



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110023402 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201780073766.4

(22)申请日 2017.11.21

(30)优先权数据

62/428,600 2016.12.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/062663 2017.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/102187 EN 2018.06.07

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 迈克尔·C·达达拉斯

克劳斯·辛策 佩尔·M·纳尔逊

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 穆德骏 安翔

(51)Int.Cl.

C08L 27/18(2006.01)

C08L 23/04(2006.01)

C09D 127/18(2006.01)

C09D 123/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

乙烯-四氟乙烯共聚物分散体和它们的涂布
制品

(57)摘要

本发明公开一种聚合物含水分散体,所述聚合物含水分散体包含:(a)乙烯-四氟乙烯共聚物;(b)相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,1-25重量%非离子支链烷氧基醇表面活性剂;和(c)相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,0.05-5重量%的非氟化阴离子表面活性剂。此类聚合物含水分散体可用于涂布含纤维基材。

1. 一种聚合物含水分散体,所述聚合物含水分散体包含:

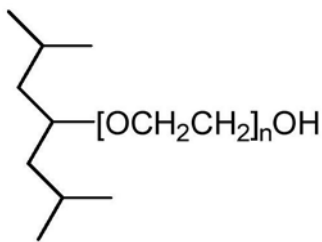
(a) 乙烯-四氟乙烯共聚物;

(b) 相对于所述乙烯-四氟乙烯共聚物,1-25重量%的非离子支链烷氧基醇表面活性剂;以及

(c) 相对于所述乙烯-四氟乙烯共聚物,0.05-5重量%的非氟化阴离子表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述的聚合物含水分散体,其中所述非离子支链烷氧基醇表面活性剂包含至少两个 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基团。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述非离子支链烷氧基醇表面活性剂为



其中n为6-12的整数。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述聚合物含水分散体包含至少40重量%ETFE。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述非氟化阴离子表面活性剂选自烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐和烷基芳基硫酸盐、脂肪(羧)酸及其盐、以及磷酸烷基或烷基芳基酯及其盐。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述聚合物含水分散体基本上不含氟化乳化剂。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述聚合物含水分散体包含基于糖的乳化剂。

8. 根据权利要求6所述的聚合物含水分散体,其中所述基于糖的乳化剂为配糖。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述乙烯-四氟乙烯共聚物衍生自 (i) 45-90重量%四氟乙烯;和 (ii) 5-40重量%乙烯。

10. 根据权利要求9所述的聚合物含水分散体,所述聚合物含水分散体还包含另外单体。

11. 根据权利要求10所述的聚合物含水分散体,其中所述另外单体为 (iii) 0.5-30重量%六氟丙烯; (iv) 0.5-30重量%偏二氟乙烯;和/或 (v) 0.5-10重量%其它共聚单体。

12. 根据权利要求11所述的聚合物含水分散体,其中所述其它共聚单体为三氟氯乙烯、氟化乙烯基醚、氟化烯丙基醚、或它们的组合物。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的聚合物含水分散体,其中所述聚合物含水分散体具有不大于30mN/m的表面张力。

14. 一种涂布含纤维基材的方法,所述方法包括:

用根据权利要求1-13中任一项所述的聚合物含水分散体涂布含纤维基材,其中所述含纤维基材由玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、碳纤维、高温氧化物纤维和高温非氧化物纤维中的

至少一种制成。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中经涂布的含纤维基材被加热至高于所述乙烯-四氟乙烯共聚物的熔融温度。

16. 一种根据权利要求14或15所述的方法制成的经涂布的含纤维基材。

17. 根据权利要求15所述的经涂布的含纤维基材,其中所述经涂布的含纤维基材包含每平方米50-100g之间的乙烯-四氟乙烯共聚物。

18. 根据权利要求15-16中任一项所述的经涂布的含纤维基材,其中所述经涂布的含纤维基材基本上不含底涂层。

乙烯-四氟乙烯共聚物分散体和它们的涂布制品

技术领域

[0001] 公开了乙烯-四氟乙烯共聚物的含水分散体以及涂布此类分散体的方法和它们的制品。

发明内容

[0002] 期望能够被用作涂料的另选ETFE共聚物分散体。这些分散体可以提供改善,诸如较大的涂层厚度、所得制品的刚度、改善的剪切稳定性和/或改善的制品的耐化学品性。

[0003] 在一个方面,提供了一种聚合物含水分散体,该聚合物含水分散体包含:(a) 乙烯-四氟乙烯共聚物;(b) 相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,1-25重量%的非离子支链烷氧基醇表面活性剂;和(c) 相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,0.05-5重量%的非氟化阴离子表面活性剂。

[0004] 在另一方面,提供了一种涂布含纤维基材的方法,该方法包括用聚合物含水分散体涂布含纤维基材,聚合物含水分散体包含:(a) 乙烯-四氟乙烯共聚物;(b) 相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,1-25重量%的非离子支链烷氧基醇表面活性剂;和(c) 相对于乙烯-四氟乙烯共聚物,0.05-5重量%的非氟化阴离子表面活性剂;其中含纤维基材包括能够承受乙烯-四氟乙烯共聚物的退火温度的纤维。

[0005] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的具体实施方式中还列出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

[0006] 如本文所用,术语

[0007] “一个”,“一种”和“所述”可互换使用并指一个或多个;并且

[0008] “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)以及(A或B);

[0009] “主链”是指聚合物的主要连续链;

[0010] “互聚”是指使单体聚合在一起以形成聚合物主链;

[0011] “单体”是一种可进行聚合然后形成聚合物基本结构部分的分子;

[0012] “全氟化”意指衍生自烃的、其中所有氢原子都被氟原子置换的基团或化合物。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他原子,如氧原子、氯原子、溴原子和碘原子;并且

[0013] “聚合物”是指具有至少50,000道尔顿、至少100,000道尔顿、至少300,000道尔顿、至少500,000道尔顿、至少750,000道尔顿、至少1,000,000道尔顿或甚至至少1,500,000道尔顿的均分子量(Mn)并且分子量不能高到引起聚合物过早胶凝的宏观结构。

[0014] 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字(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0015] 而且,在本文,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)。

[0016] 用于织物的含氟聚合物涂料用于增加织物的强度、耐候性、刚度和耐曲磨性。含氟聚合物涂料通常包含聚四氟乙烯 (PTFE)、六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物 (FEP)、以及四氟乙烯和全氟烷氧基乙烯基醚的共聚物 (PFA)。

[0017] 在本公开中,已经发现可以生产用于涂料的乙烯-四氟乙烯共聚物分散体,这种乙烯-四氟乙烯共聚物分散体除基本上不含氟化乳化剂之外,还可以提供改善的剪切稳定性、改善的耐化学品性、大的涂层厚度和/或调整所得基材的刚度。

[0018] 含水分散体

[0019] 本公开的含氟聚合物含水分散体包含乙烯-四氟乙烯共聚物。如本文所用,乙烯-四氟乙烯共聚物是指结晶热塑性聚合物(即,氟塑料),它是乙烯、四氟乙烯和任选地另外单体的共聚物。乙烯-四氟乙烯共聚物在本领域中也称为ETFE或聚(乙烯-四氟乙烯),并且本文为了方便,首字母缩写词ETFE可以同义使用。乙烯与四氟乙烯的摩尔比可为约35-60至65-40。另外的单体可以以使乙烯与四氟乙烯与另外单体的摩尔比为约40-60:15-50:0-40的量存在。另外单体可以是例如六氟丙烯;偏二氟乙烯、另一共聚单体和它们的组合物。

[0020] 在一个实施方案中,ETFE衍生自 (i) 至少45、50、55或甚至60重量%四氟乙烯;并且至多90、85、80或甚至70重量%四氟乙烯;和 (ii) 至少5、10或甚至15重量%乙烯;并且至多40、35或甚至30重量%乙烯。任选的另外单体可以是 (iii) 0或至少0.5、1、1.5或甚至2重量%六氟丙烯;并且至多30、25、20或甚至10%六氟丙烯; (iv) 0或至少0.5、1、1.5或甚至2重量%偏二氟乙烯;并且至多30、25、20、15或甚至重量%偏二氟乙烯;和/或 (v) 至少0.5、1、1.5或甚至2重量%其它共聚单体;并且至多10、7或甚至5重量%其它共聚单体。此类其它共聚单体包括:三氟氯乙烯 (CTFE)、3,3,3-三氟丙烯-1;2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烯-1;或者由式 (I) 或 (II) 表示的氟代醚单体,其中式 (I) 为

[0021] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_b\text{O}(\text{R}_f^m\text{O})_n(\text{R}_f^r\text{O})_m\text{R}_f$ (I)

[0022] 其中 R_f^m 和 R_f^r 独立地为包含2、3、4、5、或6个碳原子的直链或支链的氟亚烷基基团,b为0或1,m和n独立地为选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10的整数,并且 R_f 为包含1、2、3、4、5、或6个碳原子的氟烷基基团。示例性全氟化乙烯基醚单体包括: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、全氟-甲氧基-甲基乙烯基醚 ($\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$) 和 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、全氟(甲基烯丙基)醚 ($\text{CF}_2=\text{CF-CF}_2\text{-O-CF}_3$)、全氟(乙基烯丙基)醚、全氟(正丙基烯丙基)醚、全氟-2-丙氧基丙基烯丙基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基烯丙基醚、全氟-2-甲氧基-乙基烯丙基醚、全氟-甲氧基-甲基烯丙基醚以及 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$ 、以及它们的组合物。式 (II) 为下式的部分氟化醚单体:

[0023] $\text{CXX}=\text{CX}(\text{CYY})_b\text{O}(\text{R}_f^m\text{O})_n(\text{R}_f^r\text{O})_m\text{R}_f$ (II)

[0024] 其中X独立地选自H或F;Y为H、F、 CF_3 ; R_f^m 和 R_f^r 独立地为包含2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链氟代亚烷基基团,b为0或1,m和n独立地为选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10的整数,并且 R_f 为包含1、2、3、4、5或6个碳原子的氟代烷基基团。示例性部分氟化醚单体包括例如:

[0025] $\text{CF}_3\text{-O-CH=CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF=CFH}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CH=CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF=CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CH=CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF=CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF=CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF-CF=CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-CFH-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、以及它们的组合物。

[0026] ETFE的熔点根据乙烯和四氟乙烯的摩尔比以及是否存在另外单体而变化。在一个实施方案中,ETFE具有至少120、140、180、200、220或甚至230°C;并且至多285、280、275或甚至270°C的熔点。

[0027] 在一个实施方案中,ETFE具有至少20%、30%、40%或甚至50%的结晶度。

[0028] 在一个实施方案中,ETFE具有至少1、5、10或甚至15g/10min;并且至多100、80、70、60、40、25或甚至20g/10min的在297°C与5kg下取得的熔体流动指数(MFI)。

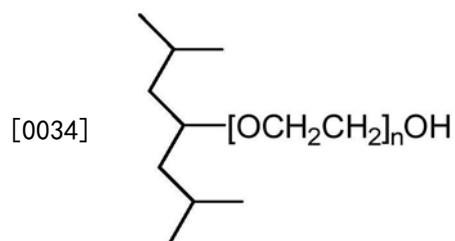
[0029] ETFE可从许多供应商购获得,包括以商品名“3M DYNEON氟化热塑性塑料ET X 6425(3M DYNEON FLUOROTHERMOPLASTICS ET X 6425)”从3M公司(3M Co.)商购获得;以商品名“TEFZEL”(例如,等级ETFE 200、ETFE 280和ETFE HT-2181)从科慕公司(Chemours)商购获得;以及以商品名“NEOFLON”(例如,等级EP-541、EP-610和EP-620)从大金工业(Daikin Industries)商购获得。

[0030] 聚合物含水分散体中的ETFE的平均粒度(平均粒径)通常在10nm至400nm的范围内,优选地在25nm和300nm之间。平均粒径通常通过动态光散射来确定,并且从而可以确定数均粒径。粒度分布可以是单峰的以及多峰的诸如双峰的。

[0031] 本公开的聚合物含水分散体还包含非离子表面活性剂。非离子表面活性剂为非氟化的并且支链的,包含醇部分和至少一个醚部分。

[0032] 在一个实施方案中,非离子支链烷氧基醇表面活性剂包含至少两个 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基团。

[0033] 在一个实施方案中,非离子支链烷氧基醇表面活性剂由式(III)表示



[0035] 其中n为6、7、8、9、10、11或12的整数。此类表面活性剂可以商品名“TERGITOL TMN-6”、“TERGITOL TMN-10”和“TERGITOL TMN-100”购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Co.,Midland,MI)。

[0036] 非离子支链烷氧基醇表面活性剂通常以相对于分散体中ETFE的总重量至少1、5、10、12、13或甚至15重量%;并且至多18、20或甚至25重量%的量存在于聚合物含水分散体中。如果存在过多的非离子支链烷氧基醇表面活性剂,那么聚合物含水分散体可能变得过于粘稠。如果存在过少的非离子支链烷氧基醇表面活性剂,那么聚合物含水分散体的稳定性可能受到损害。

[0037] 本公开的聚合物含水分散体还包含非氟化阴离子表面活性剂。这种非氟化阴离子表面活性剂可用于调节含水分散体的粘度和/或增加分散体的稳定性。

[0038] 在一个实施方案中,非氟化阴离子表面活性剂为具有酸基团的表面活性剂,该酸基团具有不大于4、优选地不大于3的 pK_a 。非氟化阴离子型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。非氟化阴离子表面活性剂除了可包括一个或多个阴离子基团之外,还可包括其它亲水性基团,诸如在氧化烯基团中具有2至4个碳原子的聚氧化烯基团诸如聚氧化乙烯基团,或诸如氨基基团的基团。然而,当表面活性剂中包含氨基基团时,分散体的pH应使得氨基不处于它们的质子化形式。典型的非氟化阴离子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,其分子中含有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(例如磺酸基、硫酸基、磷酸基、羧酸基)及其盐。阴离子烃类表面活性剂的烃部分的示例包括具有例如6至40个碳原子、优选地8至20个碳原子的饱和和不饱和脂族基团。此类脂族基团可为直链或支链的,并且可包含环状结构。烃部分也可为芳族或包含芳族基团。另外,烃基部分可包含一个或多个杂原子,如(例如)氧、氮和硫。

[0039] 用于本公开的阴离子烃类表面活性剂的具体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、脂肪(羧)酸及其盐诸如月桂酸和月桂酸的盐、以及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可以商品名“EMULSOGEN LS”(月桂基硫酸钠)和“EMULSOGEN EPA 1954”(C₁₂至C₁₄烷基硫酸钠的混合物)购自科莱恩公司(Clariant GmbH)和以商品名“TRITON X-200”(烷基磺酸钠)购自联合碳化物公司(Union Carbide)的那些。优选的是具有磺酸盐基团的阴离子烃类表面活性剂。

[0040] 其它合适的非氟化阴离子表面活性剂包括基于有机硅的表面活性剂,诸如具有侧链阴离子基团的聚二烷基硅氧烷,侧链阴离子基团诸如磷酸基团、羧酸基团和磺酸以及它们的盐。

[0041] 添加到分散体中的非氟化阴离子表面活性剂的量通常取决于ETFE的量、分散体中存在的非离子表面活性剂的实质和量以及能够存在于分散体中的氟化表面活性剂的实质和量。存在于聚合物含水分散体中的非氟化阴离子表面活性剂的量通常为相对于ETFE共聚物分散体中的ETFE的总重量,至少0.05、0.1、0.3或甚至0.5重量%;并且至多1、3或甚至5重量%。如果存在过多的非氟化阴离子表面活性剂,那么聚合物含水分散体可能变得过于粘稠。如果存在过少的非氟化阴离子表面活性剂,那么聚合物含水分散体的稳定性可能受到损害。

[0042] 当用于涂料目的时,含氟聚合物分散体通常是以比聚合的分散体(或粗分散体)浓的形式。例如,聚合的分散体具有通常10至30重量%固体的聚合物固体含量,而用于涂料的分散体包含至少40或甚至50重量%固体。

[0043] 本公开的聚合物含水分散体通常可以通过从所谓的粗分散体开始来获得,粗分散体可以使用本领域已知的技术由氟化单体的乳液聚合产生。

[0044] 在一个实施方案中,ETFE聚合在不存在氟化乳化剂时进行。表面活性剂和乳化剂为包含疏水性尾部和亲水性头部的化合物。如本文所用,乳化剂是指用于在聚合期间使混合物稳定的化合物,而表面活性剂是指在聚合之后添加的化合物。在一个实施方案中,本文所公开的表面活性剂可以在聚合期间存在。另选地,在聚合之后添加本文所公开的表面活性剂。

[0045] 非离子非氟化饱和乳化剂能够被用来进行聚合,包括聚己内酯(例如W02009/126504中所公开的)、硅氧烷(例如EP 1 462 461中所公开的)、聚乙二醇/聚丙二醇(例如

WO2008/073686、US 8,158,734或EP 2 089 462中所公开的)、环糊精(例如EP 0 890 592中所述)、碳硅烷(例如EP 2 069 407中所述)和基于糖的乳化剂诸如配糖。其它示例包括聚醚醇、基于糖的乳化剂或基于烃的乳化剂。长链单元可包含4至40个碳原子。通常,乳化剂是基于烃链的。乳化剂通常包含或由烃或(聚)氧烃链,即一次或多于一次插入有氧原子的烃链组成。通常,长链单元是烷基链或(聚)氧烷基链,即一次或多于一次插入有氧原子以提供悬链醚官能团的烃链。长链单元可以是直链、支链或环状的,但优选的是非环状的,并且包含一个或多个极性官能非离子基团。参见WO 2016/137851 (Jochum等人),该专利以引用方式并入本文。

[0046] 其它合适的非氟化乳化剂包括饱和阴离子乳化剂,诸如聚乙烯基次膦酸、聚丙烯酸和聚乙烯基磺酸烷基膦酸(例如,烷基磷酸盐阴离子烃类表面活性剂,如例如EP 2091978 (Tang)和EP 1325036 (Tang)中所述,这两个专利以引用方式并入本文)。

[0047] 阴离子乳化剂的具体实施方案包括硫酸盐或磺酸盐乳化剂,通常为烃硫酸盐或磺酸盐,其中烃部分可被一个或多个悬链氧原子取代,例如烃部分可为醚或多醚残基。烃部分通常是脂族的。烃部分可包含8至26个碳原子,优选地10至16个碳原子,或10至14个碳原子。在一个优选的实施方案中,非氟化乳化剂是磺酸盐,例如单磺酸盐或聚磺酸盐,例如二磺酸盐,优选地二级磺酸盐。

[0048] 含氧部分的其它示例包括羧酸酯(-O-C(=O)-)基团和羧酰胺(-NYX-C(=O)-)基团,其中Y和X可以是H或烷基基团,优选地甲基或乙基基团以及它们的组合。

[0049] 可商购获得的具有一个或多个含氧部分的磺基琥珀酸盐、磺酸盐或硫酸盐乳化剂的示例包括但不限于可以商品名“GENAPOL LRO”(烷基醚硫酸盐);“EMULSOGEN SF”;“AEROSOL OT 75”(二烷基磺基琥珀酸盐);“HOSTAPON SCI 65C”(烷基脂肪酸羟乙基磺酸盐)磺酸盐和“HOSTAPON CT”购自科莱恩公司(Clariant)的那些。

[0050] 当使用此类上文提及的非氟化乳化剂时,它们可能不从分散体除去。

[0051] 在一个实施方案中,ETFE在氟化乳化剂诸如本领域中已知的那些存在的情况下聚合。氟化乳化剂包括对应于以下通式的化合物:

[0052] $Y-R_f-Z-M$

[0053] 其中Y表示氢、Cl或F; R_f 表示具有4至18个碳原子并且可以插入或不插入一个或多个醚氧的直链、环状或支链全氟化或部分氟化亚烷基,Z表示酸性阴离子(例如 COO^- 或 SO_3^-),并且M表示阳离子如碱金属离子、铵离子或 H^+ 。示例性乳化剂包括:全氟化链烷酸诸如全氟辛酸和全氟辛烷磺酸。优选地,乳化剂的分子量小于1,000g/mol。

[0054] 具体示例描述于例如美国专利公开2007/0015937 (Hintzer等人)中所述的那些。示例性乳化剂包括: $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3CHFCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 以及它们的盐。

[0055] 其它乳化剂包括不为羧酸的氟化乳化剂,诸如例如亚磺酸盐或全氟脂族亚磺酸盐或磺酸盐。亚磺酸盐可具有式 R_f-SO_2M ,其中 R_f 为全氟烷基基团或全氟烷氧基基团。亚磺酸盐也可具有式 $R_f'-(SO_2M)_n$,其中 R_f' 为多价的,优选地二价的全氟基团,并且n为2-4的整

数,优选地2。优选地,全氟基团为全氟亚烷基基团。一般来讲,Rf和Rf'具有1至20个碳原子,优选地4至10个碳原子。M为化合价为1的阳离子(例如H⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺等)。此类氟化乳化剂的特定示例包括但不限于C₄F₉-SO₂Na;C₆F₁₃-SO₂Na;C₈F₁₇-SO₂Na;C₆F₁₂-(SO₂Na)₂;和C₃F₇-O-CF₂CF₂-SO₂Na。

[0056] 在一个实施方案中,氟化乳化剂的阴离子部分的分子量小于1500克/摩尔、1000克/摩尔、或甚至500克/摩尔。

[0057] 与非氟化乳化剂相反,由于改善的产物收率和/或缩短的运行时间,氟化乳化剂经常是含氟聚合物聚合所期望的。然而,因为氟化乳化剂已引起了环境问题,所以已采取措施以从含水分散体中完全消除氟化表面活性剂或至少使含水分散体中它们的量最小化。这通过不使用氟化乳化剂(如上所述)或在含氟聚合物聚合之后除去氟化乳化剂来实现,这将在下面讨论。

[0058] 进一步处理粗分散体以浓缩ETFE并任选地除去不需要的物质。

[0059] 在一个实施方案中,粗ETFE分散体可以与阳离子交换树脂接触以除去阳离子,阳离子是起始物质中的杂质和/或聚合的副产物。例如,锰离子可引起所得聚合物变色。因此,当使用基于锰或高锰的引发剂时,可在聚合后通过将所得的分散体与阳离子交换树脂接触来除去锰离子,阳离子交换树脂诸如可以商品名“LEWATIT SP 120”购自朗盛(Lanxess)的那些。此类除去含氟聚合物分散体中的阳离子是本领域中已知的。参见,例如,美国专利5463021(Beyer等人),该专利以引用方式并入本文。

[0060] 在一个实施方案中,可以将粗ETFE分散体或除去阳离子之后的ETFE分散体在将非离子表面活性剂添加到分散体中之后与阴离子交换树脂接触以除去阴离子氟化化合物诸如氟化乳化剂。此一方法详细公开于美国专利6833403(Blaedel等人)中,该专利以引用方式并入本文。

[0061] 优选地,在基本上碱性条件下进行阴离子交换程序。因此,离子交换树脂优选为OH⁻形式,但是也可以使用对应于弱酸的阴离子如氟离子或草酸根离子。离子交换树脂的具体碱度不是非常关键的。强碱性树脂是优选的,因为它们在除去低分子量氟化乳化剂方面效率较高。可以通过将ETFE共聚物分散体输送通过包含离子交换树脂的柱来进行该过程,或者另选地,可以将ETFE共聚物分散体与离子交换树脂一起搅拌然后通过过滤分离出含氟聚合物分散体。以这种方法,可以将低分子量氟化乳化剂的量减少到低于150ppm或甚至低于10ppm的水平。因此,从而可以获得基本上不含低分子量氟化乳化剂的ETFE共聚物分散体。

[0062] 通过将非离子表面活性剂添加到含氟聚合物含水分散体中,并且在低于5的ETFE共聚物含水分散体的pH值下,通过蒸馏来除去蒸汽挥发氟化乳化剂直到含氟聚合物分散体中蒸汽挥发氟化乳化剂的浓度达到期望值来从ETFE共聚物含水分散体中除去以游离酸形式的蒸汽挥发氟化乳化剂。低分子量氟化乳化剂可以用这个过程除去。

[0063] 如上所述,对于涂料溶液,期望增加分散体中含氟聚合物固体的量。为了增加含氟聚合物固体的量,可以使用本领域中已知的任何浓缩(upconcentration)技术。这些浓缩技术通常在存在非离子表面活性剂的情况下进行,添加非离子表面活性剂以使浓缩过程中的分散体稳定。适用于浓缩的方法包括超滤、热浓缩、热滲析和电滲析,如美国专利7279522(Dadallas等人,该专利以引用方式并入本文)中所公开的。在本公开中,可在浓缩过程期间

使用本文所公开的非离子支链烷氧基醇表面活性剂以使分散体稳定。

[0064] 超滤的方法包括以下步骤：(a) 将非离子表面活性剂添加到期望浓缩的分散体中，以及(b) 使分散体在半渗透超滤膜上循环以将分散体分离成氟化聚合物分散体浓缩物和含水渗透物。循环通常在每秒2至7米的输送速率下进行，并且通过泵来实现，泵保持氟化聚合物不与引起摩擦力的组分接触。超滤的方法还具有以下优点：在浓缩期间还除去一些低分子量氟化乳化剂。因此，超滤的方法可用于同时降低低分子量氟化乳化剂的水平并将分散体浓缩。

[0065] 为了增加ETFE共聚物含水分散体中的含氟聚合物固体，还可以使用热滲析。在这种方法中，将非离子表面活性剂添加到期望被浓缩的含氟聚合物分散体中，然后加热分散体以便形成上清液层，上清液层可被滲析并且通常包含水和一些非离子表面活性剂，同时另一个层将包含浓缩的分散体。这种方法例如公开于美国专利3037953 (Barnard) 和6153688 (Tashiro等人)。

[0066] 热浓缩涉及加热分散体并在减压下除去水直到获得期望的浓度。

[0067] 根据本发明，根据所用的浓缩方法，在浓缩之前或之后添加非氟化阴离子表面活性剂，并且用于控制粘度。例如，如果使用超滤，那么通常优选在浓缩之前添加非氟化阴离子表面活性剂。如果使用热浓缩方法，那么可以在浓缩之前以及浓缩之后添加非氟化阴离子表面活性剂。

[0068] 在一个实施方案中，本公开的聚合物含水分散体具有小于30mN/m的表面张力。

[0069] 本文所公开的ETFE共聚物分散体可用于涂布基材诸如含纤维基材，基材可包括纺织物和织物，在本文中称为织物。可以使用多种含纤维基材，只要ETFE共聚物分散体能够渗透或“润湿”基材即可。含纤维基材可以是针织材料、织造材料或非织造材料。此类非织造材料包括熔体纺丝材料、针缝材料、水刺材料、吹塑微纤维材料、湿法成网材料或纺粘材料。另外，可以使用包含“展纱 (spread tow)”纤维的单向含纤维基材。还可以使用包括二维和三维编织物的织造材料。

[0070] 在一个实施方案中，含纤维基材由能够承受（例如，不熔化或分解）高温的材料制成，诸如用于退火ETFE的材料。例如，高于300°C、320°C或甚至350°的温度。示例性材料包括玻璃和芳族聚酰胺。

[0071] 玻璃基材可以由玻璃样式制备，诸如E、D、S或NE或它们的混合物。芳族聚酰胺基材可以由可以商品名“VECTRAN”通过可乐丽公司 (Kurrary CO., Ltd.) 或以商品名“KEVLAR”、“NOMEX”和“TECHNORA”通过杜邦公司 (DuPont)；和以商品名“TWARON”通过荷兰安恒的帝人芳纶公司 (Teijin Aramid, Arnham, The Netherlands) 购得的芳族聚酰胺材料制备。

[0072] 除玻璃和芳族聚酰胺基材之外，其它高温基材是可用的。这些基材包括由碳纤维、氧化物纤维、非氧化物纤维制成的含纤维基材。碳纤维包括PAN和Pitch来源。氧化物纤维包括以下材料，诸如二氧化硅 (SiO₂，例如：石英纤维膜 (Quartz fiber))、氧化锆或氧化铝（诸如以商品名“3M NEXTEL 610陶瓷纤维 (3M NEXTEL 610 CERAMIC FIBER)”购自美国明尼苏达州圣保罗市的3M公司 (3M Co., St. Paul, MN) 的那些) 和共混氧化物诸如氧化铝-二氧化硅（诸如以商品名“3M NEXTEL 720陶瓷纤维”购自3M公司 (3M Co.) 的那些）、氧化铝-硼硅酸盐（诸如以商品名“3M NEXTEL 312陶瓷纤维”和“3M NEXTEL 440陶瓷纤维”购自3M公司 (3M Co.) 的那些) 和天然矿物氧化物包括玄武岩。非氧化物纤维包括碳化硅。

[0073] 在一个实施方案中,含纤维基材由具有至少4、5、6、9或甚至10微米;并且至多100、50、25或甚至20微米的直径的纤维或长丝制成。

[0074] 在一个实施方案中,含纤维基材由具有至少100并且至多6000的旦尼尔的纤维或长丝制成。在一个实施方案中,根据材料的密度、长丝计数和长丝的横截面积,含纤维基材由具有至少10000至至多30000、50000或甚至更高的旦尼尔的纤维或长丝制成。纤维或长丝可以相对于它们的直径是长的,具有大于6,000的长径比。

[0075] 在一个实施方案中,基材来源于低捻或无捻纱。在编织过程中,纱束通常被加捻,使得它们能够易于编织而束不会失去它们的整体性。一般来讲,将经纱在张力下拉动或穿梭通过装置,并且使用剑杆、喷气织机或有梭织机将纬纱插入经纱的各个行,任选地其中装置配有例如提花机(Jacquard machine)。低捻纱具有与较容易变平的纱相比直的长丝。基材可以通过从无捻或低捻纱开始制备,这些纱可以一定程度地是或不是平坦的,或者它们可以在后编织过程中变平,其中纱是机械变平的,或者纱可以由于冲击喷雾而变平。此类织造玻璃织物的示例包括由美国得克萨斯州塞金的赫氏公司(Hexcel, Seguin, TX)生产的7628、1080或106型玻璃。

[0076] 在一个实施方案中,含纤维基材的厚度为至少50、60或甚至80微米;并且至多500、300、200或甚至100微米。

[0077] 在一个实施方案中,含纤维基材具有至少10、20、40或甚至50g/m²;并且至多1000、600、400、200或甚至100g/m²的重量。

[0078] 在一些实施方案中,可在涂布ETFE分散体之前向基材施加胶粘剂、粘结剂或聚合物处理,以便增强ETFE的粘附力。

[0079] 在优选的实施方案中,使用含纤维基材例如可购自赫氏公司(Hexcel)的HEXCEL 1280或某一其它织造基材。1280型玻璃纤维织物的特征为5微米纤维直径、具有每厘米23.6×23.6根纱的构造、重量为56g/m²、厚度为0.06mm的平织E-玻璃。

[0080] 本公开的聚合物含水分散体可用于涂布基材诸如前述含纤维基材。

[0081] 在涂布之前,可以将聚合物含水分散体与其它成分诸如粘结剂、颜料和/或其它助剂混合,以制备所期望的涂料组合物以用于具体涂布应用。例如,可以将ETFE共聚物分散体与如例如W0 94/14904 (Fernand)中所公开的聚酰胺酰亚胺和聚亚苯基砜树脂组合,以提供基材上的抗粘着涂料。另外的涂料成分包括无机填料,诸如胶态二氧化硅、氧化铝和无机颜料,如例如美国专利3489595 (Brown)和4353950 (Eustathios)中所公开的。

[0082] 在一个实施方案中,在施用本公开的聚合物含水分散体之前加热含纤维基材。此类加热方法为本领域中已知的,并且可以在高于500、600、700、800或甚至900℃但低于纤维分解的温度下发生,以(a)清洁例如除去胶粘剂或表面润滑剂和/或(b)改善含纤维的基材的性质(诸如退火纤维的应力、增加刚度、增加模量等)。

[0083] 可以通过以下方式将本公开的聚合物含水分散体施加到基材:使用常见技术诸如喷射涂布、滚筒涂布、浸渍涂布或帘式涂布,使用例如浸渍涂布机、多次浸渍涂布机、吻合式涂布机、浮刀式涂布机;干燥基材以除去挥发性组分;以及烘焙基材。当烘焙温度足够高时,初级分散体颗粒熔化(或退火)并且变成粘块。

[0084] 经涂布的成品的性能在一定程度上取决于ETFE涂料渗透并且涂布含纤维基材的能力。

[0085] 在涂布聚合物含水分散体之前,可以对基材进行清洁或不进行清洁。在一个实施方案中,基材在基材和ETFE层之间基本上不含基底(或底漆)层。在一个实施方案中,基材包含胶粘剂(诸如淀粉)。在一个实施方案中,基材是焦糖化的,其中在涂布聚合物含水分散体之前烧掉胶粘剂。

[0086] 在一个实施方案中,将基材(如上所述的含纤维基材或织物)浸渍到填充有本文所公开的聚合物含水分散体的桶或其它合适的容器中,并且使它汲取含氟聚合物。然后将已浸渍的基材推到相对设置的刮刀或拖刀之间,刮刀或拖刀使ETFE共聚物表面光滑并且保持涂料的厚度至期望厚度。

[0087] 可以重复涂布基材(任选地在涂层之间干燥和/或退火)以实现充分地涂布有ETFE的基材。换句话说,当目视检查时,经涂布的基材显示没有可见的针孔。

[0088] 在一个实施方案中,与不包含本文所公开的非离子支链烷氧基醇表面活性剂的聚合物含水分散体相比,聚合物含水分散体具有改善的剪切稳定性。改善的剪切稳定性对于高速涂布或泵送分散体来说是尤其有利的。

[0089] 在一个实施方案中,与使用不同非离子表面活性剂的相同含氟聚合物含水分散体相比,本公开的含氟聚合物含水分散体具有减小的表面张力。这种性质能够有助于润湿基材。

[0090] 在涂布之后,然后将经涂布的基材在烘箱中加热以实现固化。根据经涂布的基材通过烘箱所需要的时间(停留时间),烘箱温度可以变化。烘箱温度和暴露于所述温度的时间需要足以使分散体的挥发物蒸发并且使ETFE聚合物颗粒退火以形成涂层。可以首先采用较低温度干燥涂料,其中蒸发出溶剂、水和/或其它化合物诸如表面活性剂。然后可以使用较高温度使聚合物颗粒退火并且形成涂层。通常,较高温度高于ETFE的熔点。例如,在高于200或甚至225°C的温度下。

[0091] 在一个实施方案中,经涂布的含纤维基材包含每平方米至少50、60或甚至65g ETFE共聚物;并且每平方米至多100、90、80或甚至75g ETFE共聚物。

[0092] 在一个实施方案中,本公开的经涂布的含纤维基材c的刚度大于涂布有全氟化聚合物的相同织物。

[0093] 经涂布的制品可用于多种应用,包括:建筑应用、电化学装置应用、不粘板应用和传送带。

[0094] 实施例

[0095] 除非另外指明,否则在这些实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计,并且实施例中使用的的所有试剂均得自(或可得自)普通化学品供应商,诸如(例如)密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri),或者可以通过常规方法合成。除非另有说明,否则以百万分之一(ppm)或重量百分比(重量%)报道的表面活性剂浓度是相对于含氟聚合物固体含量计算的。

[0096] 以下实施例中使用这些缩写:ppm=百万分之一;mg=毫克;g=克;sec=秒;min=分钟;h=小时;°C=摄氏度;mN=毫牛顿;mW=毫瓦;nm=纳米;µm=微米;mm=毫米;cm=厘米;m=米;mL=毫升;G=g-力;N/kg=每千克牛顿;kcps=每秒千计数;rpm=每分钟转数;重量%=重量百分比;tex=每1000米长丝的质量克数。

[0097] 材料

[0098]

ETFE 分散体	包含（按总单体重量计）72.3 重量%四氟乙烯、20.1 重量%乙烯、4.1 重量% HFP 和 3.5 重量% PPVE-3 的 ETFE 含水分散体
PTFE 分散体	可以商品名“3MTM Dyneon PTFE TF 5060GZ”从美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN, USA)商购获得的 PTFE 含水分散体
阴离子乳化剂	$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$, 如美国专利 7,671,112(Hintzer 等人)中的“化合物 11 的制备(Preparation of Compound 11)”所制备的化合物的铵盐
Tergitol TMN-6	支链仲醇乙氧基化物非离子表面活性剂, 可以商品名 TERGITOL TMN-6 购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, MI, USA)
Tergitol TMN-10	支链仲醇乙氧基化物非离子表面活性剂, 可以商品名 TERGITOL TMN10 购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)

[0099]

Genapol X080	脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂, 可以商品名 GENAPOL X080 购自美国北卡罗来纳州夏洛特的科莱恩公司(Clariant, Charlotte, NC, USA)
Triton X-100	辛基苯酚乙氧基化物非离子表面活性剂, 可以商品名 TRITON X-100 购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)
玻璃纤维织物	具有 $56\text{g}/\text{m}^2$ 的重量并且构造为 23.6×23.6 根纤维/厘米连续长丝、 $5\mu\text{m}$ 直径、为 E 玻璃的玻璃纤维织物, 可以商品名 1280 购自美国德克萨斯州塞金的赫氏公司(Hexcel, Sequin, TX, USA), 按原样使用。
2-丁氧基乙醇	购自西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)

[0100] 用于确定分散体固体含量的方法

[0101] 根据 DIN EN ISO 12086 重量分析确定 ETFE 分散体的固体含量(含氟聚合物含量)。未对非挥发性盐进行校正。

[0102] 用于确定分散体表面张力的方法

[0103] 根据 DIN EN 14370:2004 确定含氟聚合物含水分散体的表面张力。

[0104] 用于确定分散体粒度的方法

[0105] 根据DIN ISO 13321(1996)通过动态光散射进行ETFE分散体粒度确定。将购自英国伍斯特郡马尔文的马尔文仪器公司(Malvern Instruments Ltd, Malvern, Worcestershire, UK)的、配备有50mW激光器、在532nm下操作的Zeta Sizer Nano ZS用于分析。使用具有圆孔和盖帽的12mm正方形玻璃比色管(PCS 8501, 可购自马尔文仪器公司(Malvern Instruments Ltd))装载1mL样品体积。由于表面活性剂的光散射对较大颗粒例如粉尘颗粒的存在极其敏感,因此在测量之前,通过充分清洁比色皿,使污染物的存在最小化。在比色管洗涤装置中,用新鲜蒸馏的丙酮将比色管洗涤8h。还通过在实验室离心机中,将表面活性剂溶液以14,500G(142,196N/kg)离心10min,然后进行测量,将粉尘原则应用于样品。测量装置在25℃,173°反向散射模式下操作。研究工具(研究工具是由供应商提供的标准仪器的软件升级)能够获得 $t < 1^{-6}$ sec的低相关时间。为了利用样品体积的完全散射能力,在所有情况下应用以下设定:“衰减器”,11;“测量位置”,4.65mm(池中心)。在这些条件下,纯水的基线散射(参考)为约250kcps。将由10次子运行组成的每次测量重复5次。粒度表示为D₅₀值。

[0106] 用于确定分散体稳定性的方法

[0107] 为了测量分散体稳定性,将130g ETFE分散体置于250mL烧杯中。使混合器(IKA Ultra-Turrax T25digital, 可购自美国伊利诺伊州弗农希尔的科尔帕默公司(Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, USA))以高于烧杯底部7mm的高度居于烧杯中心。分散体的温度约为25℃。使混合器在8000rpm下启动,同时将20g 2-丁氧基乙醇添加到烧杯中。记录从添加2-丁氧基乙醇到分散体凝结所消逝的时间作为结果。

[0108] 用于浸渍涂布织物的一般方法

[0109] 使具有100cm的宽度的玻璃纤维织物在0.5m/min的速度下通过涂布塔。织物从退绕卷筒进入到包含ETFE分散体的浸渍槽中。在离开浸渍槽之后,刮刀控制ETFE分散体的拾取量。然后湿的涂布的织物通过具有若干温度区的烘箱:首先,温度为约70℃的干燥区;接着,温度为约200℃的烘焙区;并且最后,温度为约330℃的固化区。

[0110] 在首次通过涂布塔之后,以g/m²为单位将涂层重量确定为经涂布的织物的重量和未涂布的织物的重量之间的差值。通过光学显微镜检查经涂布的织物以确定涂层的完整性。当有必要使织物构造中的开口完全闭合时,在相同条件下完成重复通过。

[0111] 实施例1 (EX-1)

[0112] EX-1中所使用的粗ETFE分散体的固体含量为25.1%,并且粒度为约75nm。这种分散体包括水平约3600ppm的阴离子乳化剂。将这种分散体与阳离子交换树脂接触以从高锰酸盐聚合引发剂中消除锰离子,如美国专利5,463,021的实施例1中所述的。然后向所得分散体中添加Tergitol TMN6和TMN10的1:1混合物,其中基于固体聚合物,分散体中的表面活性剂的浓度为8重量%。然后将分散体与阴离子交换树脂接触以减少阴离子乳化剂的浓度。所得产物显示水平为40ppm的阴离子乳化剂。然后通过超滤将所得分散体浓缩至44.0%固体含量和6.0%Tergitol混合物。浓缩之后,添加另外的Tergitol混合物,以达到约10.2%的最终表面活性剂含量,相对于固体含量进行计算。这种分散体显示28.8mN/m的表面张力和12:32(min:sec)的稳定性。

[0113] 比较例1 (CE-1)

[0114] CE-1中所使用的粗ETFE分散体的固体含量为25.0%,并且粒度为约75nm。这种分

散体包括水平约3600ppm的阴离子乳化剂。将这种分散体与阳离子交换树脂接触以从高锰酸盐聚合引发剂中消除锰离子,如美国专利5,463,021的实施例1中所述的。然后向分散体中添加Genapol X080至乳液中的表面活性剂的浓度为11%。然后将分散体与阴离子交换树脂接触以减少阴离子乳化剂的浓度。所得产物显示水平为56ppm的阴离子乳化剂。然后通过超滤将所得分散体浓缩至43.7%固体含量和7.5%Genapol X080。浓缩之后,添加另外的Genapol X090,以达到约10.3%的最终表面活性剂含量,相对于固体含量进行计算。这种分散体显示30.9mN/m的表面张力和10:47 (min:sec)的稳定性。

[0115] 比较例2 (CE-2)

[0116] CE-2中所使用的粗ETFE分散体的固体含量为25.0%,并且粒度为75nm。这种分散体包括水平约3600ppm的阴离子乳化剂。将这种分散体与阳离子交换树脂接触以从高锰酸盐聚合引发剂中消除锰离子,如美国专利5,463,021的实施例1中所述的。然后向分散体中添加TritonX-100至乳液中的表面活性剂的浓度为11.0%。然后将分散体与阴离子交换树脂接触以减少阴离子乳化剂的浓度。所得产物显示水平为30ppm的阴离子乳化剂。然后通过超滤将所得分散体浓缩至43.3%固体含量和8.3%Triton X-100。浓缩之后,添加另外的Triton X-100,以达到约11.3%的最终表面活性剂含量,相对于固体含量进行计算。这种分散体显示32.8mN/m的表面张力。

[0117] 实施例2 (EX-2)

[0118] 对于EX-2,根据上文在用于浸渍涂布织物的一般方法中概述的过程,使用如EX-1中所述所产生的ETFE分散体涂布重量为56g/m²、23.6×23.6个纤维/厘米连续长丝的构造、5μm直径、为E玻璃的E玻璃纤维织物,它可以商品名1280购自美国德克萨斯州塞金的赫氏公司(Hexcel, Sequin, TX, USA)。四次通过涂布塔之后,观察到织物是完全密封的。观察到经涂布的织物与在CE-3中涂布的织物样品相比明显更抗弯曲。总织物重量、涂层重量(总织物重量和未涂布织物重量之间的差值)和密封观察结果汇总在以下表2中。

[0119] 表2

[0120]

通过数	总织物重量 (g/m ²)	涂层重量 (g/m ²)	织物密封
0	48	N/A	不完全
1	69	21	不完全
2	85	37	不完全
3	97	49	不完全
4	117	69	完全

[0121] N/A=不适用

[0122] 比较例3 (CE-3)

[0123] 对于CE-3,如针对EX-2所述涂布玻璃纤维织物样品,不同的是,所使用的含氟聚合物分散体为PTFE分散体。在3次通过涂布塔之后,观察到织物是完全密封的。用手同时水平地握住CE-3和EX-2的条带,并且观察每个样品的弯曲。EX-2略微弯曲但是是相对水平的,而CE-3显示自水平方向大于45度的弯曲。

[0124] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的可预知修改和更改对于本领域技术人员而言将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

如果在所写的本说明书和以引用方式并入本文的任何文档中的公开内容之间存在任何冲突或矛盾,则将以所写的本说明书为准。