

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B29C 41/04
B05D 7/22
//B29K27:18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00106409.6

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1108909C

[22] 申请日 2000.2.24 [21] 申请号 00106409.6

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 24 [33] JP [31] 46344/1999

[71] 专利权人 杜邦三井氟化物有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 T·尼施奥 T·艾达

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 滚衬方法

[57] 摘要

揭示一种滚衬方法，该方法使用单一聚合物材料，生产厚且平滑，在很宽的温度范围没有气泡的氟聚合物衬里。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1.一种滚衬方法,包括:
将具有 70—1000 μm 平均颗粒尺寸的含有可熔融加工氟聚合物的粉末,置
5 于圆筒形的被衬制品中,所述的粉末的量至少能制成 500 μm 厚的衬里,
转动所述的圆筒形制品以在被涂布的基材的表面产生 100 m/sec^2 或更大的
径向加速度,
由于这种转动产生的离心力推动所述的粉末压向被衬里制品,
同时将可熔融加工氟聚合物加热到等于或高于它的熔点温度,但不高于
10 400 $^{\circ}\text{C}$,
因此将可熔融加工氟聚合物粘结在被衬里制品的表面。
- 2.权利要求 1 的滚衬方法,其中可熔融加工氟聚合物是四氟乙烯/全氟(烷基
乙烯基醚)共聚物。
- 3.权利要求 1 的滚衬方法,其中可熔融加工氟聚合物是四氟乙烯/全氟(烷基
15 乙烯基醚)树脂粉末组合物,该组合物是通过共混相对于氟聚合物总量的少
于 4 重量%的具有至少 305 $^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度和至少 50J/g 的结晶热的聚四氟乙
烯聚合物获得的。
- 4.权利要求 1 的滚衬方法,其中温度不高于 343 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.权利要求 1 的滚衬方法,其中径向加速度是 200 m/sec^2 。
- 20 6.权利要求 1 或 2 的滚衬方法,进一步包括在被衬制品的基材表面成型一
含有填料的可熔融加工氟聚合物粉末组合物的被衬层,和然后在所述的被衬层
的表面之上覆盖没有填料的熔融加工氟聚合物衬层作为最外层。
- 7.权利要求 6 的滚衬方法,其中底涂层被首先涂布到被衬制品表面。
- 8.权利要求 6 的滚衬方法,其中最外层衬里是在等于或高于可熔融加工氟
25 聚合物的熔点温度实施的,但不高于 343 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 9.权利要求 6 的滚衬方法,进一步包括形成由四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基
醚)树脂粉末组合物构成的最外层,该组合物是通过共混相对于氟聚合物总量
少于 4 重量%具有至少 305 $^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度和至少具有 50J/g 的结晶热的聚四氟乙
烯聚合物获得的,在这种量情况下所述最外层的表面具有不大于 15 μm 的再结
30 晶平均球晶直径。

滚衬方法

5 本发明涉及可熔融加工氟聚合物的滚衬(rotolining)。

氟聚合物如四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)(PFA)、四氟乙烯/六氟丙烯(FEP)、四氟乙烯/乙烯(ETFE)等,在聚合熔点或在聚合熔点之上呈现出熔体流动。这些聚合物在此被称之为“可熔融加工”且作为优良的膜成型材料而被广泛使用,该材料生产的涂层具有最小的针孔或空洞。可熔融加工的氟聚合物区别
10 于用其它方法加工的聚四氟乙烯(PTFE),四氟乙烯的均聚物。

氟聚合物涂层用于管或容器的衬里,并提供给它们耐腐蚀性,不粘性,耐磨性和耐化学性。另外,作为由氟聚合物组成的衬里在较宽的温度范围内是有效的。传统的涂布涂层的方法,包括粉料涂覆,片材衬里,和滚塑衬里,亦即被认为是滚衬。在粉料涂覆的情况下,可以实施的最大的厚度是大约 $100\mu\text{m}$ 。如果试图使
15 涂层更厚,经常会裹入气泡。在涂层中的这些气泡构成了缺陷,这些气泡会对表面粗糙度产生影响和产生实际或潜在的细点或针孔。然而,为了获得最好的耐腐蚀性,希望获得 $500\mu\text{m}$ 或更厚的衬里厚度。因此,需要实施多次涂布以增大到所需的厚度。

片材衬里是一种可供选择的实施涂层的方法。在片材衬里中,一2—
20 3mm厚的后面具有玻璃纤维的PFA或PTFE膜,被粘合到具有粘结剂的基材上,膜的端部对接点被热合或焊接。片材衬里赋予涂层所需的厚度,但是涂层的使用温度范围受到粘结剂的限制,该粘结剂的温度使用范围通常小于氟聚合物的使用范围。

在滚衬成型方法中,粉状形式的可熔融加工聚合物被加入到被衬的制品中。
25 然后制品被加热同时围绕至少两个转动轴旋转。转动使得熔融聚合物均匀地散布在空心制品的内表面上从而导致了均匀厚度的涂层。冷却制品使得聚合物固化,并固定地衬在制品的表面。

大部分低熔融粘度树脂如聚乙烯,聚丙烯等已经被应用在滚衬中,但是为了应用氟聚合物优良的特性,该方法也已被开始应用在氟聚合物上,然而有一种趋势,由于膜的变厚在 $340-380^{\circ}\text{C}$ 时形成大量的气泡。参见,例如欧洲专利
30

申请 EP0778088A₂，该申请报道了由于应用氟聚合物在滚衬方法中气泡形成。该方法仅通过高转速克服缺点，即，高径向加速度，和仅在氟聚合物熔点之上的窄的温度范围内操作。关于在这些条件下达到的衬里的厚度没有记载。

需要一滚衬方法，该方法将氟聚合物粉末一次涂布，使形成的氟聚合物衬里的厚度至少为 500 μm 。这种衬里基本上没有如气泡或空洞的缺陷，并且它的表面是光滑的，以促进流动和防止由于材料表面的缺陷如凹下和粗糙而捕捉污垢。

一滚衬方法包括将具有 70—1000 μm 平均颗粒尺寸的含有可熔融加工氟聚合物的粉末放置在要被衬里的圆筒形制品中，所述的粉末具有足够制备至少 500 μm 厚的衬里的量，转动所述圆筒形制品使要被涂布的基材表面产生 100 m/sec^2 或更大的径向加速度，所述粉末依靠由转动产生的离心力压向要被衬里的制品，同时加热可熔融加工氟聚合物到等于或高于可熔融加工氟聚合物的熔点的温度，但不要高于 400 $^{\circ}\text{C}$ ，这样将熔融加工氟聚合物粘合到被衬里制品的表面。

本发明的一种优选的实施方式是一滚衬方法包括在被衬里的制品基体表面形成含有填料的可熔融加工氟聚合物粉末组合物的第一层，然后在所述第一层的表面覆盖没有填料的可熔融加工氟聚合物粉末的第二层。

本发明的可熔融加工氟聚合物包括四氟乙烯/全氟（烷基乙烯基醚）（PFA），四氟乙烯/六氟丙烯（FEP）和四氟乙烯/乙烯（ETFE）共聚物。在可熔融加工氟聚合物中，由于它的热稳定性和耐化学性，PFA 是优选的。PFA 优选在 372 $^{\circ}\text{C}$ 具有特性熔体粘度的范围是 $5 \cdot 10^3$ 到 $1 \cdot 10^6$ 泊（ $5 \cdot 10^2$ 到 $1 \cdot 10^5$ 帕·秒）。如果特性熔体粘度低于 $5 \cdot 10^3$ 泊（ $5 \cdot 10^2$ 帕·秒），树脂具有差的热稳定性和耐应力断裂，并使之不能成为令人满意的衬里材料。如果特性熔体粘度超过 $1 \cdot 10^6$ 泊（ $1 \cdot 10^5$ 帕·秒）将会阻滞空气气泡的排除，特别是当氟聚合物与填料一起使用时。

本发明使用的粉末的平均颗粒尺寸是 70—1000 μm ，优选的是 100—500 μm 。平均颗粒尺寸小于 70 μm 的粉末通常会在膜形成开始之前导致粉末颗粒附聚。这将产生大量的二次颗粒，该二次颗粒生产的膜具有粗糙表面。具有平均颗粒尺寸大于 1000 μm 的粉末将降低成膜性，导致表面光滑性变差。

根据本发明的用于滚衬的转动速度仅需要产生足够的推动氟聚合物粉末

压向被涂布表面的力和在氟聚合物熔融和膜被形成时防止它的移动。如实施例所示，对于衬里内径 81mm 为的管，500rpm 是适当的。这相当于大约 2m/sec 的圆周速度，或者，相当于不依赖被涂布制品的直径，径向加速度大约是 100m/sec^2 的状态。 200m/sec^2 的径向加速度是优选的。至于涂布，径向加速度没有上限限制，尽管所使用的设备的机械应力和经济因素影响了实际的极限。

有时在本发明使用的氟聚合物粉末中混合填料是可取的，这样涂层具有尽可能的与基材相接近的热收缩率。当涂布完成后制品被冷却时这将避免不同的收缩量。因此，如果填料与氟聚合物混合用于减少收缩的目的时，优选的使用耐热填料，该填料具有至少比氟聚合物低的热收缩率。玻璃纤维填料对于减少收缩率是特别有效的。

加入少量的热稳定剂如 PPS（聚苯硫醚）以防止氟聚合物在加热时的分解，可以提供具有最少量的气泡形成的好的涂层。这些添加剂可以包括混合物；如在日本专利 2550254 中建议的，使用可熔融加工氟聚合物粉状组合是优选的，在其中加入少量的热稳定剂 PPS 并均匀地混合在熔融加工氟聚合物颗粒中，和耐热填料一起。

虽然向氟聚合物中加入耐热填料是有利的，但对于腐蚀性的设备，或需要维护或需要接触衬里的材料保持高纯度，应使用没有填料的氟聚合物。有填料和没有填料在衬里表面上的有益效果可以通过下述方法获得：涂布含有填料的第一氟聚合物粉末，加热和转动以形成涂层，冷却，然后涂布第二没有填料的氟聚合物粉末，加热和转动以形成覆盖在含有填料的涂层之上的没有填料的涂层。

为了获得最佳的表面平滑度，加工时的温度不超过 343°C 和径向加速度至少是 100m/sec^2 是有益的。

另一种在涂层中获得好的表面平滑度，是通过使用至少在 305°C 具有结晶热的和结晶热至少是 50J/g 的聚四氟乙烯与可熔融加工氟聚合物粉末的共混物。这种聚四氟乙烯在挤出中的应用是已知的，如 US5473018 中所揭示的。然而本发明令人惊异的方面是使用了这种共混物，滚衬温度可以从任何等于或高于聚合物的熔点的温度，直到 400°C 选择。在优选的实施方式中，上述的与可熔融加工氟聚合物混合的聚四氟乙烯的量应少于相应氟聚合物总重量的 4 重量%，但应足以导致生产出的膜具有再结晶的平均晶球直径不大于 $15\mu\text{m}$ 。

进一步优选的是为提高与基材的粘合，在将含有熔融加工氟聚合物的粉末

组合物放置在被衬的制品上之前对基材进行底涂层处理，如在实施例中所示的。

实施例

在这些实施例中使用的氟聚合物粉末的类型，被涂布的管，衬里方法，和
5 检测涂层形成的程序描述如下。

1.可热熔融的氟聚合物

(1) 没有填料的 PFA

“PFA9738-J” (Mitsui-DuPont Fluorochemicals KK)

(2) 有填料的 PFA

10 “PFA4501-J” (Mitsui-DuPont Fluorochemicals KK),它是“PFA345-J”
与 25 重量%的玻璃纤维和 1 重量%的 PPS 混合而成的。

2.检测涂层形成程序

通过下述方法基材被衬里：

(1) 被衬里管：#60 氧化铝喷砂 3B 黑铁管（89mm 外径×81mm 内径×
15 150mm 长）

(2) 滚塑机：由 Tabata Kikai Kogyo 制造，“Rotolining mold machine”

(3) 粉末组合物重量：100—200g

3.衬里膜的评价

(a) 成膜特性和表面平滑度

20 被衬里管被允许冷却到室温并且成膜特性和表面平滑度被目测分为 3 个
等级：○是最高等级；△是第二等级，没有最高等级好；×是最低等级，可以
说是一种差的涂布。

(b) 耐气泡形成

用切割机将衬里贴合层切下和从横断面的这头到那头对空气气泡计数
25 (50mm 长)。

○：可见气泡数量：0

△：可见气泡数量：1-5

×：可见气泡数量：6 或更多

(c) 球晶尺寸

30 用光学显微镜（100 倍和 400 倍的放大率）测量，在试样的表面可以观察

到连续的 200 直径的球晶。球晶的结构通过偏振光来证实。由于球晶与相邻的球晶相抵触和它们被观测到为扭曲的多面体，因此它们的主轴的长度即作为它们的直径。对具有球晶直径不大于 $5\mu\text{m}$ 的试样，使用扫描电子显微镜（3000 倍和 5000 倍的放大率）测量球晶直径。

5 实施例 1—4

使用所述的圆筒型 3B 黑管作为要衬里的管试样。它们在使用有填料的 PFA (Mitsui-DuPont Fluorochemicals KK, “PFA4501—J” 具有平均颗粒尺寸 $300\mu\text{m}$ 的粉末)，500rpm 的转数（在基材表面的圆周速度是 2.12m/sec ，径向加速度是 111m/sec^2 ），在如表 1 所示的成型温度下经受 3 小时的滚衬。评判所获得的衬里
10 管的耐气泡形成和表面光滑度。结果总结在表 1 中。

实施例 5—7

除了转速是 700rpm 外（相当于在基材表面的圆周速度是 2.97m/sec ，径向加速度是 218m/sec^2 ），其它条件与实施例 1—4 相同。结果总结在表 1 中。

比较例 1—2

15 除了转速减少到 300rpm 外（在基材表面的圆周速度是 1.27m/sec ，径向加速度是 40m/sec^2 ），比较例 1—2 与实施例 1—2 类似。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度。结果总结在表 1 中。

比较例 3—5

20 使用含有填料平均颗粒尺寸 $50\mu\text{m}$ 的 PFA (“PFA4501—J”) 粉末，在 300, 500, 或 700rpm 的转数，在 360°C 的成型温度下，实施滚衬操作 3 小时。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度。结果总结在表 1 中。

比较例 6—8

25 使用含有填料平均颗粒尺寸 $1050\mu\text{m}$ 的 PFA (“PFA4501—J”) 粉末，在 300, 500, 或 700rpm 的转数，在 360°C 的成型温度下，实施滚衬操作 3 小时。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度。结果总结在表 1 中。

实施例 8—9

30 使用没有填料具有 $350\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸的 PFA (“PFA9738—J”) 粉末，在 500 和 700rpm 的转数，在 327°C 的成型温度下，实施滚衬操作 3 小时。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度；另外，测量实施例 8 的衬里管的平均和最大表面粗糙度，球晶尺寸，拉伸强度，伸长率，和比重。结果总

结在表 2 中。

实施例 10

除了成型温度是 360°C 外，实施例 10 以与实施例 9 相似的方式实施。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度；另外，测量平均和最大表面粗糙度，球晶尺寸。结果总结在表 2 中。注意此实施例的高的温度导致了比实施例 8 大的球晶尺寸和表面粗糙度，实施例 8 的温度低。

实施例 11

以与实施例 10 相似的方式实施，实施例 11 加入了 0.5 重量%（基于使用的 PFA9738-J 的重量）的 Zonyl® TLP-10F-1（一种具有结晶温度至少是 305 °C 和至少 50J/g 的结晶热的聚四氟乙烯聚合物；一种 Mitsui-DuPont Fluorochemicals KK, Japan 的产品）。结果总结在表 2 中。注意加入的 Teflon® TLP-10F-1 在球晶尺寸和表面粗糙度产生的有益效果。

比较例 9-11

使用没有填料的 PFA “PFA9738-J” 粉末其具有 350μm 的平均颗粒尺寸，如表 2 所示的成型温度，在 300rpm（在基材表面的圆周速度是 1.27m/sec，径向加速度是 40m/sec²）的转数下，实施滚衬操作 3 小时。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度和测量比较例 9 的衬里管的平均表面粗糙度，球晶尺寸，拉伸强度，伸长率，和比重。结果总结在表 2 中。注意表面粗糙度和球晶尺寸大于实施例 8 的，实施例 8 的径向加速度大。

比较例 12-13

使用没有填料的 PFA（“PFA9738-J”）粉末，其具有 50μm 或 1050μm 的平均颗粒尺寸，在 500rpm 的转数，327°C 的成型温度下，实施滚衬。评判所获得的衬里管的耐气泡形成和表面光滑度。结果总结在表 2 中。

实施例 12

没有填料的 PFA 粉末用于衬在经底漆处理过的管的有填料的 PFA 涂布层的上表面。在这个实施例中的步骤是：

（1）底涂层处理

底漆“850-314”（DuPont Company）被涂布在单管的内表面达 7-10μm 厚，然后在 400°C 加热 1 小时。

(2) 有填料的 PFA 衬里

使用 200g 平均颗粒尺寸 300 μm 的有填料的 PFA (“PFA4501-J”) 在 700rpm 和成型温度 360 $^{\circ}\text{C}$ 实施滚衬 5 小时，然后使产品冷却。测量表面特性并将结果总结在表 3 中。

5 (3) 没有填料的 PFA 的衬里

使用 100g 平均颗粒尺寸 350 μm 的没有填料的 PFA (“PFA9738-J”) 粉末对由步骤 (2) 来的管实施滚衬。在 700rpm 和成型温度 327 $^{\circ}\text{C}$ 实施 3 小时滚衬，这样产生了结合在一起包括底漆处理层的 3 层衬里。测量表面的物理特性并总结在表 3 中。

10 测试 3 层衬里膜的耐久性和结果报告如下。

测试机器: Besthel ATT-2R 热冲击测试机

测试条件: 将试样暴露在一 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 2 小时，然后加热到 260 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 小时；总共重复 30 次。

结果: 衬里膜没有剥离。

表 1
使用有填料的 PFA 粉末的衬里

实施例	平均颗粒尺寸 μm	转数 s 每分钟 rpm	圆周速度 m/sec	径向加速度 m/sec ²	成型温度 °C	成型时间 hr	耐气泡形成	表面粗糙度
1	300	500	2.12	111	327	3	○	○
2	300	500	2.12	111	360	3	○	○
3	300	500	2.12	111	380	3	△	○
4	300	500	2.12	111	400	3	△	○
5	300	700	2.97	218	327	3	○	○
6	300	700	2.97	218	360	3	○	○
7	300	700	2.97	218	400	3	△	○
比较例 1	300	300	1.27	40	327	3	×	×
比较例 2	300	300	1.27	40	360	3	×	×
比较例 3	50	300	1.27	40	360	3	×	×
比较例 4	50	500	2.12	111	360	3	△	×
比较例 5	50	700	2.97	218	360	3	△	×
比较例 6	1050	300	1.27	40	360	3	×	×
比较例 7	1050	500	2.12	111	360	3	△	×
比较例 8	1050	700	2.97	218	360	3	△	×

表 2
没有填料的 PFA 粉末衬里

实施例	颗粒尺寸 μm	Rpm	圆周速度 m/sec	径向加速 度 m/sec^2	成型温度 $^{\circ}\text{C}$	成型时间 hr	耐气泡形 成	表面平滑 度	表面粗糙度 μm		球晶尺寸 μm	拉伸强度 kg/cm^2	伸长率	比重
									平均	最大				
8	350	500	2.12	111	327	3	○	○	0.09	0.58	1.4	313	423	2.166
9	350	700	2.97	218	327	3	○	○						
比较例 9	350	300	1.27	40	327	3	△	×	0.41	2.5	7.8	288	409	2.162
10	350	700	2.97	218	360	3	△	○	0.15	0.82	31			
11	350	700	2.97	218	360	3	△	○	0.06	0.42	2.5			
比较例 10	350	300	1.27	40	330	3	○	×						
比较例 11	350	300	1.27	40	360	3	△	×						
比较例 12	50	500	2.12	111	327	3	○	×						
比较例 13	1050	500	2.12	111	327	3	○	×						

$1\text{kg}/\text{cm}^2=9.81 \cdot 10^4\text{Pa}$

表 3
双层衬里

实施例	填料	平均颗粒尺寸 μm	Rpm	圆周速度 m/sec	径向加速度 m/sec^2	成型温度 $^{\circ}\text{C}$	成型时间 hr	耐气泡形成	表面平滑度
12	无	300	700	2.97	218	360	5	○	○
	有	350	700	2.97	218	327	3	○	○