



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563375 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 05

(21) 申请号 200780046805. 8

代理人 段晓玲 韦欣华

(22) 申请日 2007. 12. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 214/20 (2006. 01)

60/876, 442 2006. 12. 21 US

(56) 对比文件

60/964, 085 2007. 08. 09 US

US 2409948 , 1946. 10. 22, 说明书第 1-2 栏 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

US 3531441 , 1970. 09. 29, 说明书第 2 栏第 4

2009. 06. 18

行 - 第 7 栏第 66 行 .

(86) PCT 申请的申请数据

US 3895029 , 1975. 07. 15, 说明书第 1 栏第

PCT/US2007/026286 2007. 12. 21

45 行 - 第 5 栏第 45 行 .

(87) PCT 申请的公布数据

CN 1092438 A, 1994. 09. 21, 说明书第 1-11

W02008/079394 EN 2008. 07. 03

页 .

审查员 沙柯

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

专利权人 杜邦三井氟化物有限公司

(72) 发明人 R·E·乌肖尔德 J·王

M·亚马莫托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

可交联的氟乙烯共聚物

(57) 摘要

本发明提供了氟乙烯共聚物,所述共聚物包含:约 40 摩尔%至约 90 摩尔%衍生自氟乙烯的重复单元;和约 10 摩尔%至约 60 摩尔%衍生自单体的重复单元,所述单体选自下文的 (a) 和 (b) 以及它们的混合物,前提条件是所述共聚物中约 0.1 摩尔%至 50 摩尔%的重复单元衍生自选自 (b) 的单体:(a) 选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯以及它们混合物的单体;和 (b) 包含至少一个官能团的乙烯基单体,所述官能团选自羟基、硫醇、羰基、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酰基、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、胺、酰胺、腈和选自溴和碘的卤素。

1. 氟乙烯共聚物,所述共聚物包含:
 - 40 摩尔%至 90 摩尔%衍生自氟乙烯的重复单元;和
 - 10 摩尔%至 60 摩尔%衍生自单体的重复单元,所述单体选自下文的 (a) 和 (b) 以及它们的混合物,前提条件是所述共聚物中 0.1 摩尔%至 50 摩尔%的重复单元衍生自选自 (b) 的单体:
 - (a) 选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯以及它们混合物的单体;和
 - (b) 包含至少一个官能团的氟化乙烯基单体,所述官能团选自羟基、硫醇、羰基、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酰基、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、胺、酰胺、腈和选自溴和碘的卤素,其中所述氟化乙烯基单体中的官能团提供可交联的反应位点。
2. 权利要求 1 的氟乙烯共聚物,所述共聚物还包含 0.1 摩尔%至 10 摩尔%衍生自单体 (c) 的重复单元,所述单体 (c) 选自氟化乙烯基醚、氟化(甲基)丙烯酸烷基酯、具有 3 至 10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C1-C8 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯、以及它们的混合物。
3. 权利要求 1 的氟乙烯共聚物,其中单体 (b) 为包含所述至少一个官能团的氟化乙烯基醚单体。
4. 权利要求 1 的氟乙烯共聚物,其中单体 (a) 包括四氟乙烯。
5. 权利要求 4 的氟乙烯共聚物,所述共聚物包含至少 30 摩尔%的衍生自四氟乙烯的单元。
6. 权利要求 4 的氟乙烯共聚物,其中所述共聚物还包含 0.1 摩尔%至 10 摩尔%衍生自至少一种单体的单元,所述单体选自氟化乙烯基醚和全氟 C1-C8 烷基乙烯。
7. 可交联的聚合物组合物,所述组合物包含:
 - 权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物;和
 - 至少一种交联剂,所述交联剂选自醇、酚、硫醇、过氧化物、胺、偶氮化合物、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、腈、三聚氰胺、醛、硫化物化合物、硅烷化合物、金属氧化物、卤素化合物和有机金属化合物。
8. 通过交联权利要求 7 的组合物而形成的交联聚合物。
9. 包含权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物的可交联的聚合物组合物,所述共聚物具有衍生自至少两种单体的单元,所述单体选自 (b),其提供能够彼此交联的官能团。
10. 通过权利要求 9 的所述可交联的聚合物组合物自交联而形成的交联聚合物。
11. 含氟聚合物共混物,所述共混物包含:
 - 权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物;和
 - 至少一种与权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物不同的含氟聚合物。
12. 包含分散在含水介质中的权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物的含水液体分散体。
13. 包含分散或溶解在有机液体介质中的权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物的有机液体分散体或溶液。
14. 包含权利要求 7 的可交联聚合物组合物和液体介质的涂层组合物。
15. 包含权利要求 9 的可交联聚合物组合物和液体介质的涂层组合物。
16. 由权利要求 12 的所述含水液体分散体形成的成型制品。
17. 由权利要求 13 的所述有机液体分散体或溶液形成的成型制品。

18. 由权利要求 14 的所述涂层组合物形成的成型制品。
19. 由权利要求 15 的所述涂层组合物形成的成型制品。
20. 权利要求 16 的成型制品,所述制品为薄膜形式。
21. 权利要求 17 的成型制品,所述制品为薄膜形式。
22. 权利要求 18 的成型制品,所述制品为薄膜形式。
23. 权利要求 19 的成型制品,所述制品为薄膜形式。
24. 通过模制权利要求 1 的所述氟乙烯共聚物而形成的成型制品。

可交联的氟乙烯共聚物

发明领域

[0001] 本发明领域是包含官能团的氟乙烯共聚物和它们的制备以及在制备保护性涂层和成型制品（包括薄膜）方面的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 多年来一直在制备聚氟乙烯 (PVF)，并且在其作为多种基底上的保护性薄膜或涂层以提供耐用和可清洁表面方面具有许多用途。

[0004] 然而，由于 PVF 在其约 200°C 的熔点处发生热分解，因此具有大量氟乙烯成分的聚合物无法从熔融物进行加工（例如模制）。此外，由于 PVF 因其高结晶度以及大量分子间氢键而在正常温度下不溶于大多数溶剂中，因此由溶剂铸膜也是困难的。因此，通常将 PVF 分散在具有高沸点的极性溶剂中，以在高温下聚结和成膜。此方法需要复杂的技术和设备，并且无法以涂料或涂层形式提供简易的现场应用。

[0005] PVF 中的氟原子是造成其极好耐侯性、耐化学品性和机械性能的主要原因。使用具有更高氟含量的聚合物可实现这些性能的增强。增加聚合物氟含量的一种方法是制备其中四氟乙烯 (TFE) 替代部分氟乙烯 (VF) 的共聚物。此类二聚体已描述于 Coffman 和 Ford 的美国专利 2,419,009(1947) ;Sianesi 和 Caporiccio 的“J. Polymer Sci., Part A”-(1,6, 1968 年,第 335 页) 和美国专利 3,513,116(1970) 中。另一种方法报导于 Stilmar 的美国专利 3,531,441(1970) 中,所述文献描述了在非水性介质中由 VF、TFE 和亚乙烯单体构成的三聚体和四聚体的制备,所述亚乙烯单体的亚乙烯基上没有连接芳基和卤素基团。最近,具有低结晶度的氟乙烯共聚物和氟乙烯共聚体描述于 Uschold 的美国专利 6,242,547(2001)、美国专利 6,271,303(2001)、美国专利 6,403,740(2002) 和 JP-C-2001-524146(2001) 中,Uschold 在 US 6,242,547 中提出了由 VF 和至少两种高度氟化的单体构成的共聚体,其中至少一种高度氟化的单体可将具有至少一个碳原子的侧链引入到所述聚合物中。此类共聚体由于结晶度降低而易于溶解在某些有机溶剂中,并且由所述共聚体制得的薄膜还具有低表面张力。

[0006] 然而,在先前制得的 VF 共聚物中,随着 VF 共聚物中氟含量的增加,所得树脂趋于具有更低的分子间力(分子间内聚能)和更低的临界表面张力,致使对基底、尤其是对金属和玻璃的粘合力降低。

[0007] 此外,为了改善可加工性,具体地讲是聚合物在有机溶剂中的溶解度,需要降低 VF 共聚物的结晶度或分子量。然而,这导致机械性能、耐热性和对基底的粘附力降低。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了氟乙烯共聚物,所述共聚物包含:

[0010] 约 40 摩尔%至约 90 摩尔%衍生自氟乙烯的重复单元;和

[0011] 约 10 摩尔%至约 60 摩尔%衍生自单体的重复单元,所述单体选自下文的 (a) 和 (b) 以及它们的混合物,前提条件是所述共聚物中约 0.1 摩尔%至 50 摩尔%的重复单元衍生自选自 (b) 的单体:

[0012] (a) 选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯以及它们混合物的单体;和

[0013] (b) 包含至少一个官能团的乙烯基单体,所述官能团选自羟基、硫醇、羰基、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酰基、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、胺、酰胺、腈和选自溴和碘的卤素。

[0014] 优选的氟乙烯共聚物还包含约 0.1 摩尔%至约 10 摩尔%衍生自单体 (c) 的重复单元,所述单体 (c) 选自氟化乙烯基醚、氟化的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有 3 至 10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C1-C8 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯、以及它们的混合物。

[0015] 在氟乙烯共聚物的优选形式中,单体 (b) 为包含所述至少一个官能团的氟化乙烯基单体,并且更优选地,(b) 为包含所述至少一个官能团的氟化乙烯基醚单体。

[0016] 在氟乙烯共聚物的另一个优选形式中,单体 (a) 包括四氟乙烯。

[0017] 本发明还提供了可交联的聚合物组合物,所述组合物包含氟乙烯共聚物和至少一种交联剂,所述交联剂选自醇、酚、硫醇、过氧化物、胺、偶氮化合物、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、腈、三聚氰胺、醛、硫化物、硅烷化合物、金属氧化物、卤素化合物和有机金属化合物。

[0018] 本发明还提供了包含氟乙烯共聚物的可交联聚合物组合物,所述共聚物具有衍生自至少两个单体的单元,所述单体选自 (b),其提供能够彼此交联的官能团。

[0019] 本发明具体表达为含氟聚合物共混物,所述共混物包含氟乙烯共聚物和至少一种不同于氟乙烯共聚物的含氟聚合物。

[0020] 本发明还提供了氟乙烯共聚物的含水液体分散体或有机液体分散体或溶液,以及涂层组合物。

[0021] 本发明还提供了由氟乙烯共聚物分散体或溶液制成的优选为薄膜形式的成型制品。可通过模制所述氟乙烯共聚物来制得成型制品。

[0022] 根据本发明,氟乙烯共聚物易于制备保护性涂层,并且由分散体或溶液形式加工成制品,诸如薄膜。通过交联可获得适宜的机械性能和/或对基底的粘合力。

[0023] 发明详述

[0024] 本发明的氟乙烯共聚物包含:

[0025] 约 40 摩尔%至约 90 摩尔%衍生自氟乙烯的重复单元;和

[0026] 约 10 摩尔%至约 60 摩尔%衍生自单体的重复单元,所述单体选自下文的 (a) 和 (b) 以及它们的混合物,前提条件是所述共聚物中约 0.1 摩尔%至 50 摩尔%的重复单元衍生自选自 (b) 的单体:

[0027] (a) 选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯以及它们混合物的单体;和

[0028] (b) 包含至少一个官能团的乙烯基单体,所述官能团选自羟基、硫醇、羰基、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酰基、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、胺、酰胺、腈和选自溴和碘的卤素。

[0029] 优选的氟乙烯共聚物还包含约 0.1 摩尔%至约 10 摩尔%衍生自单体 (c) 的重复单元,所述单体 (c) 选自氟化乙烯基醚、氟化的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有 3 至 10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C1-C8 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯、以及它们的混合物。

[0030] 单体单元的量可在规定范围内变化,以按需要调节所述聚合物的特性。氟乙烯(VF)可在约 40 摩尔%至约 90 摩尔%范围内变化,以调节所述聚合物的特性。例如,VF 一般可使共聚物在有机溶剂中的溶解度小于其它方面相同但包含 VdF 的聚合物。当期望改善

耐候性、耐化学品性和热稳定性时,一般需要降低 VF 含量并增加氟含量高于 VF 的单体的量。基于氟乙烯的本发明共聚物优选包含 50 摩尔%至 80 摩尔%的衍生自氟乙烯 (VF) 的结构单元。

[0031] 根据本发明的共聚物包含约 10 摩尔%至约 60 摩尔%,优选约 20 摩尔%至约 50 摩尔%衍生自单体的重复单元,所述单体选自 (a) 和 (b) 以及它们的混合物。如果使用,单体 (b) 和 / 或单体 (c) 优选将含有至少一个碳原子的侧链引入到所述聚合物中。所述提供含有至少一个碳原子的侧链的单体可改善所述共聚物在有机溶剂中的溶解度。

[0032] 单体 (a) 选自四氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、以及它们的混合物。所选的单体和用量可增加所述聚合物的氟含量并且还会影响所述聚合物在有机溶剂中的溶解度。例如,优选的单体 (a) 为四氟乙烯 (TFE), 并且本发明优选的氟乙烯共聚物优选包含至少约 30 摩尔%衍生自四氟乙烯的单元。四氟乙烯由于成本低并且氟含量高,因此是优选的单体。所述共聚物中高含量的 $-CF_2CF_2-$ 片段可提供改善的耐候性、耐化学品性和热稳定性,但是会降低在有机溶剂中的溶解度。

[0033] 优选的氟乙烯共聚物还包含约 0.1 摩尔%至约 10 摩尔%衍生自单体 (c) 的重复单元,所述单体 (c) 选自氟化乙烯基醚、氟化的 (甲基) 丙烯酸烷基酯、具有 3 至 10 个碳原子的全氟烯烃、全氟 C1-C8 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯、以及它们的混合物。将含有至少一个碳原子的侧链引入到所述共聚物中此类型单体将改善所述共聚物在有机溶剂中的溶解度。尤其优选的单体 (c) 是具有 3 至 10 个碳原子的全氟烯烃,全氟 C1-C8 烷基乙烯和氟化乙烯基醚。最优选使用高度氟化的乙烯基醚和全氟 C1-C8 烷基乙烯。

[0034] 所述单体 (b) 是包含至少一个官能团的乙烯基单体,所述官能团选自羟基、硫醇、羰基、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酰基、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、胺、酰胺、腈和选自溴和碘的卤素。单体 (b) 也优选可将含有至少一个碳原子的侧链引入到所述共聚物中。单体 (b) 中的官能团提供可交联的反应位点,并且引入的官能团 (和侧链,如果存在的话) 也可改善所述共聚物在有机溶剂中的溶解度,以改善本发明氟乙烯共聚物的可处理性。在根据本发明的共聚物中,衍生自单体 (b) 的单元含量为约 0.1 摩尔%至 50 摩尔%,优选约 0.1 摩尔%至约 40 摩尔%,并且更优选约 0.2 摩尔%至 30 摩尔%,并且最优选约 0.2 摩尔%至约 20 摩尔%。具有官能团的各种乙烯基单体形成交联并且调节溶解度特性的能力将根据所用的具体单体而变化,因此应使用足量的此类单体,以提供所期望的效果。

[0035] 为了增加共聚物的氟含量,单体 (b) 优选包括含有至少一个官能团的氟化乙烯基单体。单体 (b) 更优选为含有至少一个官能团的氟化乙烯基醚单体。此类型的氟化乙烯基醚单体公开于授予 Hung 的美国专利 5,059,720、授予 Brothers 等人的美国专利 5,969,067 和授予 Brothers 等人的美国专利 6,177,196 中。授予 Hung 的美国专利 5,059,720 中公开的一种具体可用的单体是 9,9-二氢-9-羟基全氟(3,6-二氧杂-5-甲基-1-壬烯),下文称之为 (EVE-OH)。

[0036] 在本发明的一个优选实施方案中,所述共聚物包含约 40 摩尔%至约 70 摩尔%衍生自 VF 的单元,约 15 摩尔%至约 29.9 摩尔%选自 (a) 的单体,约 0.1 摩尔%至约 15 摩尔%至少一种包含至少一个官能团的 (b) 乙烯基单体,和约 0.1 摩尔%至约 10 摩尔%的至少一种单体 (c)。例如,通过在上述范围内使 VF、为 TFE 的单体 (a)、为 EVE-OH 的单体 (b)、

以及为氟化乙烯基醚和 / 或全氟丁基乙烯 (PFBE) 的单体 (c) 共聚, 可获得具有羟基官能团的优选氟乙烯共聚物。

[0037] 可通过多种适宜聚合反应方法中的任何一种来制得所述氟乙烯共聚物, 所述多种适宜聚合反应方法包括诸如乳液聚合反应、悬浮聚合反应、溶液聚合反应和本体聚合反应。乳液聚合反应由于聚合度高、成本低, 并且由于制得可有利于许多最终用途的分散体形式的聚合物, 因此是适宜的。在适宜表面活性剂的存在下, 通常为含氟表面活性剂诸如 Berry 的美国专利 2, 559, 752 中所述的全氟辛酸铵, 或 Baker 等人的美国专利 5, 688, 884 中所述的 6, 2-TBS, 或其它适宜的表面活性剂, 使用水溶性自由基聚合引发剂, 在水中实施乳液聚合反应。约 40°C 至 150°C 的聚合反应温度是适宜的, 优选 60°C 至 100°C, 并且可采用约 1MPa 至 12MPa (145psi 至 1, 760psi) 的压力。如果需要, 可使用缓冲剂诸如磷酸盐、碳酸盐和乙酸盐来调节所述胶乳的 pH。

[0038] 可使用多种聚合反应引发剂来制得本发明的氟乙烯共聚物。优选的引发剂包括有机偶氮型引发剂, 诸如 2, 2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐和 2, 2'-偶氮二(N,N-二亚甲基异丁脞)二盐酸盐, 以及无机过酸的水溶性盐诸如过硫酸的碱金属盐或铵盐。此外, 如果需要, 可在聚合反应中任选地使用链转移剂以调节基于氟乙烯的共聚物的分子量。优选的链转移剂包括乙烷、环己烷、甲醇、异丙醇、丙二酸乙酯和丙酮等等。

[0039] 当使用水乳聚合反应来制备本发明的共聚物时, 可制得所述共聚物的水分散体。因此, 本发明还提供了包含氟乙烯共聚物和含水介质的含水分散体。如果需要, 经由乳液聚合反应制得的水分散体可随后通过加入通常为非离子表面活性剂表面活性剂并且任选地浓缩以提高固体含量而得到稳定。如果需要, 可通过多种已知技术中的任何一种从所述分散体中分离出所述共聚物以制得共聚物树脂, 所述多种已知技术包括诸如强烈搅拌、增加离子强度、冻融、以及它们的组合。

[0040] 本发明还提供了本发明氟乙烯共聚物在适宜有机液体介质中的有机液体分散体或溶液。可用于制备所述共聚物有机液体分散体和溶液的有机液体是例如极性有机溶剂诸如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、甲基乙基酮 (MEK) 和四氢呋喃 (THF)。通常通过将树脂形式的共聚物分散或溶解在适宜的有机液体中来形成此类分散体或溶液。为了制备分散体, 需要碾磨或研磨所述分散体, 以制得适用于指定用途的分散体。

[0041] 本发明还提供了可交联的聚合物组合物, 所述组合物包含氟乙烯共聚物和至少一种交联剂, 所述交联剂选自醇、酚、硫醇、过氧化物、胺、偶氮化合物、羧酸、羧酸酯、酸酐、磺酸、磺酸酯、磷酸、磷酸酯、硼酸、硼酸酯、环氧化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、腈、三聚氰胺、醛、硫化物、硅烷化合物、金属氧化物、卤素化合物和有机金属化合物。

[0042] 一般来讲, 本发明的可交联组合物可与本领域已知的其它可交联组合物以类似方式使用, 并且尤其可用作涂层以及用于制备薄膜。在本发明的另一个实施方案中, 提供了涂层组合物, 所述涂层组合物包含可交联的聚合物组合物和液体介质, 其中所述共聚物分散或溶解于所述介质中。用于所述组合物中的交联剂优选可用于涂层组合物介质中, 并且可与共聚物单体 (b) 中提供的多种类型的官能团反应。所述组合物通常可被施用到基底上并且被加热以移除液体介质。如果所述共聚物为分散体形式, 则仍需要加热来使所述共聚物聚结。可持续加热, 以促进交联剂与根据本发明的共聚物之间的反应, 从而制得交联聚合

物。对于某些交联剂,可使用可见光或紫外光来促进交联剂与所述共聚物之间的反应。

[0043] 由本发明提供的交联氟乙烯共聚物通常具有三维网络结构,所述结构可由交联剂与不同聚合物链上官能团的反应,以及与相同聚合物链上其它官能团的反应形成。

[0044] 本发明还提供了包含本发明共聚物的可交联聚合物组合物,所述共聚物具有衍生自至少两个单体的单元,所述单体选自 (b),其提供能够彼此交联的官能团,即自交联共聚物。例如,根据本发明的具有羟基和羧基的共聚物可在缩合反应中经由热处理形成酯基而自交联。类似地,根据本发明的具有羟基和嵌段异氰酸酯基的共聚物可经由热处理而自交联。

[0045] 本发明还提供了含氟聚合物共混物,所述共混物包含与至少一种不同于本发明共聚物的含氟聚合物共混的本发明共聚物。可使用多种不同含氟聚合物中的任何一种,包括例如由氟乙烯 (VF)、偏二氟乙烯 (VdF)、四氟乙烯 (TFE)、三氟乙烯 (TrFE)、三氟氯乙烯 (CTFE)、氟化乙烯基醚、氟化的(甲基)丙烯酸烷基酯、全氟(C₃-C₁₀) 烯烃、全氟(C₁-C₈) 烷基乙烯、氟化间二氧杂环戊烯等等聚合而得的均聚物和共聚物。优选的含氟聚合物包括聚氟乙烯 (PVF)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、VF-TFE 共聚物、VF-TFE-全氟烷基乙烯基醚 (PAVE) 共聚物、VdF-六氟丙烯 (HFP) 共聚物、VdF-TFE-HFP 共聚物和 VdF-TFE-PAVE 共聚物等等。

[0046] 根据本发明,含氟聚合物共混物可经由任何适宜的方法制得,所述方法可提供用于预期目的的聚合物共混物。制备方法包括将分散体或溶液熔融共混或混合,然后移除分散体或溶液的介质。

[0047] 根据本发明,优选使用含水分散体或有机液体分散体或溶液来制备成型制品,优选薄膜。此外,可有利地将涂层施用到范围广泛的基底上,诸如金属、塑料、陶瓷、混凝土、织物和木材。可通过常规方法来制得薄膜和涂层,所述常规方法包括诸如溶剂辅助挤出、浇铸、浸渍、喷雾和印刷。涂层组合物可包含适用于待制备薄膜或涂层的多种添加剂中的任何一种,诸如颜料、填充剂、阻挡颗粒、抗光剂、热稳定剂等。

[0048] 根据本发明,通过模制,适于使树脂形式的共聚物形成成型制品。可采用本领域已知的适合于所加工的共聚物特性的技术来实施模制。

[0049] 测试方法

[0050] 使用以下测试来测定本发明样本的特性。

[0051] 熔点

[0052] 使用差示扫描量热仪 (Pyris1, 由 Perkin Elmer Inc. 制造), 测定氟乙烯共聚物的熔点。

[0053] 溶解度

[0054] 使用震荡水浴锅 (BT-31 型, 由 Yamato Scientific Co. Ltd. 制造), 在 50°C 至 70°C 下将所述共聚物溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中。

[0055] 拉伸特性

[0056] 使用 10% 氟乙烯共聚物的 NMP 溶液制得薄膜, 并且使用 TENSILON (UTM-1T, 由 TOYO BALDWIN Co. Ltd. 制造) 测定拉伸特性。

[0057] 粘合力测试

[0058] 将本发明氟乙烯共聚物溶液混合并且放入到铝杯 (No. 107, 由 AS ONE Corp. 制造) 中, 然后使用真空烘干机, 使其经历干燥和交联。通过目视观测, 评价所得树脂薄膜对铝基

底的粘合力。

实施例

[0059] 实施例 1-7, 比较实施例 1

[0060] 合成基于氟乙烯的共聚物

[0061] 使用配备搅拌器和夹套的 7.6L(2 美制加仑) 容量的水平式不锈钢高压釜作为聚合反应反应器。测定温度和压力的仪器以及在所期望压力下向所述高压釜中提供单体混合物的压缩机与所述高压釜连接。

[0062] 向所述高压釜中填充包含 15g 6,2-TBS(按照 Baker 等人在美国专利 5,688,884 中所述制得) 的去离子水,直至达到其容量的 70%至 80%,并且随后将内温升至 90°C。接着,通过使用氮气,三次增压至 3.1MPa(450ps i g),将空气从高压釜中清除。清除后,向所述高压釜中加入具有下表 1 中所示组成的单体混合物,直至内压达到 3.1MPa(450psig)。

[0063] 表 1

[0064]

	预加入单体的组成(重量%)					
	TFE	VF	PPVE	PEVE	PFBE	EVE-OH
实施例 1	52.7	27.7	14.8	/		4.8
实施例 2	54.1	28.4	/	12.6		4.9
实施例 3	51.1	26.8	/	18.1		3.9
实施例 4	52.9	27.8	/	15.0		4.3
实施例 5	49.7	26.2	/	19.6		4.5
实施例 6	62.9	35.0	/	/	1.6	0.5
实施例 7	57.1	30.0	/	/	7.8	5.1
比较实施例 1	60.5	33.0	/	/	2.1	/

[0065] 通过将 20g 过硫酸铵溶解到 1L 去离子水中来制得引发剂溶液。将此引发剂溶液以 25ml/min 的速率向所述反应器中供料 5 分钟,然后将速率降低,并且在反应期间保持 1ml/min。

[0066] 当内压降至 3.0MPa 时,加入示于表 2 中的补充单体混合物,以保持压力恒定。

[0067] 表 2

[0068]

	补充单体组成(重量%)					
	TFE	VF	PPVE	PEVE	PFBE	EVE-OH
实施例 1	54.6	34.0	7.4	/		4.0
实施例 2	55.3	34.7	/	6.0		4.0
实施例 3	54.8	34.2	/	8.0		3.0
实施例 4	54.6	34.0	/	7.4		4.0

[0069]

实施例 5	53.8	33.8	/	8.9		3.5
实施例 6	54.0	34.0	/	/	7.4	4.0
实施例 7	54.8	34.4	/	/	7.4	3.4
比较实施例 1	57.4	35.2	/	/	7.4	/

[0070] 由于每种单体的反应性不同,因此此补充供料的组成不同于预加入混合物的组成。由于选择它们的组成使得反应器中单体的组成保持恒定,因此获得具有相同组成的产物。

[0071] 向所述高压釜中提供单体,直至所制得胶乳中的固体含量达到约 20%。当所述固体含量达到预定值时,立即提供供应单体,然后冷却高压釜中的内容物,并且清除高压釜中未反应的气体。

[0072] 向所得胶乳中,每 1L 胶乳加入 15g 溶于水中的碳酸铵,然后每 1L 胶乳加入 70mL HFC-4310 (1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷),同时以高速搅拌,然后通过过滤分离所述聚合物。用水洗涤所述聚合物,并且在 90°C 至 100°C 热风干燥机中干燥。所制得聚合物的组成和熔点示于表 3 中。

[0073] 在 55°C 至 60°C 下,使用震荡水浴锅,将所得 VF 共聚物溶解在 NMP 中,然后冷却至室温 (25°C),并且测定所述树脂的溶解度,在所述溶解度下获得稳定的透明溶液。结果示于表 3 中。

[0074] 表 3

[0075]

	聚合物的组成 (摩尔%)						熔点 (°C)	溶解度 (在 NMP 中) 25°C
	TFE	VF	PPVE	PEVE	PFBE	EVE-OH		
实施例 1	39.9	57.1	2.2	/		0.75	174	8% 至 10%
实施例 2	42.3	55.2	/	1.7		0.78	178	8% 至 10%
实施例 3	42.7	54.3	/	2.5		0.57	174	8% 至 10%
实施例 4	43.3	53.8	/	2.2		0.65	175	8% 至 10%
实施例 5	41.2	55.3	/	2.83		0.65	171	10% 至 13%
实施例 6	42.0	54.7	/	/	2.7	0.63	173	8% 至 10%
实施例 7	42.3	55.1	/	/	1.97	0.59	173	8% 至 10%
比较实施例 1	45.2	55.4	/	/	2.1	/	177	4% 至 5%

[0076] 实施例 8-22

[0077] 基于氟乙烯的共聚物的交联反应和粘合力测试

[0078] 通过在 50°C 至 70°C 下,将实施例 1-7 中合成的基于氟乙烯的共聚物溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮中来制备树脂溶液。选择双(乙酰丙酮基)异丁氧基异丙氧基钛酸酯 (TYZOR® AA75,由 DuPont Co. 制得) 作为交联剂。将此交联剂溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中,以提供 10% 的溶液。

[0079] 将上述交联剂双(乙酰丙酮基)异丁氧基异丙氧基钛酸酯的溶液以 1%、3% 和 5% (按相对于基于氟乙烯的共聚物树脂的重量计的百分比) 的量加入到树脂溶液中,并且混合均匀。

[0080] 将此树脂和交联剂的混合溶液放入到铝杯 (No. 107, 由 AS ONE Corp. 制造) 中, 并且在真空烘干机 (LCV-232, 由 TABAI ESPEC Corp. 制造) 中, 在 150℃ 下经受干燥和交联 2 小时。在冷却至室温后, 通过目视观测, 评价所得树脂薄膜对铝基底的粘合力。结果示于表 4 中。

[0081] 表 4

[0082]

	氟乙烯 共聚物树脂	交联剂的用量 (C. A. / 树脂的重量%)	粘合力评价测试
实施例 8	得自实施例 1	1	中等
实施例 9	得自实施例 2	1	中等
实施例 10	得自实施例 3	1	中等
实施例 11	得自实施例 4	1	中等
实施例 12	得自实施例 5	1	中等
实施例 13	得自实施例 1	3	良好
实施例 14	得自实施例 2	3	良好
实施例 15	得自实施例 3	3	良好
实施例 16	得自实施例 4	3	良好
实施例 17	得自实施例 5	3	良好
实施例 18	得自实施例 1	5	良好
实施例 19	得自实施例 2	5	良好
实施例 20	得自实施例 3	5	良好
实施例 21	得自实施例 4	5	良好
实施例 22	得自实施例 5	5	良好

[0083] C. A. : 交联剂

[0084] 中等 : 部分分离。

[0085] 良好 : 无分离。

[0086] 当在不加入任何交联剂的情况下实施该实施例时, 所得薄膜完全从铝基底上剥离下来。另一方面, 采用交联剂的实施例 13 至 16 中的所得薄膜表现出对铝基底极好的粘合力。此外, 存在部分交联反应的实施例 8 至 12 中的所得薄膜表现出比较好的粘合力。

[0087] 实施例 23 至 25

[0088] 基于氟乙烯的共聚物的拉伸特性测试

[0089] 实施例 23 至 25 示出了通过拉伸实施例 12、17 和 22 中制得的 VF 共聚物薄膜，测得的拉伸强度和断裂伸长。结果示于表 5 中。

[0090] 表 5

[0091]

	宽度 Mm	C. S. Area mm ²	最大应力 MPa	上屈服点 处的应力 MPa	断裂伸长 % GL	弹性模量 MPa	弹限强度 (1)MPa
实施例 23	4.95	0.35	31.856	20.54	379.5	645.71	12.468
实施例 24	4.95	0.30	29.032	22.869	299.18	743.53	13.826
实施例 25	4.95	0.30	31.256	21.913	328.45	709.64	15.53

[0092] C. S. Area :横截面积 ;伸长 :伸长率

[0093] 如表 5 中所示,发现本发明的交联树脂具有良好的机械特性,诸如最大应力高,并且断裂伸长值高。

[0094] 实施例 26-28

[0095] 基于氟乙烯的可交联共聚物含水分散体以及它们的交联反应

[0096] 使用与实施例 1 至 7 中相同或类似的条件,制备和检测基于氟乙烯的可交联共聚物若干水分散体,所述共聚物具有的聚合物组成示于表 6 中。将水分散体和交联剂(三聚氰胺树脂 Cymel 350, CYTEC INDUSTRIES INC.)混合均匀。将所述混合物放入到铝杯(No. 107, 由 AS ONE Corp. 制造)中,并且在真空烘干机中,在 190℃ 下经受干燥和交联 5 小时。冷却至室温后,通过目测评定所得涂层。结果示于表 6 中。

[0097] 表 6

[0098]

	聚合物的组成(摩尔%)				交联剂的用量 (C. A. /树脂的重量%)	热稳定性
	TFE	VF	PEVE	PSEPVE		
实施例 26	34.7	64.1	1.0	0.1	10	良好
实施例 27	32.7	66.7	0.6	0.1	10	良好
实施例 28	51.0	45.0	2.3	2.0	10	良好

[0099] C. A. :交联剂(三聚氰胺树脂 Cymel 350, CYTEC INDUSTRIES INC.)

[0100] 良好:无分离和无碳化。