 86～96 重量%含氟聚合物，但该组分的体积%将高得多．

沸石，作为优选颜料，是一般含碱或碱土金属氧化物的可逆水合硅酸铝，这些金属离子有时可以被其它金属或氢离子交换．一般结构定义为

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$$

其中，M 是 n 价阳离子，n 是 1 或 2．x 和 y 之比可以从 1 至本领域所

知的大数。沸石包括许多天然存在的矿物质和合成材料。已知为似长石的这类矿物质与沸石密切相关，且在本文中包括在术语沸石的意思中。包括方钠石和群青在内的、具有开孔结构和大空腔的似长石与沸石密切相关。优选的沸石是群青蓝(UMB),即硅酸碱金属铝。本发明中所用沸石的颗粒尺寸一般小于 5 μm，典型范围为 0.5～3 μm。

在组合物内加入群青蓝产生光滑涂层和诱人的易辨认的蓝色薄膜涂层。

意外的是，沸石和微浆粕，当存在于同一含氟聚合物组合物内时，两者对由该组合物所形成薄膜的表面的耐磨性都有贡献，因此当同时使用这两种添加剂时，能获得更高的耐磨性且仍保留薄膜表面理想的脱模性。

薄膜形成

在一个实施方案中，本发明组合物的薄膜形成如下：把组合物作为液态分散体，用传统方法如喷涂、浸涂、辊涂或帘涂等，直接涂布到基材上，然后在 310℃～430℃加热并熔化之，以产生厚度约 0.3 密耳(7.6 μm)～2 密耳(50 μm)，优选 0.7 密耳(18 μm)～1.4 密耳(36 μm)的薄膜涂层。

在优选实施方案中，要先用含耐热聚合物粘结剂的底漆组合物涂布基材，然后再涂布本发明的分散体，粘结剂的存在能使底漆层粘结在基材上。这种粘结剂组合物可任选地含有含氟聚合物。这种粘结剂组分由加热时熔化且热稳定的成膜聚合物组成。该组分在为不粘性罩面层的底漆涂布中是周知的，目的是使包含含氟聚合物的底漆层与基材粘结并在底漆层内且作为底漆层的一部分成膜。该粘结剂一般不含氟但能与含氟聚合物粘结。

非氟化热稳定性聚合物的实例包括聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰亚胺(PI)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚砜(PES)、聚芳醚酮和通常被称做聚苯醚(PPO)的聚(1,4(2,6-二甲基苯基)氧化物)。这些聚合物也是无氟且热塑性的。所有这些树脂在至少 140℃的温度下都是热稳定的。

在另一个实施方案中，获得薄膜的方法是把本发明的粉末状组合物直接静电涂布到基材上或涂布到带底漆的基材上，然后在 310～430℃温度范围内加热并熔化。

当把本发明的组合物作为罩面涂层涂布到底漆上时，底漆层的厚

度一般为约 4～约 15 μm 以及罩面涂层(本发明的组合物)的厚度一般为约 12～约 50 μm. 可以涂布多遍罩面涂层.

本发明组合物的薄膜可以形成在任何能承受焙烘温度的基材，如金属和陶瓷上，其实例包括铝、阳极化铝、冷轧钢、不锈钢、搪瓷、玻璃和耐高温陶瓷粘结剂. 基材可以是光滑的、经腐蚀或喷砂处理过的.

带有用本发明的组合物所形成的表面薄膜的优选产品包括熔化辊和带、管道、输送器、化学加工设备，包括罐、斜槽、辊筒表面、切削刀片、铁质基础底板、炊具、烤具等. 其它应用包括飞机内部所用的薄膜、内部或外部建筑板和柔性织物的耐涂鸦外层以及许多热塑性和热固性表面和零件的保护性罩面层.

试验方法

磨耗试验—推力法

用源自 FALEX 公司，SugarGrove,IL 且在 ASTM D3072 中指定的 Falex 磨擦磨耗试验机来确定涂层的磨耗指数. 把静止的铝圈样品放在下样品固定器上. 圈的构型是 ASTM D3072 指定的. 把带涂层的旋转圆盘状样品装在与下静止铝圈样品相接触的旋转芯轴上. 然后施以 21.8 kg 载荷. 样品的旋转速度定为 500 rmp. 每经过 5,000 转，就停止试验并记录失重. 试验继续到最多 30,000 转或当基材开始暴露(基材变得可见)时. 磨耗指数用总重量每失重 1 mg 的总转数表示(转数/mg 磨耗).

磨耗试验—辊磨耗

用模拟复印机内纸对熔化辊磨耗的磨耗试验设备来确定涂层的磨耗率. 仔细而精确地测定试验辊的直径. 以旋转构型安装试验辊. 把 2.25 英寸(5.7 cm)宽的标准纸币出纳带压在辊上，方法是沿 0.25 英寸(0.64 cm)接触路径对纸施加 610 g 载荷. 辊的转速为 60 rpm. 每经过 10 转，纸带就移动 0.29 英寸(0.74 cm),以使新纸压在被磨耗表面上. 温度是室温，空气调节到约 75°F(24℃). 经 10,000 转后或当基材开始暴露时，停止试验并记录转数. 测量辊上磨耗区的直径. 磨耗率以每磨耗 1 μm 的转数计算.

磨耗试验—往复臂磨耗试验

用往复臂磨耗试验机(源自 Byk Gardner, Columbia MD)以尼龙刷

(WA 2262，也源自 Byk Gardner)试验薄膜结构．该薄膜在磨耗机上经0～50次后，用源自 Byk Gardner 的微-TRI-光泽度计，按 ASTM 方法 D523 测定薄膜的 60°光泽．1 次是刷子向前向后往复移动一次．评价薄膜的光泽度损失．

脱模试验

在商品复印机 Ricoh AF 350 上试验熔化辊上涂层组合物的脱模性．用无调色剂污染产生的复印张数来判断涂层．调色剂污染是调色剂从熔化辊上脱模性不良，以致在辊上积聚了调色剂所导致结果，从而造成质量差的复印件．

实施例

在下列实施例中，拟涂布基材要清洁如下：在 800°F(427℃)焙烘 30 min,并用 40 氧化铝砂喷砂处理到粗糙度约为 Ra70～125 微英寸．液态涂层用源自位于 Glendale Heights,IL 的 DeVibiss 的 MSA-510 型喷枪涂布．

对于实施例 1 和 2，要在旋转圆盘钢样品上涂布底漆层，然后在 66℃焙烘 5 min．旋转圆盘构型是 ASTM D3072 指定的．底漆层的干膜厚度(DFT) 约为 10 μm．涂 2 遍罩面涂层，接着在 65℃焙烘 5 min，然后在 149℃焙烘 10 min．最后把带涂层圆片在 399℃焙烘 5 min．涂层的总干膜厚度(DFT)约为 100 μm．用推力磨耗失重法试验该带涂层样品．

实施例中所用底漆在焙烘前的组成如下：

表 1—液态底漆

组分		重量%
含氟聚合物		
	PTFE分散体	12.8
	PFA分散体	8.8
	FEP分散体	9.5
聚合物粘结剂		
	聚酰胺酰亚胺	4.6
胶体二氧化硅		2.9
溶剂		
	水	50.4
	其它有机物 *	7.3
颜料		3.4
分散剂		0.3
总计		100

*其它有机物可包括溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮、MIBK(甲基异丁基酮)，烃，如重石脑油、二甲苯等，糠醇、三乙醇胺或它们的混合物。

PTFE 分散体：59～61%固体 PTFE，颗粒尺寸为 170～210 nm，熔点为(第一个)337℃，(第二个)317℃。

PFA 分散体：58～62%固体 PFA，颗粒尺寸为 185～245 nm，PPVE 含量为 2.9～3.6 重量%，372℃的 MFR 为 1.3～2.7 g/10 min。

FEP 分散体：54.5～55.5%固体 FEP，颗粒尺寸为 160～220 nm，HFP 含量为 9.3～12.4 重量%，372℃的 MFR 为 11.8～21.3 g/10 min。

实施例 1—含氟聚合物和微浆粕的耐磨性

如上所述制备一系列清洁过并涂有底漆的圆盘状基材。在带底漆的基材上涂布罩面涂层。实施例 1 中形成的罩面涂层的组成如表 2 所示。微浆粕含量比是干膜重量的 0 重量%～4.0 重量%不等。试验中值体均长度不同(8、20、31 和 112)的 4 种微浆粕并在试验结果中说明。纤维长度用激光衍射法测定，且测量值接近于上述体均长度。对于不同的微浆粕含量和纤维长度，用前述推力磨耗失重试验对样品进行磨耗试验的结果示于表 4。

表 2：用微浆粕改性的组合物

干膜中微浆粕含量比，重量%		0.0	0.25	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0
含氟聚合物		Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
	PFA分散体	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9
	PFA粉末	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
微浆粕 ***		0.00	0.0929	0.186	0.374	0.757	1.15	1.55
溶剂								
	水	24.5	24.4	24.3	24.1	23.7	23.3	22.9
	其它有机物 *	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4
添加剂								
	导电云母	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
	其它添加剂 **	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203
分散剂		5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49
总计		100	100	100	100	100	100	100

*其它有机物可包括溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甘醇单丁基醚，烃，如重石脑油、二甲苯等，油酸、三乙醇胺或它们的混合物。

**其它添加剂包括非导电云母、炭黑。

***微浆粕和水被组合成分散体。本实验中所用浆粕的中值体均长度示于表 3。

PFA 分散体：58～62%固体 PFA，颗粒尺寸为 185～245 nm，PPVE 含量为 2.9～3.6 重量%，372℃的 MFR 为 1.3～2.7 g/10 min。

PFA 粉末：TFE/PPVE 含氟聚合物树脂，含 3.5～4.6%PPVE，熔体流率为 9.7～17.7 g/10 min 以及平均颗粒尺寸为 20 μm。

表 3：微浆粕的体均长度

样品	中值体均长度（μm）
1	112
2	31
3	20
4	8

表 4-推力磨耗试验结果(微浆粕)

		磨耗指数(次数/mg磨耗)						
干膜内微浆粕含量比，重量%		0 (对比)	0.25	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0
中值体均长度(μm)	112	260	570	530	700	830	790	770
	31	260	390	430	650	880	880	940
	20	260	510	610	770	1250	1250	1200
	8	260	430	650	880	1300	1200	1100

实施例 2-含氟聚合物、微浆粕和 UMB 的耐磨性

如上所述制备一系列清洁过并涂有底漆的圆盘状基材。在带底漆基材上涂布罩面涂层。实施例 2 中形成的罩面涂层的组成如表 5 所示。微浆粕含量比恒定在干膜重量的 2 重量%。微浆粕的中值体均长度为 8μm。群青蓝(UMB)含量比是干膜重量的 0 重量、8 重量%和 12 重量%不等。对于不同的群青蓝含量比，用前述推力磨耗失重试验对样品进行磨耗试验的结果示于表 6。

表 5: 用微浆粘和 UMB 改性的罩面涂层

干膜中群青蓝含量比，重量%		0.0	8.0	12.0
干膜中微浆粘含量比，重量%		2.0	2.0	2.0
含氟聚合物		重量%	重量%	重量%
	PFA分散体	37.9	37.9	37.9
	PFA粉末	12.3	12.3	12.3
微浆粘	样品4 **	0.757	0.824	0.862
溶剂				
	水	23.7	20.4	18.5
	有机物	17.4	17.4	17.4
添加剂				
	导电云母	1.89	1.89	1.89
	群青盐	0.00	3.30	5.17
	其它添加剂	0.203	0.203	0.203
分散剂		5.49	5.49	5.49
总计		100	100	100

**微浆粘样品 4: 中值体均长度为 8 μm。

表 6-推力磨耗试验结果(微浆粘和 UMB)

干膜内群青蓝含量比，重量%	0 (对比)	8.0	12.0
中值体均长度(μm)	1300	3300	4300

在下列实施例 A、3 和 4 中所形成的罩面涂层在焙烘前的组成如下:

表 7-实施例 A、3 和 4 的罩面涂层组成

组分		A	3	4
		对比	UMB	UMB和浆粕
		重量%	重量%	重量%
含氟聚合物				
	PFA分散体	37.9	36.3	36.3
	PFA粉末	12.3	11.7	11.7
芳纶纤维微浆粕 ***		-	-	0.3
溶剂				
	水	24.8	25.7	25.3
	其它有机物 *	17.4	16.7	16.7
添加剂				
	导电云母	1.9	1.8	1.8
	群青蓝	-	2.4	2.5
	其它添加剂 **	0.2	-	-
分散剂		5.5	5.4	5.4
总计		100	100	100

*其它有机物可包括溶剂，如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甘醇单丁基醚，烃，如重石脑油、二甲苯等，油酸、三乙醇胺或它们的混合物。

**其它颜料包括非导电云母、炭黑。

***芳纶纤维和水被组合成分散体，纤维的中值体均长度为 108 μm。

PFA 分散体：58～62%固体 PFA，颗粒尺寸为 185～245 nm，PPVE 含量为 2.9～3.6 重量%，372℃的 MFR 为 1.3～2.7 g/10 min。

FFA 粉末：TFE/PPVE 含氟聚合物树脂，含 3.5～4.6%PPVE，熔体流率为为 9.7～17.7 g/10 min，平均颗粒尺寸为 20 μm。

对比实施例 A-对比涂层

如前所述在铝试验辊(长 10.5 英寸，26.7 cm；直径 1.125 英寸，2.9 cm)上涂布底漆层，然后在 150℃焙烘 5 min。底漆层的干膜厚度(DFT)为 8～12 μm。涂布不含群青蓝(UMB)和不含微浆粕的罩面涂层 A，然后在 800°F(427℃)焙烘 10 min。涂层的总干膜厚度(DFT)为 35～45μm。该涂层在如前所述的辊磨耗试验中的结果是 1068 次/μm 磨耗。在商品复印机 Ricoh AF 350 上对涂层进行前述脱模试验。在约 35,000 印张后

因涂层磨耗而出现调色剂污染。

实施例 3-群青蓝(UMB)改性

如前所述在铝试验辊(长 10.5 英寸，26.7 cm；直径 1.125 英寸，2.9 cm)上涂布底漆层，然后在 150℃焙烘 5 min。底漆层的干膜厚度(DFT)为 8～12 μm。涂布含群青蓝(UMB)的罩面涂层 3，然后在 800°F(427℃)焙烘 10 min。涂层的总干膜厚度(DFT)为 35～45 μm。该涂层在如前所述的辊磨耗试验中的结果是 3814 次/μm 磨耗。在商品复印机 Ricoh AF 350 上对涂层进行前述脱模试验。在约 50,000 印张后因涂层磨耗而出现调色剂污染。

实施例 4-芳纶纤维微浆粕加 UMB

如前所述在铝试验辊(长 10.5 英寸，26.7 cm；直径 1.125 英寸，2.9 cm)上涂布底漆层，然后在 150℃焙烘 5 min。底漆层的干膜厚度(DFT)为 8～12 μm。涂布含中值体均长度为 108 μm 的芳纶纤维微浆粕和群青蓝(UMB)的罩面涂层 4，然后在 800°F(427℃)焙烘 10 min。涂层的总干膜厚度(DFT)为 35～45μm。该涂层在如前所述的辊磨耗试验中的结果是 6500 次/μm 磨耗。可以把涂层表面珩磨到基本无形貌的光滑表面以改进其脱模性。在商品复印机 Ricoh AF 350 上对涂层进行前述脱模试验。在约 150,000 印张后因涂层磨耗而出现调色剂污染。与使用对比实施例 A 所产生的辊相比，观察到较少的吸纸指磨耗且无调色剂污染。

表 8-辊磨耗试验结果一览表

	A	3	4
	对比	UMB	UMB 和浆粕
干膜内UMB重量%	0	6.4	7.4
干膜内微浆粕重量%	0	0	1.0
转数/μm磨耗	1100	3800	6500

实施例 5-PVF 薄膜内的芳纶纤维微浆粕

用聚偏氟乙烯(PVF)在碳酸丙酯中的均匀分散体制备薄膜 A 如下：用 LMJ 2 型研磨机(源自 Netzsch Inc of Exton, PA)在 1 mm 玻璃介质内研磨 40 份 PVF 和 60 份碳酸丙酯。用 5-密耳(125 μm)刮刀片在玻璃上涂布 PVF/碳酸丙酯薄膜，在 180℃电炉(Hotpack, Philadelphia PA)内焙烘 5 min，以挥发掉凝聚 PVF 薄膜的碳酸丙酯。从玻璃上取下标

称厚度 1 密耳(25 μm)的自支持膜 A。

制备薄膜 B、C、D、E、F 和 G 如下：用同一种 PVF 在碳酸丙酯内的混合物，但在其中加入芳纶纤维微浆粕在 Essex N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的分散体，用空气刮板使之形成均匀混合物。各薄膜内微浆粕的含量和纤维的中值体均长度示于表 9 中。

如上所述用 5 密耳(125 μm)刮刀在玻璃上刮涂薄膜 B、C、D、E，然后在 180℃电炉(Hotpack, Philadelphia PA)内焙烘 5 min。所得自支持薄膜的标称厚度为 1 密耳(25 μm)并从玻璃上取下。

用平板压机(Wabash, Wabash Indiana)把薄膜 A、B、C、D 和 E 压到黑色 ABS 片材上，并用往复臂磨耗试验机(源自 Byk Gardner, Columbia MD)和尼龙刷(WA2262,也源自 Byk Gardner)对它们进行磨耗试验。如前所述，在经历 0、50 次后，按 ASTM D523 测定 60°光泽，这里，1 次是刷子向前向后往复移动一次。对薄膜评价光泽度保留率。含 1 重量%(以干膜重量为基准)芳纶微浆粕的薄膜 D 和 E 的耐磨性明显提高，证据是，与不含微浆粕的薄膜 A 的光泽度保留率(86%)和含 0.25 重量%微浆粕的薄膜 B 和 C 的光泽度保留率(84－86%)相比，薄膜 D 和 E 的光泽度保留率更高(至少 94%)。就光泽度减少而论，薄膜 E 的光泽度减少(5 个单位)比薄膜 A 的(11 个单位)少得多，由该试验得到的耐磨性提高超过了 100%。这些结果说明耐磨性的提高与纤维长度无关。

表 9-含微浆粕的 PVF

	薄膜A	薄膜B	薄膜C	薄膜D	薄膜E	薄膜F	薄膜G
组分	(对比)					(对比)	
干膜内微浆粕 *重量% (中值体均长度为 62.1 μm)	0	0.25	0	1.0	0	0	0
干膜内微浆粕重量% (中值体均长度为 7.5 μm)	0	0	0.25	0	1.0	0	0
干膜内微浆粕重量% (中值体均长度为 19.4 μm)	0	0	0	0	0	0	0.5

*NMP 分散体

表 10-往复臂磨耗试验一览表

次数	0	50
60° 光泽		
薄膜A	80	69
薄膜B	79	66
薄膜C	79	68
薄膜D	80	76
薄膜E	80	75

如前所述，用 7 密耳(178 μm)刮刀在玻璃上涂布薄膜 F 和 G 并在 180℃电炉(Hotpack, Philadelphia PA)内焙烘 5 min. 所得自支持薄膜的标称厚度是 1.5 密耳(38 μm),并从玻璃上取下. 用 ASTM D636(Instron 1011 型，Canton MA)比较薄膜的韧性. 测得薄膜 F 和薄膜 G 的拉伸强度都是 5400 磅力/英寸^2. 但是，含 0.5 重量%芳纶微浆粕的薄膜 G 的伸长率为 165%，而不含芳纶微浆粕的薄膜 F 的伸度率为 58%. 较大的伸长率说明含芳纶微浆粕的薄膜惊人地韧得多，因而在需要具有良好阻燃性和低发烟性——含氟聚合物膜的著称质量——的轻量膜的飞机内部能使用这种薄而韧的膜.