



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108541237 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201680026478.9

(72) 发明人 彼得·比辛格尔

(22) 申请日 2016.04.01

迈克尔·C·达达拉斯

(65) 同一申请的已公布的文献号

菲利普·德贝尔特

申请公布号 CN 108541237 A

赖纳·古根贝格尔 克劳斯·辛策  
蒂尔曼·C·兹普利斯

(43) 申请公布日 2018.09.14

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(30) 优先权数据

责任公司 11219

62/141,334 2015.04.01 US

代理人 吴润芝 郭国清

62/141,344 2015.04.01 US

(51) Int.CI.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 37/24 (2006.01)

2017.11.07

C08K 5/17 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08K 5/544 (2006.01)

PCT/US2016/025533 2016.04.01

C08L 27/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09D 127/18 (2006.01)

W02016/161271 EN 2016.10.06

审查员 刘晓琼

(73) 专利权人 3M创新有限公司

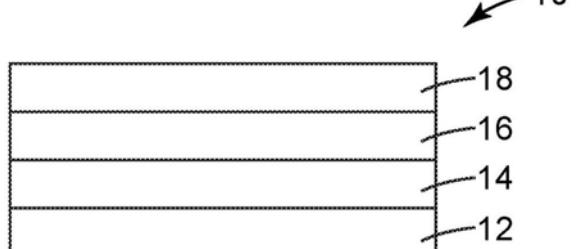
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

包括防粘表面的多层制品及其方法

(57) 摘要

本文描述的是由包括以下的方法制备的多层制品：将包含硅化合物的颗粒从至少一个流体射流传递至金属表面，以使所述金属表面嵌有所述硅化合物，以形成硅化合物层；用含氟聚合物水分散体涂覆硅化合物层，以形成含氟聚合物层，从而形成多层制品，其中所述含氟聚合物水分散体包含(i)改性剂；以及(ii)氟化聚合物，其中氟化聚合物包括以下中的至少一种：(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物，(b)官能化氟化聚合物，以及(c)它们的组合；以及将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。



1. 一种防粘表面涂覆的基材,所述防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

将包含硅化合物的磨粒在不存在液体的情况下从至少一个气态流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层,其中所述磨粒的粒度范围为0.1μm至10000μm,并且莫氏硬度为3至10;

用含氟聚合物水分散体涂覆所述硅化合物层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含(i)改性剂和(ii)氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物,以及(c)它们的组合;以及

将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

2. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述改性剂选自偶联剂、活化剂以及它们的组合。

3. 根据权利要求2所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述活化剂选自碱、含胺化合物、含羟基化合物以及它们的组合。

4. 根据权利要求3所述的防粘表面涂覆的基材,其中相对于所述氟化聚合物,所述含氟聚合物水分散体包含0.1重量%至30重量%的所述活化剂。

5. 一种防粘表面涂覆的基材,所述防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

将包含硅化合物的磨粒在不存在液体的情况下从至少一个气态流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层,其中所述磨粒的粒度范围为0.1μm至10000μm,并且莫氏硬度为3至10;

用包含偶联剂的涂层涂覆所述硅化合物层,以形成偶联剂层;

用含氟聚合物水分散体涂覆所述偶联剂层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物,以及(c)它们的组合;以及

将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

6. 根据权利要求2所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述偶联剂包括以下中的至少一种:硅烷、钛酸盐、锆酸盐以及它们的组合。

7. 根据权利要求2所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述偶联剂包括以下中的至少一种:三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷以及它们的组合。

8. 根据权利要求2所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述偶联剂包括以下中的至少一种:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、四甲基二乙烯基硅氮烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述含氟聚合物水分散体基本上不含粘结剂。

10. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述硅化合物包括以下中的至少一种:硅酸、二氧化硅以及它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述含氟聚合物水分散体包含具有氟化聚合物壳和全氟化聚合物核的含氟聚合物核-壳颗粒。

12. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述官能化氟化聚合物包含以下中的至少一种: (a) -COX基团,其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl; (b) -SO<sub>2</sub>X,其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl; (c) -CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Y,其中Y=OH、ONa或OK; (d) -CH<sub>2</sub>OH; (e) 磷酸根基团; (f) -CN; (g) 选自Br、I和Cl的卤素;以及 (h) 它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述磨粒具有包含所述硅化合物的外表面。

14. 一种制备防粘表面涂覆的基材的方法,所述方法包括:

将包含硅化合物的磨粒在不存在液体的情况下从至少一个气态流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层,其中所述磨粒的粒度范围为0.1μm至10000μm,并且莫氏硬度为3至10;

用含氟聚合物水分散体涂覆所述硅化合物层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含(i)改性剂和(ii)氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种: (a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物, (b)官能化氟化聚合物,以及 (c)它们的组合;以及

将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

15. 一种制备防粘表面涂覆的基材的方法,所述方法包括:

将包含硅化合物的磨粒在不存在液体的情况下从至少一个气态流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层,其中所述磨粒的粒度范围为0.1μm至10000μm,并且莫氏硬度为3至10;

用包含偶联剂的涂层涂覆所述硅化合物层,以形成偶联剂层;

用含氟聚合物水分散体涂覆所述偶联剂层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种: (a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物, (b)官能化氟化聚合物,以及 (c)它们的组合;以及

将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

## 包括防粘表面的多层制品及其方法

### 技术领域

[0001] 描述了使粘着最小化的包括含氟聚合物防粘涂层的多层制品以及制备此类制品的方法。

### 背景技术

[0002] 氟化聚合物诸如四氟乙烯(TFE)聚合物以其卓越的耐热性、耐化学活性、耐腐蚀性以及防粘特性为人们所熟知。由于这些特性,已发现TFE聚合物的广泛应用,包括用作金属基材(诸如炊具,包括蒸煮、烘烤以及煎炸制品)上的防粘(也被称为不粘附)涂层。

[0003] 已知含氟聚合物对金属的粘附性相当低。非氟化的耐热粘结剂可用于不粘涂饰剂中,以用于将含氟聚合物粘附到基材并用于成膜。粘结剂可以是不可熔融加工的(意味着它不表现出熔体流动行为),诸如聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚酰胺-酰亚胺、聚砜、聚双马来酰亚胺以及液晶聚合物;或者是可熔融加工的,诸如聚醚砜、聚苯硫醚以及聚亚芳基醚酮。

### 附图说明

[0004] 图1是本公开的防粘表面涂覆的基材的示例性实施方案。

### 发明内容

[0005] 期望制备具有由含氟聚合物水分散体形成的防粘表面的多层制品的可替代的方法。在一个实施方案中,期望使用不含粘结剂的方法。

[0006] 在一个方面,描述了一种防粘表面涂覆的基材,该防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

[0007] 将包含硅化合物的颗粒从至少一个流体射流传递至金属表面,以使金属表面嵌有硅化合物,以形成硅化合物层;

[0008] 用含氟聚合物水分散体涂覆硅化合物层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中含氟聚合物水分散体包含(i)改性剂;以及(ii)氟化聚合物,其中氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物,以及(c)它们的组合;以及

[0009] 将多层制品烧结以形成防粘表面涂覆的基材。

[0010] 在一个方面,描述了一种防粘表面涂覆的基材,该防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

[0011] 将包含硅化合物的颗粒从至少一个流体射流传递至金属表面,以使金属表面嵌有硅化合物,以形成硅化合物层;

[0012] 用包含偶联剂的涂层涂覆硅化合物层,以形成耦合层;

[0013] 用含氟聚合物水分散体涂覆耦合层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中含氟聚合物水分散体包含氟化聚合物,其中氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够

形成碳-碳双键的部分氟化聚合物, (b) 官能化氟化聚合物, 以及 (c) 它们的组合; 以及  
[0014] 将多层制品烧结以形成防粘表面涂覆的基材。

[0015] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的说明书中还阐述了本发明的一个或多个实施方案的细节。根据本说明书和权利要求书, 其它特征、目标和优点将显而易见。

## 具体实施方式

[0016] 如本文所用, 术语

[0017] “一个”、“一种”以及“所述”可交换使用并且意指一个或多个;

[0018] “和/或”用于表示一种或两种所述的情况可以发生, 例如, A和/或B包括(A和B) 和(A或B);

[0019] “主链”是指聚合物的主要连续链;

[0020] “固化位点单体”是指包含末端官能团的单体, 由此使得官能团可参与后续的交联反应; 以及

[0021] “互聚”是指单体聚合在一起形成聚合物主链。

[0022] 术语“全氟化的”是指衍生自烃的基团或化合物, 其中所有氢原子都被氟原子置换。然而, 全氟化化合物还可以包含除氟原子和碳原子之外的其它原子, 如氧原子、氯原子、溴原子以及碘原子。

[0023] 而且, 在本文中, 由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数值(例如, 1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0024] 而且, 在本文中, 表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如, 至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0025] 图1示出了本发明的多层制品的示例性实施方案。防粘涂覆基材10包括被夹在金属基材12和含氟聚合物层16之间的硅化合物层14。

[0026] 硅化合物层14与金属基材12和含氟聚合物层16直接接触, 其中硅化合物层14接触金属基材12和含氟聚合物层16。多层制品可以包括处于含氟聚合物层16顶部上的与硅化合物层12相对的附加层(例如, 层18)。

[0027] 本公开的金属基材包括通常发现可用于炊具制品诸如选自碳钢(例如, 高碳钢、不锈钢、镀铝钢)、不锈钢、铝、铝合金以及它们的组合的金属的那些基材。

[0028] 硅化合物层14设置于金属基材上, 并且用于将含氟聚合物层附接到金属基材。为了在金属基材和含氟聚合物层之间形成强效的粘附性, 有利的是硅化合物层连续地接触金属基材和含氟聚合物层两者。

[0029] 如将在下文更详细所述, 通过在金属基材的表面处撞击硬颗粒来形成硅化合物层。在本公开中, 硬颗粒(即, 硬度大于金属表面的硬度的颗粒)包含硅化合物, 其在与金属表面接触时, 硅质材料中的一些嵌有金属的表面。

[0030] 当足量的硅化合物已经转移到该表面时, 其形成硅化合物层。

[0031] 在一个实施方案中, 金属基材的表面部分地(例如小于90%、80%、75%、50%或甚至25%)涂覆有硅化合物。示例性硅化合物包括无定形二氧化硅、二氧化硅、硅酸以及热解法二氧化硅。在一个实施方案中, 硅化合物可与偶联剂预反应, 以表现出可用于与氟化聚合

物反应的官能团。

[0032] 本公开的含氟聚合物层由含氟聚合物水分散体制成,含氟聚合物水分散体可形成耐久的含氟聚合物层,其用于向下面的金属基材提供容易的防粘涂层。因为不包含粉尘,所以可能期望使用含氟聚合物水分散体优于使用粉末。也可能期望使用含氟聚合物水分散体优于使用有机溶剂基含氟聚合物分散体,因为有机溶剂基分散体可包含大量的有机溶剂,其需要被适当地处置。

[0033] 本公开的含氟聚合物水分散体包含氟化聚合物,该氟化聚合物选自能够沿部分氟化聚合物链形成碳-碳双键的部分氟化聚合物、包含官能团的氟化聚合物以及它们的组合。

[0034] 本公开的部分氟化聚合物包含能够沿部分氟化聚合物链形成碳-碳双键的多个单元。

[0035] 在一个实施方案中,部分氟化聚合物能够沿聚合物的主链形成碳-碳双键。在另一个实施方案中,部分氟化无定形含氟聚合物能够在聚合物主链的侧基中形成碳-碳双键。

[0036] 部分氟化聚合物能够形成碳-碳双键意指聚合物包含能够形成双键的单元。此类单元包含例如沿聚合物主链或侧链的两个相邻碳,其中氢附接到第一碳,并且离去基团附接到第二碳。在消除反应(例如,热反应和/或酸或碱的使用)期间,离去基团和氢离开,在两个碳原子之间形成双键。示例性离去基团包括:卤化物、醇化物、氢氧根、甲苯磺酸盐、甲磺酸、胺、铵、硫化物、锍、亚砜、砜以及它们的组合。还将设想氟化聚合物,该氟化聚合物包含相邻碳,所述相邻碳均附接有溴原子或均连接有碘原子,引起Br<sub>2</sub>或I<sub>2</sub>的离去。在一个实施方案中,能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物包含-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-单元。

[0037] 能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物包含能够形成双键的多个基团,以确保与硅化合物层或硅烷化硅化合物层的充分的相互作用。通常,这意味着至少0.1摩尔%、0.5摩尔%、1摩尔%、2摩尔%或甚至5摩尔%,至多7摩尔%、10摩尔%、15摩尔%或甚至20摩尔%(即,每摩尔聚合物中这些碳碳双键前体的摩尔)。

[0038] 在一个实施方案中,能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物衍生自至少一个含氢单体诸如偏二氟乙烯。

[0039] 在一个实施方案中,能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物包括:偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的相邻共聚单元;VDF(或四氟乙烯)和氟化共聚单体的共聚单元,氟化共聚单体能够向聚合物主链提供酸性氢原子,诸如三氟乙烯;氟乙烯;3,3,3-三氟丙烯-1;五氟丙烯(例如,2-氢化五氟丙烯和1-氢化五氟丙烯);2,3,3,3-四氟丙烯;以及它们的组合。

[0040] 在一个实施方案中,能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物另外衍生自包含单体的氢,所述单体包括:五氟丙烯(例如,2-氢化五氟丙烯)、丙烯、乙烯、异丁烯以及它们的组合。

[0041] 在一个实施方案中,能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物另外衍生自全氟化单体。示例性全氟化单体包括:六氟丙烯;四氟乙烯;三氟氯乙烯;全氟(烷基乙烯基醚),诸如全氟甲基乙烯基醚;全氟烷氧基乙烯基醚,诸如CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>和CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>;全氟(烷基烯丙基醚),诸如全氟甲基烯丙基醚;全氟(烷氧基烯丙基醚)诸如全氟-4,8-二噁烷-1-壬烯(即,CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>];以及它们的组合。

[0042] 能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物的示例性类型包括包含衍生自以下的互聚单元的那些: (i) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及丙烯; (ii) 偏二氟乙烯、四氟乙烯、乙烯以及全氟烷基乙烯基醚, 诸如全氟(甲基乙烯醚); (iii) 具有六氟丙烯的偏二氟乙烯; (iv) 六氟丙烯、四氟乙烯以及偏二氟乙烯; (v) 六氟丙烯和偏二氟乙烯; (vi) 偏二氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚; (vii) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟烷基乙烯基醚; (viii) 偏二氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚、氢化五氟乙烯以及任选的四氟乙烯; (ix) 四氟乙烯、丙烯以及3,3,3-三氟丙烯; (x) 四氟乙烯和丙烯; (xi) 乙烯、四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚以及任选的3,3,3-三氟代丙烯; (xii) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟烃基烯丙基醚; (xiii) 偏二氟乙烯和全氟烃基烯丙基醚; (xiv) 乙烯、四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚以及任选的3,3,3-三氟代丙烯; (xv) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟烷基烯丙基醚; (xvi) 偏二氟乙烯和全氟烷基烯丙基醚; (xvii) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟烷氧基烯丙基醚; (xviii) 偏二氟乙烯和全氟烷氧基烯丙基醚; (xix) 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟烷氧基烯丙基醚; 以及 (xvi) 它们的组合。优选的部分氟化聚合物包括: 衍生自偏二氟乙烯(VDF)的聚合物, 诸如均聚物(PVDF)或共聚物(诸如四氟乙烯、六氟丙烯以及偏二氟乙烯的共聚物); 乙烯和四氟乙烯的共聚物(ETFE); 以及四氟乙烯和丙烯的共聚物(TFEP)。

[0043] 除此之外或另选地, 本公开的氟化聚合物可以包含多个官能团。此类官能团包含:

[0044] (A) -COX基团, 其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl;

[0045] (B) -SO<sub>2</sub>X基团, 其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl;

[0046] (C) -CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Y (硫酸根) 基团, 其中Y=OH、ONa或OK;

[0047] (D) -CH<sub>2</sub>OH基团;

[0048] (E) 磷酸根基团, 诸如-PO<sub>3</sub><sup>-</sup>和-OP0<sub>3</sub><sup>-</sup>;

[0049] (F) -CN基团;

[0050] (G) 选自-Br、-I以及-Cl的卤素; 以及

[0051] (H) 它们的组合。

[0052] 反应性基团(A)到反应性基团(G)是位于含氟聚合物链的端部处或位于沿含氟聚合物的主碳主链的侧链的端部处的末端基团。

[0053] 通常, 含氟聚合物的每100万个碳原子中包含至少2个、3个、5个、10个、50个、100个、500个或甚至1000个; 并且至多5000个、7000个或甚至10000个这些基团。

[0054] 这些反应性基团可在其聚合期间(例如, 水乳液聚合)和/或通过特定的单体、引发剂、链转移剂等的使用引入含氟聚合物中。这些反应性基团的示例性引入在下文中另外公开。

[0055] 末端(A)基团可通过自由基形成引发剂, 诸如过硫酸盐(诸如过硫酸铵或过硫酸钾)或高锰酸盐(诸如高锰酸钾)的使用来形成。

[0056] 另选地或除此之外, 含氟聚合物可以包含末端(A)基团, 因为它与包含-COX基团或可被转变为-COX基团的基团(例如, 脂基)的单体聚合。

[0057] 示例性共聚单体包含官能化乙烯基醚或马来酸酐。另选地或除此之外, 当在聚合期间使用包含-COX基团的链转移剂时, 可以形成末端(A)基团。包含末端(A)基团的含氟聚合物可通过FT-IR使用美国专利4,743,658(Imbalzano等人)的第4栏和第5栏中所述的方法进行测定。

[0058] 末端(B)基团可通过过硫酸盐/亚硫酸盐引发剂体系的使用来形成。例如,-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团可得益于所使用的过硫酸盐/亚硫酸盐的比率。在一个实施方案中,-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团与-COX基团一起存在。另选地或除此之外,含氟聚合物可以包含末端(B)基团,因为它与包含-SO<sub>2</sub>X基团的单体聚合。另选地或除此之外,当在聚合期间使用包含-SO<sub>2</sub>X基团的链转移剂时,可以形成末端(B)基团。

[0059] 末端(C)基团可通过过硫酸盐引发剂,诸如过硫酸铵或过硫酸钾的使用来形成。

[0060] 末端(D)基团可通过链转移剂,诸如醇(例如,甲醇)的使用来形成。

[0061] 当使用包含这些磷酸根基团的单体制备氟化聚合物时,氟化聚合物可以包含末端(E)基团。该单体可以是非氟化的或氟化的。

[0062] 末端(F)基团可通过如本领域已知的腈固化位点单体的使用来形成。

[0063] 末端(G)基团可通过包含此类卤素的固化位点单体或链转移剂的使用来形成,这两者都是本领域已知的。

[0064] 在一个实施方案中,含氟聚合物水分散体中的氟化聚合物是包含两种不同的含氟聚合物的核-壳颗粒。在一个实施方案中,核-壳颗粒包含全氟化聚合物核(诸如PTFE)和包含以下的壳:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物以及(c)它们的组合。

[0065] 除了上述氟化聚合物之外,形成含氟聚合物层的含氟聚合物水分散体还可以包含附加的氟化聚合物,诸如:聚四氟乙烯(PTFE);或四氟乙烯与全氟化单体的共聚物。示例性全氟化单体包括:全氟化乙烯基醚,诸如全氟化甲基乙烯基醚、全氟化乙基乙烯基醚以及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以及全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚;或全氟化的C3至C8烯烃,诸如例如HFP。

[0066] 在一个实施方案中,含氟聚合物层包含不可熔融加工的含氟聚合物。所谓术语“不可熔融加工”意指TFE均聚物或共聚物的熔融黏度很高,以至于无法使用传统的熔融加工设备来加工该聚合物。一般来讲,这意味着熔融黏度为至少10<sup>10</sup>帕斯卡·秒。在一个实施方案中,基于聚合物的总重量,含氟聚合物层包含至少1重量%、2重量%、4重量%、5重量%或甚至10重量%;并且至多75重量%、80重量%、90重量%、95重量%、99重量%或甚至100%的不可熔融加工的聚合物。

[0067] 在一个实施方案中,含氟聚合物层可以包含全氟化可熔融加工的含氟聚合物,诸如例如可熔融加工的TFE的共聚物。此类共聚物的示例包括FEP(四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物)或PFA(全氟烷氧基聚合物)聚合物。在一个实施方案中,基于聚合物的总重量,含氟聚合物层包含至少1重量%、2重量%、4重量%、5重量%或甚至10重量%;并且至多75重量%、80重量%、90重量%、95重量%、99重量%或甚至100%的可熔融加工的聚合物。

[0068] 在一个实施方案中,含氟聚合物水分散体包含不可熔融加工的PTFE;全氟烷氧基聚合物(PFA);四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(FEP);乙烯和四氟乙烯的共聚物(ETFE);四氟乙烯、六氟丙烯以及偏二氟乙烯的共聚物(THV);以及它们的共混物。含氟聚合物层可包含添加剂,以改善例如该层的耐久性、耐刮擦性和/或美观性。示例性添加剂包括胶态二氧化硅、云母、填料(诸如炭黑、氮化硅、氮化硼、碳氮化钛等)、着色剂、均化剂、粘附促进剂以及增粘剂。组合物还可以包含特别是如WO 96/13556 (Tannenbaum)中所公开的薄膜硬化剂。薄膜硬化剂的示例包括硅酸盐化合物(诸如金属硅酸盐,例如硅酸铝)和金属氧化物(诸如二

氧化钛和氧化铝)以及碳化物(例如,碳化硅)。通常,这些添加剂以不超过1%、2%、5%、8%或甚至10%的重量%加入第二含氟聚合物层中。

[0069] 通常含氟聚合物层具有至少5微米、10微米、20微米、25微米、50微米、75微米或甚至100微米;以及至多500微米、600微米、800微米或甚至1000微米的厚度。

[0070] 为了在硅化合物层和含氟聚合物层之间实现充分的键合,需要改性剂。

[0071] 在一个实施方案中,将改性剂加入含氟聚合物水分散体中,其对形成官能化表面的硅化合物层的表面进行改性,然后该化合物层可键合到含氟聚合物层。在另一个实施方案中,硅化合物层在与含氟聚合物水分散体接触之前使用偶联剂进行官能化。硅化合物层可通过以下方式官能化:(i)施加直接施加至所形成的硅化合物层的偶联剂和/或(ii)在与金属基材接触之前使硅化合物官能化。

[0072] 上述公开的氟化聚合物与改性剂反应,以形成对金属表面的硅化合物层的足够的粘附性。此类改性剂包括偶联剂、活化剂以及它们的组合。

[0073] 偶联剂是可与有机材料和无机材料两者键合的化合物。此类偶联剂包括硅烷、钛酸盐以及锆酸盐。示例性偶联剂包括:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷( $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxysilane)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷( $\gamma$ -methacroyloxy propyltrimethoxysilane)、四甲基二乙烯基硅氮烷、乙烯基三甲氧基硅烷(cinyltrimethoxysilane)、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(3-glycidoxypropyl methyldimethoxysilane)、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(3-glycidoxypropyl trimethoxysilane)、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(3-glycidoxypropyl methyldiethoxysilane)、3-环氧丙氧基丙基甲基三乙氧基硅烷(3-glycidoxypropyl triethoxysilane)、对苯三甲氧基硅烷(p-styrytrimethoxysilane)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、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甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧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-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺(3-triethoxysilyl-N-(1,3dimethyl-butylidene)propylamine)的部分水解产物、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐(N-(vinylbenzyl)-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride)、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐,水解产物(N-(vinylbenzyl)-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane hydrochloride, hydrolysate)、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷(3-mercaptopropylmethyldimethoxysilane)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide)、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷(3-isocyanatepropyltriethoxysilane)以及它们的组合。此类偶联剂可从日本东京的信越化工有限公司(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.,Tokyo,Japan)和新泽西州贝永的肯力石油化工有限公司(Kenrich Petrochemicals,Inc.Baronne,NJ)商购获得。

[0074] 通常,按重量计,相对于硅化合物的重量,偶联剂的比率为至少0.01%、0.05%、

0.1%或甚至0.5%；并且至多5%、2%或甚至1%。

[0075] 本文所公开的活化剂为可与能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物反应以形成双键的化合物。此类活化剂选自碱、含胺化合物(诸如氨丙胺、三乙醇胺)、含羟基化合物以及它们的组合。

[0076] 通常,按重量计,相对于氟化聚合物,活化剂的比率为至少0.1%、0.5%或甚至1%；并且至多30%、20%、15%或甚至10%。

[0077] 在一个实施方案中,含氟聚合物层是面涂层。在另一个实施方案中,含氟聚合物层16是中间层,并且因此多层制品包括附加层18。

[0078] 附加层18可以包括本领域已知的那些层,以增强多层制品的特性和/或性能,诸如耐化学品性、平滑度或光泽度。

[0079] 例如,附加层18可以为基本上包含PTFE,换句话说,包含不超过5重量%或甚至1重量%的非PTFE聚合物的面涂层。在另一个实施方案中,附加层18为基本上包含PFA或FEP,换句话说,包含不超过5重量%或甚至1重量%的非PFA或非FEP聚合物的含氟热塑性聚合物层。

[0080] 虽然图1示出了包括三层的多层制品,但是本公开的多层制品可以包括多层以实现防粘涂层。

[0081] 例如,可使用层的梯度,例如,其中含氟聚合物组合物随着其从金属基材移动到最外层而逐渐变化。

[0082] 本公开提供了制备多层制品的方法,其中通过用含硅磨粒轰击金属基材形成硅化合物层,以便使金属表面嵌有硅质材料,从而形成化合物。

[0083] 该方法可在金属基材上并且在不存在溶剂的情况下生成薄层硅化合物层。在本公开的一个实施方案中,硅化合物层具有至少0.005微米、0.05微米、0.5微米或甚至1微米,并且不超过5微米、6微米、8微米、9微米或甚至10微米的厚度。

[0084] 在本公开中,金属基材可以是平滑的或粗糙的。在一个实施方案中,金属基材在使用前经处理。金属基材可以在使用前经化学处理(例如,化学清洁、蚀刻等)或经研磨处理(例如,喷粒、微喷、喷水法、喷丸法、消融或铣削)以清洁或粗糙化表面。

[0085] 因为目前公开的方法包括在施加硅质材料期间对金属表面进行研磨处理,所以有利地,在一个实施方案中,在使用之前不对金属基材进行处理。

[0086] 本公开的硅化合物层通过用包含硅化合物的磨粒冲击金属基材的表面,并且可选地在添加剂诸如无机盐的存在下处理金属基材来提供。

[0087] 可使用常规表面轰击技术,诸如喷粒、喷砂或喷丸法。

[0088] 含硅颗粒包括但不限于由具有至少10重量%的硅、碳化硅、氮化硅和/或热解二氧化硅的石英、石英玻璃、二氧化硅、硅酸盐玻璃制成的喷丸或砂粒。

[0089] 除此之外或另选地,含硅颗粒可以包括表面上涂覆有硅化合物的磨粒。示例性磨粒包括但不限于由氧化铝、氧化锆、钛酸钡、钛酸钙、钛酸钠、氧化钛、玻璃、生物相容性玻璃、金刚石、碳化硅、磷酸钙、碳酸钙、金属粉末、钛、不锈钢、硬化钢、碳钢铬合金或它们的任何组合制成的喷丸或砂粒。示例性硅化合物包括无定形二氧化硅、硅酸、二氧化硅、热解法二氧化硅以及它们的组合。此类复合颗粒可商购获得,诸如以商品名“3M ESPE ROCATEC PLUS”从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St. Paul, MN)出售的那些。在一个实施方案

中,磨粒的外表面基本上被硅化合物覆盖,例如,至少75%、80%、90%、95%或甚至100%的磨粒表面被硅化合物覆盖。在另一个实施方案中,磨粒的外表面部分地被硅化合物覆盖,例如,低于90%、80%、70%或甚至低于30%。

[0090] 在本公开的一个实施方案中,颗粒可以包含0.1重量%至20重量%、0.5重量%至10重量%,或甚至1重量%至5重量%的硅化合物。

[0091] 研磨冲击应以足够的能量(具有足够的尺寸和硬度的颗粒)进行,以使金属表面粗糙化和/或破坏(breach)氧化物层,从而允许硅质材料的机会窗在氧化物层在其周围重整之前被金属基材吸收或并入金属基材中。

[0092] 在一个实施方案中,磨粒的粒度范围为0.1μm至10000μm,诸如粒度范围为1μm至5000μm,或粒度范围为10μm至1000μm,或甚至粒度范围为10μm至200μm。

[0093] 在一个实施方案中,磨粒的莫氏硬度范围为3至10,诸如莫氏硬度范围为4至10,或莫氏硬度范围为5至10。理想的是,磨粒的硬度应超过金属基材的硬度。

[0094] 使用来自流体射流的压力将颗粒冲击到金属基材的表面上。可使用气态载体流体,诸如氮气、氩气、二氧化碳、氦气、空气以及它们的组合将颗粒传递至金属表面。在本公开中,该方法在不存在液体的情况下进行,从成本的角度来看这可以是有利的。例如,不需要液体涂层所需的干燥和排气步骤,并且不使用挥发性有机溶剂。

[0095] 流体射流的压力也将是确定颗粒的冲击能量的因素。如果使用多种类型的颗粒(例如含硅磨粒和非含硅磨粒),则该颗粒不必通过同一射流被传递至金属基材的表面。可使用多于一个的流体射流,只要含硅磨粒和非含硅磨粒基本上同时被传递至表面即可。

[0096] 在一个实施方案中,含硅磨粒和非含硅磨粒容纳在同一贮存器中,并且从同一射流(喷嘴)传递至金属表面。在另一个实施方案中,含硅磨粒和非含硅磨粒容纳在单独的贮存器中,并且多个喷嘴递送含硅磨粒和非含硅磨粒。

[0097] 多个喷嘴可在射流内采取射流的形式,即来自每个射流的颗粒以相同的入射角轰击表面。

[0098] 在另一个实施方案中,多个喷嘴为空间上独立的,以便以不同的入射角轰击表面,同时还击中表面上的相同点。

[0099] 在一个实施方案中,至少一个流体射流选自干式喷丸机、干式喷射机、轮式碾磨机、一个或多个喷粒机、一个或多个喷砂机和微喷射机。在一个实施方案中,至少一个流体射流在0.5巴至100巴的范围的压力,诸如1巴至30巴的压力,或3巴至10巴的压力下操作。

[0100] 在其它实施方案中,喷砂设备可与受控运动(诸如CNC或机器人控制)结合使用。

[0101] 本领域的普通技术人员可理解所使用的颗粒的尺寸、形状和硬度对使用这些混合介质的表面中的硅化合物浸渍程度的影响。

[0102] 本领域的普通技术人员可理解流体束流本身、使用气体介质(通常为空气)的喷砂设备,和使用惰性气体作为载体流体(例如N<sub>2</sub>或稀有气体,诸如Ar和He)对表面中的硅化合物的浸渍程度的影响。

[0103] 在用颗粒轰击表面以形成硅化合物层之后,可选地可在施加含氟聚合物层之前对该硅化合物层进行烧结和/或烘烤。

[0104] 虽然不期望受理论的束缚,但据信颗粒在金属基材上的磨蚀为基材表面提供了一

些粗糙性,这可以引起硅化合物机械地结合到基材。

[0105] 在形成硅化合物层之后,将改性剂和含氟聚合物水分散体直接施加至硅化合物层,以在硅化合物层的顶部形成含氟聚合物层。

[0106] 在一个实施方案中,将改性剂与含氟聚合物水分散体混合并同时施加。在另一个实施方案中,首先施加偶联剂,然后是含氟聚合物水分散体。

[0107] 本文所公开的改性剂是与硅化合物层和氟化聚合物反应以在层之间形成强效粘合剂粘结的那些化合物。

[0108] 氟化聚合物包括能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物以及包含如上所述的官能团的氟化聚合物。将包含含氟聚合物胶乳和可选的添加剂的水分散体共混在一起,然后涂覆到硅化合物层上。

[0109] 如果经由水乳液聚合方法制成氟化聚合物,并且使用原始分散体(即,无氟化聚合物的凝结和收集)来制备涂层,则该分散体通常将包含乳化剂。

[0110] 此类乳化剂可以包括以下通式的氟化乳化剂:  $[R_f-O-L-Y^-]_i X_i^+$  (IV), 其中L表示直链或支链或环状的部分或完全氟化亚烷基或脂族烃基,  $R_f$  表示直链或支链或环状的部分或完全氟化脂族基团, 或者被一个或多个氧原子插入的直链或支链的部分或完全氟化基团,  $X_i^+$  表示具有i化合价的阳离子, 并且i为1、2和3, 并且Y表示为COO或SO<sub>3</sub>, 优选地乳化剂为羧酸盐, 并且Y为COO。具体示例描述于例如美国专利公布2007/0015937 (Hintzer等人) 中。示例性乳化剂包括: CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>COOH、CHF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCHFCF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COOH以及它们的盐。

[0111] 本公开的水分散体可以包含表面活性剂,该表面活性剂用于稳定氟化聚合物颗粒并且防止沉降。

[0112] 此类表面活性剂包括离子和非离子表面活性剂。基于含氟聚合物固体的量,优选的水分散体被浓缩成含氟乳化剂的含量降低到小于百万分之10、百万分之5、百万分之2,或甚至百万分之1。

[0113] 可以添加到水分散体中的典型的阴离子非氟化表面活性剂(不仅调整导电性,而且影响分散体的润湿性能)包括具有酸基团,特别是磺酸基团或羧酸基团的表面活性剂。非氟化阴离子表面活性剂的示例包括具有一个或多个阴离子基团的表面活性剂。除了一个或多个阴离子基团之外,阴离子非氟化表面活性剂可以包含其它亲水基团,诸如在氧化亚烷基中具有2至4个碳的聚氧化亚烷基(例如,聚氧乙烯基)。典型的非氟化表面活性剂包括阴离子烃类表面活性剂。在此所用的术语“阴离子烃类表面活性剂”包括这样的表面活性剂,在分子中包括一个或多个烃基部分和一个或多个阴离子基团,特别是酸基,诸如磺酸基、硫酸基、磷酸基和羧酸基以及它们的盐。阴离子烃类表面活性剂的烃基部分的示例包括具有例如6至40个碳原子(优选具有8至20个碳原子)的饱和的和不饱和脂族基团。此类脂族基团可以是直链或支链的,并且可以包含环状基团。烃基部分也可以是芳族基团或包含芳族基团。另外,烃基部分可以包含一个或多个杂原子,诸如例如氧、氮和硫。

[0114] 非氟化阴离子烃类表面活性剂的特定示例包括烷基磺酸盐(诸如月桂基磺酸盐)、

烷基硫酸盐(诸如月桂基硫酸盐)、烷基芳基磺酸盐和烷基芳基硫酸盐,和烷基磺基琥珀酸盐、脂肪(羧)酸及其盐(诸如月桂酸及其盐),和磷酸烷基酯或磷酸烷基芳基酯及其盐。可使用的可商购获得的阴离子烃类表面活性剂包括以商品名Polystep A1 6(十二烷基苯基磺酸钠)购自德国斯蒂芬公司(Stepan Company,Germany);以商品名Hostapur SAS 30(仲烷基磺酸钠盐)、Emulsogen LS(十二烷基硫酸钠)以及Emulsogen EPA 1954(C2至C4烷基硫酸钠的混合物)各自购自德国科莱恩有限公司(Clariant GmbH,Germany);以商品名Edenor C-12(月桂酸)购自德国科宁公司(Cognis,Germany);以及以商品名TRITON X-200(烷基磺酸钠)购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical,Midland,MI)的那些表面活性剂。另外合适的阴离子表面活性剂包括EP 1538177和EP 1526142中所公开的磺基琥珀酸盐。还可以使用不同的阴离子表面活性剂的混合物。

[0115] 在含氟聚合物水分散体中,这些表面活性剂的典型的量可以包括基于组合物的重量的0.02重量%至10重量%,优选地为基于聚合物的重量的0.01重量%至5重量%,更优选地为基于聚合物的重量的0.05重量%至1重量%。

[0116] 含氟聚合物水分散体可以包含非氟化非离子表面活性剂。通常,它们以基于组合物的总重量的约1重量%至6重量%,或以基于分散体中含氟聚合物的重量的2重量%至12重量%的量包含这些表面活性剂。该表面活性剂是非芳族的。合适的表面活性剂包括以下通式(V)的那些: $R_1O-[CH_2CH_2O]_n-[R_2O]_m-R_3$ (V),其中 $R_1$ 表示具有至少8个碳原子,优选地8至18个碳原子的直链或支链脂族烃基。在上式(V)中, $R_2$ 表示具有3个碳原子的亚烷基, $R_3$ 表示氢或C1-C3烷基基团,n具有0至40的值,m具有0至40的值,并且n+m之和为至少1,并且优选地n为至少1。在优选的实施方案中,残基 $R_1$ 对应于(R')(R'') $HC-$ ,其中R和R''为相同或不同的直链、支链或环状烷基残基, $R_3$ 为H,并且m为0。此类实施方案包括支链仲醇乙氧基化物。可商购获得的非离子表面活性剂或非离子表面活性剂的混合物包括可以商品名GENAPOL(诸如GENAPOL X-080和GENAPOL PF 40)购自科莱恩有限公司(Clariant GmbH)的那些。支链仲醇乙氧基化物可以商品名TERGTIOL TMN从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)商购获得,例如,购自陶氏化学公司的Tergitol TMN 6、Tergitol TMN 100X以及Tergitol TMN 10。

[0117] 另一类合适的非离子非氟化乳化剂包括乙氧基化胺和氧化胺。

[0118] 可被使用的另外的非氟化非离子表面活性剂包括烷氧基化炔二醇,例如乙氧基化炔二醇。该实施方案中所用的乙氧基化炔二醇优选地具有介于11和16之间的HLB。可被使用的可商购获得的乙氧基化炔二醇包括可以商品名SURFYNOL购自宾夕法尼亚州阿伦敦的空气产品公司(Air Products,Allentown,PA)的那些(例如,SURFYNOL 465)。其它可用的非离子表面活性剂包括聚硅氧烷基表面活性剂,诸如可以商品名SILWET L77获得的那些(康涅狄格州米德尔伯里的康普顿公司(Crompton Corp.,Middlebury,CT))。

[0119] 非离子表面活性剂的其它示例包括糖基表面活性剂,诸如烷基多苷等等。

[0120] 糖基表面活性剂包含一种或多种环状脂族多元醇,并且包含一个或多个可以可选地被氧原子(醚原子)间断的直链或支链烷基链残基。该直链或支链残基通常包含烷基、烷氧基或聚氧烷基残基,并且可以包含至少6个碳原子或至少8个碳原子,并且通常包含6至26个或8至16个碳原子。烷基葡糖苷可以商品名GLUCPON从德国杜塞尔多夫的科莱恩有限公司(Cognis GmbH,Düsseldorf,Germany)商购获得。

[0121] 另一类非离子表面活性剂包括聚山梨醇酯。聚山梨醇酯包括乙氧基化、丙氧基化

或烷氧基化的脱水山梨糖醇，并且还可包含直链、环状或支链的烷基残基，诸如但不限于脂肪醇或脂肪酸残基。可用的聚山梨醇酯包括可以商品名聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯40、聚山梨醇酯60和聚山梨醇酯80得到的那些。聚山梨醇酯20是山梨醇及其酸酐的月桂酸酯，每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。聚山梨醇酯40是山梨醇及其酸酐的棕榈酸酯，每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。聚山梨醇酯60是山梨醇及其酸酐的硬脂酸酯和棕榈酸酯的混合物，每摩尔山梨醇和山梨醇酸酐中含有大约二十摩尔的环氧乙烷。

[0122] 含氟聚合物水分散体还可以包含当涂覆分散体(诸如减摩剂、聚结剂、颜料、云母颗粒等等)时有利的成分。另外可选的组分包括，例如，基于应用可能需要或期望的缓冲剂和氧化剂。在一个实施方案中，相对于水分散体中的所有聚合物，含氟聚合物水分散体包含0.1重量%至100重量%的官能化氟化聚合物。

[0123] 如上所述，偶联剂可包含在含氟聚合物水分散体中。在另一个实施方案中，硅化合物在与含氟聚合物水分散体接触之前进行处理。在一个实施方案中，首先将偶联溶液与硅化合物层接触，然后施加含氟聚合物水分散体。偶联溶液是包含偶联剂的水溶液。在一个实施方案中，水溶液包含水-醇溶液。

[0124] 在另一个实施方案中，水溶液不包含醇。

[0125] 如果需要，可以调整偶联溶液的pH以溶解偶联剂。在一个实施方案中，偶联溶液包含0.01重量%至5重量%的偶联剂。

[0126] 可通过已知的技术中的任一种施加含氟聚合物水分散体和偶联溶液以将涂层施加至基材，此类技术包括例如对组合物进行喷涂、辊涂、帘涂或卷涂。

[0127] 施加涂层之后，通常通过使制品经受100℃至300℃的升高的温度来干燥多层制品。然后可以以类似的方式提供一个或多个不可熔融加工的PTFE的附加层。此类一个或多个PTFE层可包含或可不包含可熔融加工的含氟聚合物，诸如可熔融加工的TFE共聚物。当使用此类可熔融加工的TFE共聚物时，其在多层涂层中的比率可以改变，以使得在朝向面涂层的方向上产生PTFE的增量梯度。同样，可以改变非氟化聚合物与PTFE颗粒的比率，以使得在朝向面涂层的方向上产生非氟化聚合物的减量梯度。

[0128] 在施加一个或多个涂层后，将获得的多层制品(包含硅化合物层和含氟聚合物层)烧结(即，在高于最高熔点组分(诸如粘结剂或氟化聚合物)的熔融温度下加工)。一般来讲，烧结在350℃至450℃，通常370℃至420℃的温度下的烘箱中进行。烧结时间可以在1分钟至10分钟内变化，并且该烘箱可以为恒温，或者可以使用递增的温度分布特征(即，在烘烤周期中，温度可以从初始的较低温度升至之后的较高温度)。一般来讲，通过将经涂覆的制品传送过烘箱(其从入口到出口具有递增的温度分布特征)来实施所述多层制品的加工。

[0129] 在一个实施方案中，如通过十字划痕测试所测量的，本公开的多层制品在含氟聚合物层和金属表面之间具有足够的粘附性。

[0130] 在本公开的一个实施方案中，硅化合物层为无机层。在一个实施方案中，硅化合物层基本上不含含氟聚合物。

[0131] 在一个实施方案中，多层制品基本上不含粘结剂，这意味着硅化合物层、偶联剂层(如果存在)和/或含氟聚合物层包含小于0.1%、0.05%、或甚至0.01%的聚合物重量，或甚至不含粘结剂，其中粘结剂选自以下中的至少一种：聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚酰

胺-酰亚胺、聚砜、聚双马来酰亚胺、液晶聚合物、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯并噁唑、环氧树脂、聚亚芳基醚酮以及它们的混合物。

[0132] 在一个实施方案中,多层制品还可以包含无机材料,诸如炭黑;氧化物,诸如二氧化钛、二氧化硅以及氧化镁;氮化物,诸如氮化硼和氮化硅;碳化物,诸如碳化硅;磷酸盐,诸如磷酸钠、磷酸钙、磷酸钾以及磷酸镁;氟化物,诸如氟石和冰晶石;四烷基铵盐;羟基磷灰石;以及它们的组合。可以将这些材料添加到含氟聚合物层、面涂层和/或偶联剂层中,以为多层制品提供附加性能。

[0133] 可用于理解本公开的示例性实施方案包括:

[0134] 实施方案1:一种防粘表面涂覆的基材,所述防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

[0135] 将包含硅化合物的颗粒从至少一个流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层;

[0136] 用含氟聚合物水分散体涂覆所述硅化合物层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含(i)改性剂和(ii)氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物,以及(c)它们的组合;以及

[0137] 将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

[0138] 实施方案2:根据实施方案1所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述改性剂选自偶联剂、活化剂以及它们的组合。

[0139] 实施方案3:根据实施方案2所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述活化剂选自碱、含胺化合物、含羟基化合物以及它们的组合。

[0140] 实施方案4:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中相对于所述氟化聚合物,所述含氟聚合物水分散体包含0.1%至50%的改性剂。

[0141] 实施方案5:一种防粘表面涂覆的基材,所述防粘表面涂覆的基材由包括以下的方法制备:

[0142] 将包含硅化合物的颗粒从至少一个流体射流传递至金属表面,以使所述金属表面嵌有所述硅化合物,以形成硅化合物层;

[0143] 用包含偶联剂的涂层涂覆所述硅化合物层,以形成偶联剂层;

[0144] 用含氟聚合物水分散体涂覆所述偶联剂层,以形成含氟聚合物层,从而形成多层制品,其中所述含氟聚合物水分散体包含氟化聚合物,其中所述氟化聚合物包括以下中的至少一种:(a)能够形成碳-碳双键的部分氟化聚合物,(b)官能化氟化聚合物,以及(c)它们的组合;以及

[0145] 将所述多层制品烧结以形成所述防粘表面涂覆的基材。

[0146] 实施方案6:根据实施方案2至5中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述偶联剂包括以下中的至少一种:硅烷、钛酸盐、锆酸盐以及它们的组合。

[0147] 实施方案7:根据实施方案2至5中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述偶联剂包括以下中的至少一种:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、四甲基二乙烯基硅氮烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合。

[0148] 实施方案8:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述水分散体还包含全氟化聚合物。

[0149] 实施方案9:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述水分散体基本上不含粘结剂。

[0150] 实施方案10:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述硅化合物包括以下中的至少一种:无定形二氧化硅、二氧化硅以及它们的组合。

[0151] 实施方案11:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述含氟聚合物水分散体还包含无机填料。

[0152] 实施方案12:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述含氟聚合物水分散体包含以下含氟聚合物中的至少一种:PTFE、不可熔融加工的PTFE、PFA、THV、ETFE、FEP以及它们的共混物。

[0153] 实施方案13:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述含氟聚合物水分散体包含具有氟化聚合物壳和全氟化聚合物核的含氟聚合物核-壳颗粒。

[0154] 实施方案14:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述官能化氟化聚合物包含以下中的至少一种: (a) -COX基团,其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl; (b) -SO<sub>2</sub>X,其中X为OH、ONa、OK、NH<sub>2</sub>、F或Cl; (c) -CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Y,其中Y=OH、ONa或OK; (d) -CH<sub>2</sub>OH; (e) 磷酸根基团; (f) -CN; (g) 选自Br、I和Cl的卤素;以及 (h) 它们的组合。

[0155] 实施方案15:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中相对于所述水分散体中的所有聚合物,所述含氟聚合物水分散体包含0.1重量%至100重量%的所述官能化含氟聚合物。

[0156] 实施方案16:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述颗粒包括磨粒,所述磨粒具有包含所述硅化合物的外表面。

[0157] 实施方案17:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中用气体将所述颗粒传递至所述金属表面。

[0158] 实施方案18:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中当所述含氟聚合物水分散体包含每1,000,000个碳原子具有至少30个反应性基团的氟化聚合物时。

[0159] 实施方案19:根据前述实施方案中任一项所述的防粘涂覆的基材,其中所述金属基材包括以下中的至少一种:钢、高碳钢、不锈钢、镀铝钢、铝以及铝合金。

[0160] 实施方案20:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,其中所述颗粒选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、钛酸钡、钛酸钙、钛酸钠、氧化钛、玻璃、生物相容性玻璃、金刚石、碳化硅、磷酸钙、碳酸钙、金属粉末、碳纤维复合材料、聚合物复合材料、钛、不锈钢、硬化钢、碳钢铬合金或它们的任何组合。

[0161] 实施方案21:根据前述实施方案中任一项所述的防粘表面涂覆的基材,所述防粘表面涂覆的基材还包括设置于所述含氟聚合物层的顶部上的附加层。

[0162] 实施例:

[0163] 通过下列实施例进一步示出了本公开的优点和实施方案,但是这些实施例中所表述的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则在这些实施例中,所有百分比、比例和比率均按重量计。

[0164] 除非另外指出或是显而易见的,否则所有材料可例如从威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee, WI)商购获得或是本领域技术人员已知的。

[0165] 在以下实施例中使用这些缩写:g=克,min=分钟,mm=毫米,并且wt=重量。

[0166] 材料表

名称	来源
磨粒	用无定形二氧化硅改性的 110 微米粒度的氧化铝颗粒, 可以商品名“3M ESPE ROCATEC PLUS”购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Co., St. Paul, MN)。
全氟化聚合物分散体	可以商品名“DYNEON TF 5135 GZ Z PTFE”购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司的包含 58% 固体的不可熔融加工的 PTFE 水分散体。
部分氟化聚合物分散体	包含 50% 固体的水分散体, 其由包含 73.1 重量% TFE、10.6 重量% HFP、12.3 重量% VDF 以及 4.0 重量% 全氟丙基乙烯基醚的含氟聚合物制成, MFI 为 265°C/5kg 16g/10min, 熔点为 225°C, 并且还包含以商品名“TERGITOL TMN-100X”购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI.)的(基于含氟聚合物的量) 5 重量% 的非离子表面活性剂。
添加剂	包含可以商品名“GREBLON 1 MASTERBATCH”获得(购自魏尔堡油漆 J. Grebe 有限公司(Weilburger Lackfabrik J. Grebe GmbH))的用于面涂层的含添加剂的水分散体。
硅烷偶联剂	可以商品名“KBM 9659”购自日本东京的信越化工有限公司(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan)的三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0167] 十字划痕测试

[0169] 根据DIN EN ISO 2409, 使用十字划痕测试评估涂层对基材的粘附性。通过使用刀片在经涂覆的基材中划出1mm的十字划痕图案。将粘合带(50mm, 可以商品名“TESA 4104”购自德国汉堡的德莎公司(Tesa SE, Hamburg, Germany))尽可能牢固地施加至切割线上。垂直拉起粘合带。在带被施加和拉起10次后, 根据DIN EN ISO 2409评估切割线的外观(0=优;5=劣质涂层)。

[0170] 铝板的制备

[0171] 使用涂层单元(可以商品名“ROCATEC JUNIOR BONDING SYSTEM”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司)将磨粒喷射到铝板的表面上。将压力调整至4巴, 并且涂层单元的喷嘴与铝板的距离为20mm。

[0172] 处理后, 经处理的板表面的粗糙度具有2.95微米的表面粗糙度( $R_a$ )。在该过程之后, 通过用丙酮洗涤来清洁该板。

[0173] 比较例1:

[0174] 如上所述制备铝板。

[0175] 使用喷枪(BINKS型号P-95C, 伊利诺伊州格伦代尔高地的宾克斯公司(Binks, Glendale Heights, IL)), 以2巴的压力将包含:80.1重量%全氟化聚合物分散体、8.9重

量%添加剂和11.0重量%去离子水的水分散体喷涂到铝板的经处理表面上。

[0176] 将经涂覆的板在80℃下干燥10分钟,然后在280℃下干燥10分钟并且在380℃下干燥10分钟,以蒸发所有的挥发性组分。

[0177] 然后在十字划痕测试之后在暴露的含氟聚合物层上测试多层制品,并且所得到的外观为5。

[0178] 比较例2:

[0179] 按照与上述比较例相同的方法制备多层制品,不同的是使用以下水分散体:

[0180] 74.3重量%全氟化聚合物分散体、6.3重量%添加剂、10.7重量%部分氟化聚合物分散体和8.7重量%去离子水。

[0181] 在十字划痕测试之后在暴露的含氟聚合物层上测试多层制品,并且所得到的外观为5。

[0182] 实施例1:

[0183] 按照与上述比较例1相同的方法制备多层制品,不同的是使用以下水分散体:70.1重量%全氟化聚合物分散体、10.1重量%添加剂、6.1重量%部分氟化聚合物分散体、5.5重量%三乙醇胺和8.2重量%去离子水。

[0184] 在十字划痕测试之后在暴露的含氟聚合物层上测试多层制品,并且所得到的外观为0。

[0185] 实施例2:

[0186] 按照与上述比较例1相同的方法制备多层制品,不同的是使用以下水分散体:73.6重量%全氟化聚合物分散体、10.6重量%添加剂、部分氟化聚合物分散体、0.9重量%硅烷偶联剂和8.6重量%去离子水。

[0187] 在十字划痕测试之后在暴露的含氟聚合物层上测试多层制品,并且所得到的外观为1。

[0188] 实施例3:

[0189] 按照与上述比较例1相同的方法制备多层制品,不同的是使用以下水分散体:69.6重量%全氟化聚合物、10.0重量%添加剂、5.9重量%部分氟化聚合物、5.4重量%三乙醇胺、0.9重量%硅烷偶联剂和8.2重量%去离子水。

[0190] 在十字划痕测试之后在暴露的含氟聚合物层上测试多层制品,并且所得到的外观为0。

[0191] 在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的可预知变型和更改对于本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了进行例示性的说明所列出的实施方案。

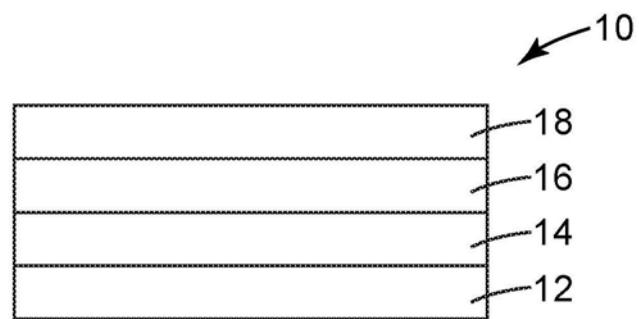


图1