[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F214/26
C09D 5/26

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95104216.5

[45]授权公告日 2002 年 8 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1089770C

[22]申请日 1995.4.13
[21]申请号 95104216.5
[30]优先权
[32]1994.4.14 [33]DE [31]P4412789.8
[73]专利权人 迪尼昂有限公司
地址 德国伯格克辰
[72]发明人 L·迈耶 B·海尔希
P·斯坦帕里奇
审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种共聚物,由其涂覆的基材和涂覆方法

[57]摘要

共聚物,含有 45－55%(摩尔)四氟乙烯结物单元、10－20%(摩 尔)六氟丙烯结构单元和 25－40%(摩尔)乙烯结构单元,其熔点为 约 140 至约 170℃,它们可由熔体加工。它们适用作热敏材料的涂 料。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

01.02.28

权　利　要　求　书

1.一种共聚物，它含有45－55%（摩尔）四氟乙烯结构单元、10－20%（摩尔）六氟丙烯结构单元和25－40%（摩尔）乙烯结构单元，其熔点为140至　170℃.

2.根据权利要求1的共聚物，其中含有48－55%（摩尔）四氟乙烯结构单元、11－18%（摩尔）六氟丙烯结构单元和27－39%（摩尔）乙烯结构单元.

3.根据权利要求2的共聚物，其中含有29－38%（摩尔）乙烯结构单元.

4.一种用权利要求1所要求的共聚物涂覆的基材.

5.根据权利要求4的基材，它是用权利要求2所要求的共聚物涂覆的.

6.根据权利要求4的基材，它是用权利要求3所要求的共聚物涂覆的.

7.一种涂覆热敏基材的方法，该法包括让所述的基材与权利要求1的共聚物熔体接触.

8.根据权利要求7的方法，该法包括让基材与权利要求2的共聚物熔体接触.

9.根据权利要求7的方法，该法包括让基材与权利要求3的共聚物熔体接触.

01·02·28

说　明　书

一种共聚物，由其涂覆的基材和涂覆方法

本发明涉及含有45—55%(摩尔)四氟乙烯(*TFE*)结构单元、10—20%(摩尔)六氟丙烯(*HFP*)结构单元和25—40%(摩尔)乙烯(*ET*)结构单元的共聚物，其熔点为约140至约170℃。不排除还含有少量能与特定单体相容的其他共聚单体。

优选的共聚物含有48—55%(摩尔)*TFE*、11—18%(摩尔)*HFP*和27—39%(摩尔)、特别是29—38%(摩尔)*ET*。

按重量计，本发明的共聚物含有约53—69% *TFE*、约18—36% *HFP*和约7—15%*ET*。

本发明的聚合物其特点是有相当低的熔点。所以，它们适合于与不能经受相对高温的基材如纤维材料或热敏塑料一起加工。

TFE、*HFP*和*ET*的三元共聚物已知很长一段时间了：*US*—*A*—3817951公开了含有40—60%*ET*、20—30% *TFE*和10—30% *HFP*(摩尔百分数)的三元共聚物。明确地提到这样一个事实：这些三元共聚物的有利性质只有在很窄的所说比例范围内才能得到。实施例中提到的三元共聚物含有46或50%(摩尔)*ET*，因此对应于

低的*TFE*含量。*US—A—*4338237涉及一种包括*TFE*、*HFP*和*ET*的三元共聚物在内的共聚物的稳定胶体水分散液的制备方法。*TFE*的含量为30—60%(摩尔)、*HFP*的含量为0—15%(摩尔)和*ET*的含量为40—60%(摩尔)。在实施例中提到的这些单体的三元共聚物含有4.5或4.7%(摩尔)*HFP*和对应含有46.5或46.8%(摩尔*ET*。浓缩的分散液适用于浸渍或涂覆纤维材料和各种表面，而凝结的分散液可加工成熔体颗粒。然后共聚物可以这一形式由熔体加工。

*EP—B—*92675公开了光学纤维用外层复盖料，使用的共聚物含有30—60%(摩尔)乙烯、20—69%(摩尔)*TFE*或一氟三氟乙烯和1—30%(摩尔)其他烯烃，可为*HFP*。实施例1涉及含有55%(摩尔)*ET*、25%(摩尔)*TFE*和20%(摩尔)*HFP*的三元共聚物；对比例3涉及含有70%(摩尔)*ET*、23%(摩尔)*TFE*和7%(摩尔)*HFP*的三元共聚物。

本发明的共聚物可按本身已知的方法制备，如上述专利所描述的。共聚优选在含水介质中进行，如果希望用低分子量烃类作为链转移剂和氧化还原体系作为引发剂的话。

本发明的共聚物有良好的耐磨蚀介质性。与其相对低的熔点相关的是，这些共聚物因此适用于不能经受高温的、有一定形状的制品的涂覆和衬里。为此，共聚物例如可首先加工成薄膜，然后将它结合到基材上，如果需要的话可借助于适当的粘合剂。

用以下的实施例来说明本发明。除非另加说明，百分数都按重

量计。

实施例 1

将 120 升去离子水加到总体积为 195 升内部上釉的聚合反应器中，然后将 500 克全氟辛酸铵(1667 克 30% 浓度的水溶液，3M 公司的商品)、242 克草酸二铵单水合物和 69 克草酸单水合物溶于其中。聚合反应器装有叶轮搅拌器。密闭反应器以后，首先用氮气清洗 5 次，随后再用 1 巴压力的 *TFE* 清洗一次。

卸压并加热到 43℃ 以后，在中等搅拌下将 10 克正戊烷和 9 公斤 *HFP* 通过管线泵入。然后将搅拌速度提高到 210 转/分，并将 2.05 公斤 *TFE* 和 133 克 *ET* 气相送入反应器，使总压达到 17 巴。

然后通过泵入 5 克高锰酸钾于 250 毫升水中的溶液来引发聚合反应，并通过每小时连续泵入 14 克高锰酸钾于 0.7 升水中的溶液来维持聚合反应。通过连续泵入 *TFE*：*ET*：*HFP* 摩尔比为 2.3：1.7：1 的混合物，自动使单体的总压维持在 17 巴。

在共聚物的固体含量(按所用的含水反应介质计)约为 21%时停止反应。

然后借助高速搅拌器使分散液凝结。从母液中分离出沉淀的共聚物固体，用水洗涤数次，在 110℃ 下，氮气气氛中干燥 15 小时，随后使熔体造粒。

聚合物的组成以及其他特性数据汇总于下表。

实施例2—5

实施例2—5用类似实施例1的方法进行。下表列出共聚单体的计量以及聚合物的性质。

表

实施例			1	2	3	4	5
聚合温度（℃）			43.0	41.0	45.0	49.0	42.0
TFE:	总量	（公斤）	20.35	15.68	15.33	13.40	20.40
	开始加入量	（公斤）	2.05	2.18	1.83	1.27	2.10
	随后加入量	（公斤）	18.30	13.50	13.50	12.13	18.30
HFP:	总量	（公斤）	20.88	16.33	18.20	19.07	20.88
	开始加入量	（公斤）	9.00	8.61	9.50	10.50	9.00
	随后加入量	（公斤）	11.88	7.72	8.70	8.57	11.88
ET:	总量	（公斤）	3.82	2.85	2.24	1.84	3.79
	开始加入量	（公斤）	0.13	0.149	0.087	0.070	0.133
	随后加入量	（公斤）	3.69	2.70	2.16	1.77	3.66
正戊烷（克）			10.00	15.00	---	---	20.00
$KMnO_4$（克）			66.00	50.00	51.00	75.00	66.00
聚合时间 （小时）			5.00	3.30	2.80	4.20	5.00
聚合物固体含量（%）			20.50	15.10	15.30	15.40	20.10
MFI5公斤／297℃（克／10分钟）			7	21	0.6	17.8	57.0
示差扫描量热法熔点（℃）			155	169	152	140	159
氟含量（%）			65.9	65.9	68.2	68.8	65.9
产品组成: (NMR)		TFE %（摩尔）	48.73	50.57	54.05	52.49	49.44
		HFP %（摩尔）	13.51	11.94	14.80	17.87	12.91
		ET %（摩尔）	37.76	37.49	31.15	29.64	37.66

MFI: 297℃下的熔体流动指数，5公斤加入量，按DIN735/ASTM D 3159 法测定。