

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808720.0

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1302917C

[22] 申请日 2003.3.31 [21] 申请号 03808720.0

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 18 [33] US [31] 10/126,126

[86] 国际申请 PCT/US2003/009964 2003. 3. 31

[87] 国际公布 WO2003/089232 英 2003. 10. 30

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 18

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 福士达夫 景乃勇 A. 莫尔纳

[56] 参考文献

EP 0962311A 1999. 12. 8

US 5232088A 1994. 6. 14

WO 0216111A 2002. 2. 28

CN 1054431A 1991. 9. 11

EP0132583A2 1985. 2. 13

审查员 陈秀娟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

氟聚合物制品

[57] 摘要

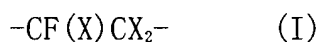
本发明提供了一种制品，该制品包括第一层和第二层，第二层粘结到第一层上，第一层包含第一部分氟化的基本上为固体的热塑性聚合物，第二层包含第二部分氟化的基本上为固体的热塑性聚合物，其特征在于，第一聚合物和第二聚合物具有不同组成。 本发明还提供了多层制品及其制备方法。

1. 一种制品，其包括：

包含基本上为固体的部分氟化的热塑性第一聚合物的第一层；

包含基本上为固体的部分氟化的热塑性第二聚合物构成的第二层，第二层粘结到第一层上；

所述第一聚合物和第二聚合物基本由共聚的单体单元组成，所述共聚的单体单元选自四氟乙烯；六氟丙烯；偏二氟乙烯；氟乙烯；全氟烷氧基乙烯基醚；全氟烷基乙烯基醚；非氟化的烯烃；来自含氢单体的单元，该含氢单体单元包括亚甲基氢原子并且其 pH 小于或等于偏二氟乙烯的 pH；下式(I)的单体单元：



其中，X 各自为氢原子、卤原子、任选氟化的 C_{1-8} 烷基及其组合；

所述第一聚合物和第二聚合物具有不同组成；并且

所述第一聚合物和第二聚合物之间的界面不包括粘合促进剂。

2. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，所述制品还包括在所述第一层和所述第二层之间的粘结界面，该界面基本上由具有所述第一层的组成的第一材料和具有所述第二层的组成的第二材料组成。

3. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和第二层的界面粘合性水平为至少 1 牛顿/厘米。

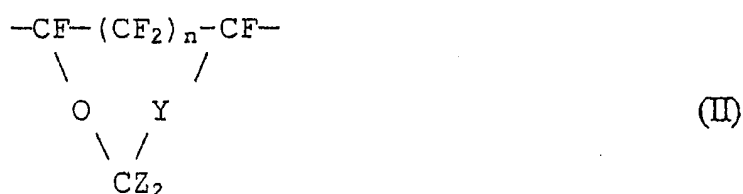
4. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含化学式 I 的共聚单元：



式中，每个 x 各自是氢、卤原子或者可氟化的 C_1-C_8 烷基。

5. 如权利要求 4 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含至少 70 重量%的化学式 I 的共聚单元。

6. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物还含有氟化聚合物，该氟化聚合物包含化学式 II 的共聚单元：



式中，每个 Y 各自是一根键、氧或 CF_2 ；每个 Z 各自是 F 或 R_f ，每个 R_f 各自是 C_1 — C_{10} 氟烷基；n 为 0-3。

7. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含具有来自四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟烷氧基乙烯基醚、全氟烷基乙烯基醚以及它们的组合的共聚单元的聚合物。

8. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含具有来自 pH 值小于或等于偏二氟乙烯的 pH 值的含氢单体的共聚单元的聚合物。

9. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含具有来自四氟乙烯和非氟化烯烃、任选的六氟丙烯、和任选的全氟乙烯基醚的共聚单元的聚合物。

10. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含具有来自四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯以及任选的全氟烷基或烷氧基乙烯基醚的共聚单元的聚合物。

11. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含具有来自四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯以及任选的全氟乙烯基醚的共聚单元的聚合物。

12. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，第一层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物中来自偏二氟乙烯的共聚单元小于约 30 重量%，第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物中来自偏二氟乙烯的共聚单元高达 100 重量%。

13. 如权利要求 1 所述的制品，其特征在于，所述制品还含有第三层，该第三层包含一种聚合物，第三层粘结到第一层或第二层上。

14. 如权利要求 13 所述的制品，其特征在于，所述制品还含有第四层，该第四层包含聚合物，第四层粘结到第二层反面上的第一层或者粘结到第三层上。

15. 一种燃料软管，包含上述权利要求中任一项所述的制品，并且任选地其中一层还含有导电材料。

16. 如权利要求 15 所述的燃料软管，其特征在于，所述软管还含有外层，该外层任选地含有非氟化聚合物，任选地还含有增强材料作为单独层或包括在层内。

17. 如权利要求 16 所述的燃料软管，其特征在于，第一层粘结到该外层上，第一层还包括：

a) 包含粘结到第二层上的部分氟化聚合物的中间层;

b) 粘结到中间层上的内层, 该内层任选地含有部分氟化弹性体并任选地含有导电材料。

18. 如权利要求 16 所述的燃料软管, 其特征在于, 该外层含有选自下列的一种材料, 该材料选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈-丁二烯、丁二烯橡胶、氯化及氯-磺化聚乙烯、氯丁二烯、EPM、EPDM、PE-EPDM、PP-EPDM、EVOH、表氯醇、异丁烯-异戊二烯、异戊二烯、聚硫化物、硅氧烷、NBR/PVC、苯乙烯-丁二烯和乙烯-醋酸乙烯酯以及它们的组合。

19. 一种制备多层制品的方法, 该方法包括:

a) 提供第一层, 第一层包含如权利要求 1-14 中任一项所述的基本上为固体的部分氟化的聚合物;

b) 提供第二层, 第二层包含如权利要求 1-14 中任一项所述的基本上为固体的部分氟化的聚合物, 第二层与第一层的表面接触;

c) 将至少一层加热到超过其软化点或者熔点的温度长达足以使层粘结的时间;

d) 任选地将所述第一层压到所述第二层上;

其特征在于, 在所述第一层和所述第二层之间的粘结界面基本上由具有所述第一层的组成的第一材料和具有所述第二层的组成的第二材料组成。

20. 一种制备多层制品的方法, 该方法包括:

a) 挤出第一层, 第一层包含如权利要求 1-14 中任一项所述的基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物;

b) 在第一层的表面挤出第二层, 第二层包含如权利要求 1-14 中任一项所述的基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物;

其特征在于, 在所述第一层和所述第二层之间的粘结界面基本上由具有所述第一层的组成的第一材料和具有所述第二层的组成的第二材料组成,

当至少一层温度在其熔点或软化点之上时, 将所述第一层和所述第二层粘结; 并且任选地采用共挤出进行挤出步骤。

21. 如权利要求 20 所述的方法, 该方法还包括在第二层的暴露表面上挤出一外层。

22. 如权利要求 20 所述的方法, 其特征在于, 将所述第一层挤出成管状, 将

所述第二层挤出成包围所述第一层的管状。

23. 如权利要求 20 所述的方法，该方法还包括在第二层的暴露表面上挤出一外层。

24. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于，层还含有导电材料。

氟聚合物制品

技术领域

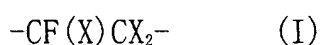
本发明涉及用于多层片材、输送燃料或化学品的软管等的氟聚合物-氟聚合物组件。

背景

氟聚合物由于具有耐化学性及低燃料渗透性等性质而得到应用。EP-A-0 962 311 中揭示一种橡胶层叠物，其中，通过硫化将第一橡胶层粘合到包含一橡胶组合物的第二橡胶层上，该橡胶组合物包括氟橡胶。US-A-5, 3320, 888 揭示氟弹性体、非弹性体氟聚合物和非氟化的弹性体的一种层叠物。WO 02/16111 中揭示一种多层制品，包括氟塑料层和弹性体层。汽车应用，例如燃料软管应用要求燃料渗透越来越少，从而将蒸发排放物降至最低并满足更高的环境标准。这些应用需要氟聚合物。氟聚合物薄层经常与其他材料组合使用，从而为复合体提供弹性、强度、耐久性以及其他所需性能。然而，已知氟聚合物很难粘结。使用了各种方法来提高氟聚合物和非氟聚合物之间以及两种氟聚合物如 THV 及 FKM 之间的粘合性。这些方法包括采用两种聚合物的共混物、采用粘结层以及采用粘合剂处理层的一个或两个表面，两种聚合物的共混物包括聚酰胺与 THV 的共混物、聚酰胺与带有极性官能团的接枝氟聚合物混合。

概述

简言之，本发明提供了一种制品，该制品包括第一层和第二层，第二层粘结到第一层上，第一层包含第一基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物，第二层包含第二基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物固体，其中，所述第一聚合物和第二聚合物基本由共聚的单体单元组成，所述共聚的单体单元选自四氟乙烯；六氟丙烯；偏二氟乙烯；氟乙烯；全氟烷氧基乙烯基醚；全氟烷基乙烯基醚；非氟化的烯烃；来自含氢单体的单元，该含氢单体单元包括亚甲基氢原子并且其 pH 小于或等于偏二氟乙烯的 pH；下式(I)的单体单元：



其中，X 各自为氢原子、卤原子、任选氟化的 C₁₋₈ 烷基及其组合；

第一聚合物和第二聚合物具有不同的组成；并且

所述第一聚合物和第二聚合物之间的界面不包括粘合促进剂。

本发明还提供了制备多层制品的方法，该方法包括提供包含部分氟化聚合物的第一层，提供包含与第一层的表面接触的部分氟化聚合物的第二层，将至少一层加热到超过其软化点温度或熔点的温度长达足以使层的时间粘结，并任选地将第一层压到第二层上，其中，在所述第一层和所述第二层之间的粘结界面基本上由具有所述第一层的组成的第一材料和具有所述第二层的组成的第二材料组成。

另一方面，本发明提供了制备多层制品的方法，该方法包括挤出包含部分氟化的热塑性聚合物的第一层，在第一层表面挤出包含部分氟化的热塑性聚合物的

第二层，其中，在所述第一层和所述第二层之间的粘结界面基本上由具有所述第一层的组成的第一材料和具有所述第二层的组成的第二材料组成，并且当至少一层的温度高于其熔点或软化点时，将所述第一层与所述第二层粘结。

本文件中，“氟化热塑性”是指具有明显的熔点，这与无定形材料如通常没有这种熔点的氟化弹性体不同；“部分氟化”是指连接到碳原子上的至少四分之一的氢原子被氟原子取代；“基本为固体”是指如一般泡沫结构体那样含有体积小于30%的封闭空穴或气体。

本发明的优点是不采用表面处理、粘合剂、粘结层、聚合物接枝、共混等方法达到足够粘结强度，而提供多层氟聚合物制品，该制品含有已知很难粘结的两个氟聚合物层，如片材、管材、软管以及其他形状的制品。

本发明的其他特征及优点将通过下列对本发明的详细说明及权利要求书来看出。上述对本发明原理的概述不是用来描述每个说明性实例或者本发明的每一实施。下列详细说明更具体地例举采用这里说明的原理的某些优选的实例。

详细说明

本发明提供了多层复合结构体，该结构体包含一层氟聚合物，例如四氟乙烯-乙烯(ETFE)、四氟乙烯-六氟丙烯-乙烯(HTE)，或者是来自四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)以及偏二氟乙烯(VDF)的共聚物，例如从 Dyneon LLC, Oakdale MN 获得的 THV 系列，以及另一层氟热塑性例如具有比第一层中使用的氟聚合物低的熔点的 THV。这类较低熔点氟热塑性塑料与其他氟热塑性塑料例如 ETFE, HTE 或者具有更高熔点的 THV 之间的层间粘合性是良好至优良。这种结构体能有利地用来粘结到烃聚合物覆盖材料上制备各种有用的制品，包括例如薄膜、片材、燃料软管以及加油管口、管材等。因此，本发明能使多层制品结构体含有已知很难粘结的氟聚合物层。另外，本发明能与任何已知的粘合剂层、粘结层或者其他粘结体系组合使用。

一方面，本发明提供了一种制品，该制品包括第一层和第二层，第二层粘结到第一层上，第一层包含第一基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物，第二层包含第二基本上为固体的部分氟化的热塑性聚合物，其中，第一聚合物和第二聚合物具有不同的组成。

本发明的制品中第一层和第二层基本上是固体，如泡沫结构体那样，层中小于30%的体积由封闭空穴或气体组成。其他实例中，层中小于20%、小于10%

或者甚至 0% 的体积包含封闭空穴或气体。

本发明可以使用任何已知的部分氟化热塑性聚合物。例如，这些聚合物包括 TFE、HFP、VDF、全氟烷基或者烷氧基乙烯基醚 (PAVE 或 PAOVE) 以及非氟化烯烃的共聚单元的各种组合。这类材料包括 ETFE, HTE, 聚偏二氟乙烯 (PVDF), TFE/P, 聚乙烯-三氟氯乙烯 (ECTFE) 以及本技术领域称为 THV 材料的 TFE/HFP/VDF 共聚物。

在第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物包含化学式 I: $-\text{CF}(\text{X})-\text{CX}_2-$ 的共聚单元，式中每个 X 各自是氢、卤原子或者 C_1-C_8 烷基，烷基可以是直链或支链，并可以是氟化的。这些包括均聚物以及具有两个或多个化学式 I 的不同共聚单元的共聚物。

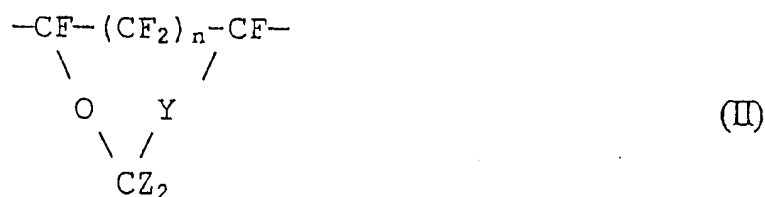
一个实例中，至少一个氟聚合物含有至少 35 重量% 的化学式 I 的共聚单元。另一个实例中，至少一个氟聚合物含有至少 70 重量% 的化学式 I 的共聚单元。另一个实例中，至少一个氟聚合物含有至少 80 重量% 的化学式 I 的共聚单元。氟聚合物还可以包括各种组合的来自其他单体的共聚单元。

一方面，至少一层包含 pH 值小于等于偏二氟乙烯的 pH 值的含氢单体的共聚单元。

已知 VDF, HFP 以及 TFE 的部分氟化聚合物在相转移催化剂的存在下，很容易用碱脱氟化氢。认为发生这种情况是因为 VDF 的亚甲基被氟碳(由共聚偏二氟乙烯单体得到)包围，氟碳是吸电子基团。结果，亚甲基单元的氢变得更具酸性，更易于受碱进攻而进行脱氟化氢。新形成的碳-碳双键能键合到具有亲核官能团的有机及无机基材上。在这一方面，能用于本发明的聚合物的类似于 VDF 的单体包括 $\text{CFH}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CH}_2=\text{CHR}_f$, 全氟芳基乙烯基醚, $\text{CF}_2=\text{CHR}_f$, 其中, R_f 是 C_1-C_{10} 全氟烷基。合适的部分氟化单体的具体例子包括氟乙烯及 VDF。

一方面，第一层及第二层中具有较低 pH 值的层可以粘结到烃基材及无机基材上，与具有较高 pH 值的层相比粘合性有所提高。

部分氟化的聚合物还可包含下列化学式 II 的共聚单元：



式中，每个 Y 各自是一根键、氧或者 CF_2 ；每个 Z 各自是 F 或 R_f ，每个 R_f 各自是

C₁-C₁₀ 氟烷基，烷基可以是直链或支链；n 是 0-3。本实例中，本发明的氟聚合物中还存在额外的部分氟化共聚单元。

部分氟化聚合物还可含有化学式 III 全氟乙烯基醚的共聚单元：



式中，每个 R_f 各自是直链或支链 C₁-C₆ 全氟烷基；a 是 0 或从 1 到 20 的整数。这些全氟烷氧基乙烯基醚和全氟烷基乙烯基醚与额外的部分氟化共聚单元一起用于本发明的氟聚合物中。

合适的全氟单体的具体例子包括六氟丙烯 (HFP)，3-氯五氟丙烯以及全氟乙烯基醚例如 CF₂=CFOCF₃，CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃，CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃，CF₂=CFOCF₂CF₂CF₃，CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ 以及 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃。

本发明的另一方面，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物具有来自四氟乙烯和非氟化烯烃如乙烯和/或丙烯，和任选的六氟丙烯、任选的全氟乙烯基醚例如全氟烷基乙烯基醚 (PAVE) 或全氟烷氧基乙烯基醚 (PAOVE) 的共聚单元。本发明的另一方面，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物具有来自四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯，和任选的 PAVE 或 PAVE 的共聚单元。本发明的另一方面，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物具有来自四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯，和任选的全氟烷基或烷氧基乙烯基醚的共聚单元。本发明的另一方面，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物的共聚单元基本上由四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯以及任选的全氟乙烯基醚组成。

本发明的另一方面，第一层和/或第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物含有约小于 30 重量%的 VDF，优选含有约 10-25 重量%的来自 VDF 的共聚单元，其中第二层中的部分氟化聚合物含有一种聚合物，该聚合物含有高达 100 重量%的来自 VDF 的共聚单元，例如 PVDF 均聚物或含 VDF 的聚合物，该聚合物中来自偏二氟乙烯的共聚单元含量在 25-60 重量%之间。这类聚合物包括具有 C₁-C₅ 非氟化烯烃的共聚单元及上述说明的氟化和/或全氟化共聚单元的聚合物和如 ETFE，THE，TFE/P 的聚合物以及它们的组合。

本发明的各种多层制品包括第三层和/或第四层，该另外的层含有的聚合物选自部分氟化聚合物（如上述说明的聚合物）、非氟化聚合物以及它们的组合。这

种第三层及第四层可以相互粘结，或者粘结到本发明的芯两层制品的反面。一些实例中，可以使用五层或者更多层。

非氟化聚合物包括聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚脲、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈-丁二烯、丁二烯橡胶、氯化及氯-磺化聚乙烯、氯丁二烯、EPM、EPDM、PE-EPDM、PP-EPDM、EVOH、表氯醇、异丁烯-异戊二烯、异戊二烯、聚硫化物、硅氧烷、NBR/PVC、苯乙烯-丁二烯及乙烯-基醋酸乙烯酯以及它们的组合。粘结层、粘合剂、表面处理剂、脱氟化氢剂等本技术领域已知的能提高粘合性的物质都能用来帮助将这类非氟化聚合物粘结到本发明的多层制品上。

增强材料也可以用于本发明。这类材料可以任选地用作单独层或者包括在本发明的多层制品的层内。这些材料包括金属丝或玻璃纤维编织物。

本发明的多层制品中的层可包括已知的助剂如抗氧化剂、导电材料、炭黑、石墨、填料、润滑剂、颜料、增塑剂、加工助剂、稳定剂及包含这些材料的组合等。在一些涉及基本上由本发明制品的第一层及第二层组合物构成的粘结界面的实例中，这些助剂实际上不改善这两层之间的粘结性能。

本发明的制品还可以在所述第一层和所述第二层之间包括粘结界面。该粘结界面基本上由具有所述第一层组成的第一材料以及具有所述第二层组成的第二材料组成。也就是说，该实例排除了蚀刻、电晕放电、增粘剂或者其他添加一种或多种化学物质或除去一个或多个氟或其他原子或者以其它方式改变任意一层组成的表面处理。类似地，本发明中本实例制品的第一层及第二层不包括各种其他已知能促进氟聚合物与另一种材料如粘结层和/或粘合剂之间粘合性的成分，或者附加到一层或者两层材料上的反应性基团。

本发明的制品在第一层与第二层之间的层间粘合性至少约为 1 牛顿/厘米 (N/cm)，优选至少为 2 N/cm，至少约 5 N/cm 则更佳。本发明的一些实例中，层间粘合性大于约 15 N/cm，或者甚至超过约 30 或 40 N/cm。层间粘结性是根据下面说明的 ASTM D1876 剥离测试测量的。

另一方面，本发明提供了含有上述说明的多层制品的燃料软管。另外，可以在第一层或第二层上粘结一外层。同样，可以在第二层上粘结含有部分氟化聚合物的中间层，任选地可将这种中间层粘结到中间层上。内层可以含有部分氟化的弹性体。

制备具有本发明的多层氟聚合物结构特征的多层制品的一种方法包括提供包

含上述说明的氟聚合物的第一层，提供粘结到第一层上的第二层，第二层含有上述说明的氟聚合物，加热至少一层以及层间的界面，使温度高于至少一层的软化点或熔点。通常，本发明的共混物中所有组分中的最高熔点或软化点限定了制备多层制品的优选最低温度。例如，当层中使用氟热塑性塑料时，优选将该层加热到全氟热塑塑料的熔点或以上，当层中使用氟弹性体时，优选将该层加热到氟弹性体的软化点或熔融加工范围或以上。另外，优选采用夹辊或压板或者其他已知的方法将各层压在一起。通常，延长时间、升高温度和/或压力可以提高层间粘合性。通过常规实验，可以优化任意两层的粘结条件。

另一个制备具有本发明的氟聚合物层结构特征的多层制品的方法包括通过模头共挤出两层或多层层形成制品。这种共挤出方法能用于制备片材、管材及容器等。

还有一个制备具有本发明的氟聚合物层结构特征的多层制品的方法包括通过模头挤出一层形成一定长度的管材。第二个挤出机提供直角模头在管材表面涂覆另一层熔融氟聚合物层。可以采用类似方法添加其他层。挤出操作后，通过浸渍在冷却浴中将多层制品冷却。可用该方法，采用本技术领域已知的各种形状的挤出模头可以形成本发明的多层片材其他形状的制品。

优选本发明制品的一层具有与另一层不同含量的 VF 或 VDF，反过来也一样。一些实例中，这类单体的含量之差至少约为 5 重量%，优选至少约为 10 重量%，20 重量%或者更大。当氟聚合物的 VF 或 VDF 含量较低（或无）时，其余的聚合物优选由 TFE 以及非氟化烯烃构成。在这种情况下，另一层的氟聚合物含量至少约为 5 至 20 重量%。

根据本发明制备的多层制品可以具有各种形状，包括片材、薄膜、容器、软管、管材等。制品在要求具有耐化学性和/或阻隔性能的应用中尤其有用。制品的具体应用的例子包括用作反射材料、油漆替代薄膜、减阻薄膜、燃料管道以及加油口软管、燃料箱、排气软管等。该制品还可以用于化学处理及加工应用，以及作为线材及电缆涂层。

本发明的目的及优点将进一步通过下列实施例说明，但这些实施例中提到的具体材料及其用量，以及其他条件及细节不应视为不适当地限制本发明。

实施例

材料

A, 42.0TFE, 20.0HFP 以及 38.0VDF(重量%)的共聚物, T_m 125°C

B, 60.0TFE, 18.0HFP 以及 22.0VDF(重量%)的共聚物, T_m 165°C

C, TFE, HFP 以及 乙烯的共聚物, 可以从 Dyneon LLC, Oakdale MN 以 Dyneon™HTE-1500 购买。

D, 91.0 重量%TFE 与 9.0 丙烯的共聚物

E, 73.0TFE, 11.5HFP, 11.5VDF 以及 4.0PPVE(重量%)的共聚物, T_m 165°C, MFI 4.8

F, VDF 的均聚物 Solef™ PVDF 1010, 从 Solvay, Paris, France 获得

G, TFE 及 乙烯的共聚物, 从 Daikin 以 ETFE-EP610 购买

H, 59.9TFE, 21.5HFP 以及 18.6VDF(重量%)的共聚物, T_m 185°C

测试方法

热层压

为了便于用 T-剥离测试法测试层间粘合性, 在热压前, 沿下面说明的两个薄膜之间的一条短边插入约 0.25 英寸(6.4mm)的厚度为 0.05mm 的聚酰亚胺薄膜(从 Kaneka High-Tech Materials, Inc., Pasadena TX 以 Apical 获得)。前面的样品中使用了有 PTFE 涂层的纤维片材, 但它粘结到本发明的薄膜上。一些例子中, 需要较小的力来使薄膜之间保持良好的表面接触。聚酰亚胺片材从每种材料上剥离, 并仅用来形成所得层压品的小突出部。之后将该小突出部插入测试设备的夹头中。

在 Wabash 液压压机的压板之间, 在压力下, 250-300°C下, 将双层片材加热 2-3 分钟, 使用约 30kPa 压力粘结各层, 接着立即转移到冷压机上。通过“冷压”冷却至室温后, 将所得样品进行 T-剥离测试。结果如表 1 所示。

剥离粘合性

根据 ASTM D1876(T-剥离测试)测试层间剥离强度。为了便于用 T-剥离测试法测试层间粘合性, 在压制前, 在薄膜之间沿层压样品的一条边插入约 2.54cm 的 0.05mm 厚的聚酰亚胺薄膜(从 Kaneka High-Tech Materials, Inc., Pasadena TX 以 Apical 获得)。聚酰亚胺片材从每种材料上剥离, 并仅用来形成所得层压品的小突出部。将小突出部插入测试设备的夹头中。将样品切割成 25.4mm 宽, 2 至 2.5 英寸(5 至 6.3cm)长的样条。

采用十字头速度为 4 英寸/分钟/(100mm/min)、安装有 Sintech 测试仪 20(从

MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN 获得)的 1125 型测试仪(从 Instron Corp., Canton MA 获得)作为测试设备。下表中所示剥离强度是至少两个样品的平均值。

实施例

表中所示材料的聚合物薄膜按照上述热层压部分的说明,采用表 1 中所示时间及温度条件进行层压。切割样品,按照剥离粘合性中的说明测试样品。

表 1. 粘结结果

实施例	温度 (°C)	时间 (分钟)	层 1	层 2	剥离强度 (lb/in)	剥离强度 (N/cm)
1	300	2	G	B	8.0	14.1
2	300	2	G	A	13.0	22.9
3	300	2	G	E	0.7	1.2
4	300	2	G	F	0.2	0.4
5	300	2	G	C	>25	>44.0
6	250	3	G	C	>20	>35.2
7	250	3	G	B	2.5	4.4
8	250	3	G	A	3.0	5.3
9	300	2	E	H	10.0	17.6
10	300	2	E	B	12.0	21.1
11	300	2	E	A	15.0	26.4
12	250	2	E	H	2.0	3.5
13	250	2	E	A	1.5	2.6
14	250	2	H	B	16.0	28.2
15	250	2	H	A	15.0	26.4
16	250	2	B	A	24.0	42.2
17	250	3	C	E	1.2	2.1
18	250	3	C	B	25.0	44.0
19	250	3	C	A	>25	>44.0
20	250	3	C	F	0.2	0.4
21	300	3	C	E	1.2	2.1
22	300	2	C	B	25.0	44.0
23	300	2	C	A	18.0	31.7
24	177	3	D	B	8.8	15.5

本领域的技术人员可以在不背离本发明的范围及原理的情况下,对本发明作出各种修改和变动,而且应当理解,本发明不限于上述说明的实例。这里参考引用的所有文献及专利的范围均与要参考引用的具体和单独指明的每一文献或专利的范围相同。